



(10) **DE 10 2010 002 425 B4** 2016.03.31

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 002 425.2**
(22) Anmeldetag: **26.02.2010**
(43) Offenlegungstag: **23.09.2010**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **31.03.2016**

(51) Int Cl.: **F01N 3/035** (2006.01)
B01D 46/42 (2006.01)
F01N 3/021 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:

0903262.4	26.02.2009	GB
0922612.7	24.12.2009	GB

(62) Teilung in:

10 2010 064 552.4

(73) Patentinhaber:

**Johnson Matthey Public Limited Company,
London, GB**

(74) Vertreter:

**Dr. Schön, Neymeyr & Partner mbB, 80336
München, DE**

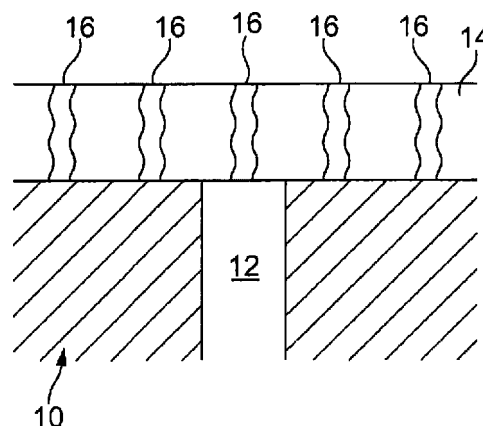
(72) Erfinder:

**Arnold, Louise Clare, Hertfordshire, GB; Brisley,
Robert James, Cambridgeshire, GB; Greenwell,
David Robert, Cambridgeshire, GB; Morgan,
Christopher Gough, Hertfordshire, GB**

(56) Ermittelter Stand der Technik:
siehe Folgeseiten

(54) Bezeichnung: **Filter**

(57) Hauptanspruch: Filter zum Filtern von Schwebstoffen (PM) aus von einem Motor mit Funkenzündung ausgestoßtem Abgas, wobei das Filter ein poröses Substrat mit Einlassoberflächen und Auslassoberflächen umfasst, wobei die Einlassoberflächen durch eine poröse Struktur von den Auslassoberflächen getrennt sind, die Poren mit einer ersten durchschnittlichen Porengröße enthält, wobei das poröse Substrat mit einer katalytischen Oberflächengrundierung auf den Einlassoberflächen und den Auslassoberflächen, umfassend eine Vielzahl von Feststoffen, beschichtet ist, wobei die katalytische Grundierungslage im Wesentlichen die Oberflächenporen der porösen Struktur bedeckt, wobei die poröse Struktur des grundierten porösen Substrats Poren mit einer zweiten durchschnittlichen Porengröße enthält, wobei die Poren des grundierungsbeschichteten porösen Substrats teilweise durch Abstände zwischen den Partikeln (Zwischenpartikelporen) in der Grundierung definiert sind, wobei die zweite durchschnittliche Porengröße geringer ist als die erste durchschnittliche Porengröße, wobei die zweite durchschnittliche Porengröße (die durchschnittliche Zwischenpartikelgröße) der porösen Grundierung von 5,0 nm bis 5,0 µm beträgt, wobei 90% der anwesenden Partikel (D90) in der Grundierung einen Durchmesser in einem Bereich von 10 bis 40 µm aufweisen und wobei die katalytische Grundierung ein Dreiweg-Katalysator ist, der Platin und Rhodium; Palladium und Rhodium oder Platin, Palladium und Rhodium als aktive Komponenten, aufgetragen auf ein Oxid mit großer Oberfläche, sowie eine Sauerstoffspeicherkomponente umfasst.



(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	10 2004 040 548	A1
US	7 062 904	B1
US	2004 / 0 191 133	A1
US	2009 / 0 193 796	A1
EP	1 057 519	A1
EP	1 663 458	A1
EP	2 158 956	A1
WO	99/ 47 260	A1
WO	01/ 80 978	A1
WO	2003/ 011 437	A1
WO	2005/ 014 146	A1
WO	2006/ 040 842	A1
WO	2007/ 116 881	A1
WO	2008/ 132 452	A2
WO	2008/ 136 232	A1
WO	2009/ 043 390	A2
WO	2009/ 100 097	A2
JP	2007- 144 371	A

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Filter zur Anwendung bei der Behandlung von Schwebstoffen (PM) in Abgas, das von einem Verbrennungsprozess eines Motors mit Funkenzündung herrührt, bei dem es nicht möglich ist, PM aus dem Abgas durch die Anreicherung von PM (sogenannte „Kuchenfiltration“) oder durch eine Kombination von Tiefenfiltration und Kuchenfiltration zu entfernen. Der Verbrennungsprozess ist typischerweise einer eines Fahrzeugmotors. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Filter zur Anwendung bei der Behandlung von PM, das von einem Motor mit positiver Zündung, insbesondere einem stöchiometrisch betriebenen Motor mit positiver Zündung (Funkenzündung), jedoch auch von einem mager verbrennenden Motor mit positiver Zündung herrührt.

[0002] Motoren mit positiver Zündung verursachen eine Verbrennung einer Kohlenwasserstoff- und Luftmischung unter Anwendung einer Funkenzündung. Im Gegensatz dazu verursachen Motoren mit Kompressionszündung die Verbrennung eines Kohlenwasserstoffs durch Einspritzen des Kohlenwasserstoffs in Druckluft. Motoren mit positiver Zündung können mit Benzin, Benzin im Gemisch mit Oxygenaten, einschließlich Methanol und/oder Ethanol, flüssigem Petroleumgas oder Druckerddgas angetrieben werden.

[0003] Umgebungs-PM werden von den meisten Autoren in die nachfolgenden Kategorien basierend auf deren aerodynamischen Durchmessern eingeteilt (der aerodynamische Durchmesser wird als der Durchmesser einer Kugel mit 1 g/cm³ Dichte der gleichen Absetzgeschwindigkeit in Luft, wie der gemessene Partikel definiert):

- (i) PM-10 – Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von weniger als 10 µm;
- (ii) Feinstoffe mit Durchmessern unter 2,5 µm (PM-2,5);
- (iii) Ultrafeine Partikel mit Durchmessern unter 0,1 µm (oder 100 nm); und
- (iv) Nanopartikel, charakterisiert durch Durchmesser von weniger als 50 nm.

[0004] Seit Mitte der 1990er Jahre haben die Partikelgrößenverteilungen der von Verbrennungsmotoren ausgestoßenen Schwebstoffe aufgrund der möglichen negativen gesundheitlichen Auswirkungen der Feinstoffe und Ultrafeinstoffe zunehmend an Bedeutung gewonnen. Konzentrationen an PM-10 Partikeln in der Raumluft werden in den U.S.A. per Gesetz geregelt. Eine neue, zusätzliche Raumluft-Qualitätsnorm für PM-2.5 wurde in den U.S.A. 1997 als Ergebnis von Gesundheitsstudien eingeführt, die auf eine starke Korrelation zwischen der menschlichen Mortalitätsrate und der Konzentration der Feinstoffe unter 2.5 µm hindeuteten.

[0005] Das Augenmerk richtet sich derzeit auf Nanopartikel, die durch Diesel- und Benzinmotoren erzeugt werden, weil diese nach dem Verständnis tiefer in die menschlichen Lungen eintreten, als Partikel größerer Größe und folglich angenommen wird, dass sie gesundheitsschädlicher sind als größere Partikel, wie durch die Erkenntnisse der Studien auf Partikel in einem Bereich von 2,5–10,0 µm extrapoliert wird.

[0006] Die Größenverteilungen von Dieselpartikeln weisen einen gut etablierten bimodalen Charakter auf, der mit der Partikelkernbildung und den Agglomerationsmechanismen übereinstimmt, wobei die korrespondierenden Partikelarten jeweils als Kernmodus und als Akkumulationsmodus bezeichnet werden (siehe **Fig. 1**). Wie aus **Fig. 1** ersichtlich, besteht Diesel-PM im Kernmodus aus zahlreichen kleinen Partikeln, die sehr wenig Masse beinhalten. Nahezu alle Dieselpartikel weisen Größen von wesentlich weniger als 1 µm auf, d. h. sie umfassen eine Mischung aus feinen, d. h. sie fallen unter U.S.-Gesetz von 1997, ultrafeinen und Nanopartikeln.

[0007] Partikel des Kernmodus sollen größtenteils aus flüchtigen Kondensaten (Kohlenwasserstoffe, Schwefelsäure, Salpetersäure, etc) bestehen und enthalten nur wenig Festmaterial, wie z. B. Asche und Kohlenstoff. Partikel des Akkumulationsmodus sollen Feststoffe umfassen (Kohlenstoff, Metallasche, etc.), die mit Kondensaten und absorbiertem Material (schwere Kohlenwasserstoffe, Schwefelarten, Stickoxidderivate, etc.) vermischt sind. Partikel des Grobmodus werden vermutlich nicht im Dieselvebrennungsprozess erzeugt und können durch Mechanismen gebildet werden, wie z. B. der Abscheidung und anschließende erneute Mitführung von Partikelmaterial von den Wänden eines Motorzylinders, Auspuffsystems oder des Partikel-Proben-systems. Die Beziehung zwischen diesen Modi wird in **Fig. 1** aufgezeigt.

[0008] Die Zusammensetzung der kernbildenden Partikel kann sich mit den Motorbetriebsbedingungen, Umweltbedingungen (insbesondere der Temperatur und Feuchtigkeit), den Verdünnungs- und Proben-systembedingungen verändern. Laborarbeit und Theorie haben gezeigt, dass der größte Teil an Kernmodusbildung und Wachstum im niedrigen Bereich des Verdünnungsverhältnisses erfolgt. In diesem Bereich führt die Benzin-zu-Partikelumwandlung von flüchtigen Partikelvorläufern, wie z. B. schweren Kohlenwasserstoffen und Schwefelsäure, gleichzeitig zur Kernbildung und zum Wachstum des Kernmodus und der Adsorption an den bestehenden Partikeln im Akkumulationsmodus. Labortests (siehe z. B. SAE 980525 und SAE 2001-01-0201) haben

gezeigt, dass die Kernmodusbildung mit abnehmender Luftverdünnungstemperatur stark zunimmt, es bestehen jedoch widersprüchliche Belege darüber, ob die Feuchtigkeit dabei eine Rolle spielt.

[0009] Im Allgemeinen begünstigen eine niedrige Temperatur, niedrige Verdünnungsverhältnisse, eine hohe Feuchtigkeit und lange Verweilzeiten die Bildung und das Wachstum von Nanopartikeln. Studien haben gezeigt, dass Nanopartikel hauptsächlich aus flüchtigem Material, wie z. B. schweren Kohlenwasserstoffen und Schwefelsäure bestehen, wobei ein Beleg eines Feststoffanteils nur bei sehr hohen Lasten besteht.

[0010] Im Gegensatz dazu weisen Größenverteilungen von Benzinpartikeln außerhalb des Motors im Dauerbetrieb eine unimodale Verteilung mit einer Spitze von etwa 60–80 nm (siehe z. B. **Fig. 4** in SAE 1999-01-3530) auf. Im Vergleich zur Dieselgrößenverteilung sind Benzin-PM vorwiegend ultrafein mit einer nur vernachlässigbaren Akkumulation und einem Grobmodus.

[0011] Die Partikelansammlung dieser Dieselpartikel in einem Dieselpartikelfilter basiert auf dem Prinzip des Abtrennens der aus dem Benzin entstandenen Partikel aus der Gasphase unter Anwendung einer porösen Barriere. Dieselfilter können als Tiefenfilter und/oder oberflächenartige Filter definiert werden. Bei den Tiefenfiltern ist die durchschnittliche Porengröße der Filtermedien größer als der durchschnittliche Durchmesser der angesammelten Partikel. Die Partikel werden durch eine Kombination aus Tiefenfiltrationsmechanismen, einschließlich diffusionaler Ablagerung (Brownsche Bewegung), träge Ablagerung (Auftreffen) sowie Stromlinien-Abfangen (Brownsche Bewegung oder Trägheit), auf den Medien abgeschieden.

[0012] Bei oberflächenartigen Filtern ist der Porendurchmesser der Filtermedien geringer als der Durchmesser der PM, sodass PM durch Sieben abgetrennt werden. Das Trennen wird durch eine Anreicherung der angesammelten Diesel-PM selbst durchgeführt, wobei diese Anreicherung häufig als „Filtrationskuchen“ und das Verfahren als „Kuchenfiltration“ bezeichnet wird.

[0013] Es versteht sich, dass Dieselpartikelfilter, wie z. B. keramische Wall-flow Monolithe, durch eine Kombination aus Tiefen- und Oberflächenfiltration arbeiten können: ein Filtrationskuchen entwickelt sich bei höheren Rußlasten, wenn die Tiefenfiltrationskapazität gesättigt ist und die Partikellage beginnt, die Filtrationsoberfläche zu bedecken. Die Tiefenfiltration ist durch eine etwas niedrigere Filtrationswirksamkeit und einen niedrigeren Druckabfall als die Kuchenfiltration gekennzeichnet.

[0014] WO 2003/011 437 A1 offenbart einen Benzinmotor mit einem Abgassystem, umfassend Mittel zum Einfangen von PM aus dem Abgas sowie einen Katalysator zum Katalysieren der Oxidation der PM durch Kohlendioxid und/oder Wasser im Abgas, wobei der Katalysator ein geträgertes Alkalimetall umfasst. Das Mittel zum Einfangen von PM ist zum Einfangen von PM mit einem Partikelbereich von 10–100 nm geeignet und kann ein Wall-flow Filter aus einem Keramikmaterial von geeigneter Porengröße, wie z. B. Cordierit, das mit dem Katalysator beschichtet ist, ein den Katalysator tragender Metalloxidschaum, ein Maschendraht, ein für Dieselanwendungen entwickelter Diesel-Wall-flow Filter, ein Elektrophoresefänger oder ein Thermophoresefänger sein (siehe z. B. GB 2350804 A).

[0015] WO 2008/136232 A1 offenbart ein Wabenfilter mit einer Zellwand, die aus einem porösen Zellwandgrundmaterial besteht, und einer nur an dessen Einströmungsseite oder an dessen Einströmungs- und Ausströmungsseiten bereitgestellten Oberflächenlage, das unter Erfüllung der nachfolgenden Bedingungen (1) bis (5) als ein Dieselpartikelfilter verwendet wird: (1) der Porenhöchst Durchmesser der Oberflächenlage ist identisch mit oder geringer als der durchschnittliche Porendurchmesser des Zellwandgrundmaterials und die Porosität der Oberflächenlage ist höher als die des Zellwandgrundmaterials; (2) in Bezug auf die Oberflächenlage beträgt der Porenhöchst Durchmesser von 0,3 bis weniger als 20 µm und die Porosität beträgt von 60 bis weniger als 95% (gemessen nach dem Quecksilber-Penetrationsverfahren); (3) die Dicke (L1) der Oberflächenlage beträgt von 0,5 bis weniger als 30% der Dicke (L2) der Zellwand; (4) die Masse der Oberflächenlage pro Filtrationsfläche beträgt von 0,01 bis weniger als 6 mg/cm²; und (5) in Bezug auf das Zellwandgrundmaterial beträgt der durchschnittliche Porendurchmesser von 10 bis weniger als 60 µm und die Porosität beträgt von 40 bis weniger als 65%. Siehe ebenfalls SAE Dokument Nr. 2009-01-0292.

[0016] Zu weiteren gemäß dem Stand der Technik empfohlenen Methoden zum Trennen von Benzin-PM aus der Gasphase zählt die Vortex-Rückgewinnung.

[0017] Die Emissions-Gesetzgebung in Europa verlangt ab dem 1. September 2014 (Euro 6) die Kontrolle der Anzahl der aus Diesel- und Benzinkraftfahrzeugen (positive Zündung) ausgestoßen Partikel. Für EU Benzinleichtnutzfahrzeuge liegen die zulässigen Grenzen bei: 1000 mg/km Kohlenmonoxid; 60 mg/km Stickoxi-

de (NO_x); 100 mg/km Gesamtkohlenwasserstoffe (von denen ≤ 68 mg/km Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe) ; und 4,5 mg/km Schwebstoffe (PM) nur bei Motoren mit Direkteinspritzung). Obwohl die Ämter bisher noch keinen Standard für die PM-Anzahl bei Euro 6 festgelegt haben, gilt es als selbstverständlich, dass dieser auf $6,0 \times 10^{11}$ pro km festgelegt wird. Die vorliegende Beschreibung basiert auf der Annahme, dass diese Zahl zu gegebener Zeit übernommen wird.

[0018] In den Vereinigten Staaten sind bisher keinerlei ähnlichen Emissionsnormen festgelegt worden. Der State of California Air Resources Board (CARB) gab jedoch kürzlich ein Dokument mit dem Titel "Vorläufiges Diskussionsdokument – Änderungen zu den Bestimmungen Kaliforniens von schadstoffarmen Kraftfahrzeugen [LEV] für Kriteriensadstoffe – LEV III" heraus (Freigabetermin 8. Februar 2010), in welchem eine neue PM-Norm von zwischen 1,25–2,50 mg PM/km (2 und 4 mg PM/Meile) (derzeit 6,25 mg PM/km (10 mg PM/Meile)) vorgeschlagen wird, wobei das Dokument wie folgt kommentiert: „Die Mitarbeiter haben Beiträge von einer Reihe von Herstellern erhalten, die darauf hinweisen, dass eine Norm von 1,88 mg PM/km (3 mg PM/Meile) für Benzinmotoren mit Direkteinspritzung ohne den Bedarf der Verwendung eines Partikelfilters erfüllt werden kann.“ Zusätzlich führt das Dokument aus, dass aufgrund der Korrelation zwischen den Emissionen der PM-Masse und PM-Anzahl folgendes gilt: Obwohl zurzeit keine zwangsläufige Norm über die Anzahl erwogen wird, wird eine freiwillige Norm über die PM-Anzahl von etwa 6,2511 Partikel/km (10^{12} Partikel/Meile) in Erwägung gezogen (die evtl. anstelle der PM-Massenorm von Herstellern gewählt wird).“ Da jedoch weder die PM-Norm noch die PM-Anzahl-Norm bisher vom CARB festgelegt worden ist, ist es noch zu früh zu erkennen, ob für den Kraftfahrzeugmarkt in Kalifornien oder in den Vereinigten Staaten generell eine Partikelfiltration notwendig sein wird. Trotzdem ist es möglich, dass bestimmte Fahrzeughersteller Filter wählen werden, um eine Sicherheitsgrenze bei ausgewählten Entwurfoptionen von Motoren mit positiver Zündung bereitzustellen, um denjenigen Normen gerecht zu werden, die letztendlich festgelegt werden.

[0019] Die neue Euro 6 Emissionsnorm stellt eine Reihe von herausfordernden Entwurfsproblemen zur Erfüllung der Benzinemissionsnormen dar. Insbesondere wie ein Filter oder ein Abgassystem einschließlich einem Filter zur Reduktion der Anzahl an PM in Benzinemissionen (positive Zündung) entworfen und gleichzeitig die Emissionsnormen für Nicht-PM-Schadstoffe, wie z. B. ein oder mehrere der Oxide von Stickstoff (NO_x), Kohlenmonoxid (CO) sowie unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC) erfüllt werden sollen, und zwar alle mit einem akzeptablen Gegendruck, z. B. wie durch den maximalen Einschaltzyklus-Gegendruck beim EU-Fahrzyklus gemessen.

[0020] Es ist vorgesehen, dass das Minimum der Partikelreduktion für einen Dreiwege-Katalysator-Partikelfilter, der die Euro 6 PM-Anzahlnorm relativ zu einem äquivalenten Durchflussskatalysator erfüllt, $\geq 50\%$ ist. Während eine gewisse Erhöhung des Gegendrucks für einen Dreiwege-Katalysator-Wall-flow Filter relativ zu einem äquivalenten Durchflussskatalysator unumgänglich ist, sollte weiterhin unserer Erfahrung nach der Höchstgegendruck über den MVEG-B-Fahrzyklus hinweg (durchschnittlich über drei Tests ausgehend von „frisch“) für die Mehrzahl an Personenkraftwagen auf < 20.000 Pa (200 mbar), wie z. B. < 18.000 Pa (180 mbar), < 15.000 Pa (150 mbar) und bevorzugt auf < 12.000 Pa (120 mbar), d. h. < 10.000 Pa (100 mbar) beschränkt werden.

[0021] Durch Motoren mit positiver Zündung erzeugte PM weisen einen wesentlich höheren Anteil an ultrafeinem Material mit einer vernachlässigbaren Akkumulations- und Grobmodus auf im Vergleich zu denen, die mit Dieselmotoren (Kompressionszündung) generiert werden, und dies stellt wiederum Herausforderungen zum Entfernen derselben aus Abgas von Motoren mit positiver Zündung dar, um dessen Emission in die Atmosphäre zu verhindern. Insbesondere da eine Mehrzahl an von Motoren mit positiver Zündung stammenden PM im Vergleich zur Größenverteilung für Diesel-PM relativ klein ist, ist es praktisch nicht möglich, ein Filtersubstrat einzusetzen, das eine oberflächenartige Kuchenfiltration von PM aus Motoren mit positiver Zündung fördert, weil die relativ geringe durchschnittliche Porengröße des dafür erforderlichen Filtersubstrats einen unmöglich hohen Gegendruck im System erzeugen würde.

[0022] Weiterhin ist es im Allgemeinen nicht möglich, einen herkömmlichen Wall-flow Filter, der zum Einfangen von Diesel-PM ausgestaltet ist, zum Fördern einer oberflächenartigen Filtration von PM aus einem Motor mit positiver Zündung einzusetzen, um maßgeblichen Emissionsnormen gerecht zu werden, weil im Allgemeinen weniger PM im Abgas eines Motors mit positiver Zündung vorhanden ist, sodass die Bildung eines Rußkuchens weniger wahrscheinlich ist; und weil die Abgastemperaturen von Motoren mit positiver Zündung im Allgemeinen höher liegen, was zu einer rascheren Entfernung von PM durch Oxidation führen kann, wodurch eine erhöhte PM-Entfernung durch Kuchenfiltration verhindert wird. Die Tiefenfiltration von PM aus Motoren mit positiver Zündung in einem herkömmlichen Diesel-Wall-flow Filter ist ebenfalls schwierig, weil die PM erheblich kleiner als die Porengröße des Filtermediums sind. Deshalb weist ein unbeschichteter, herkömmlicher Diesel-Wall-

flow Filter eine niedrigere Filtrationswirkung während dem normalen Betrieb beim Einsatz in einem Motor mit positiver Zündung auf als bei einem Motor mit Kompressionszündung.

[0023] Eine weitere Schwierigkeit ist das Kombinieren der Filtrationswirksamkeit mit einer Grundierungsbelastung, z. B. mit einem Katalysator zur Erfüllung von Emissionsnormen für Nicht-PM-Schadstoffe bei akzeptablen Gegendrücken. Diesel-Wall-flow Partikelfilter in derzeit marktüblichen Fahrzeugen weisen eine durchschnittliche Porengröße von etwa 13 μm auf. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass das Grundieren eines Filters dieser Art bei einer ausreichenden Katalysatorbelastung, wie in US 2006/0133969 A1 beschrieben, zum Erreichen der erforderlichen Benzinemissionsnormen (positive Zündung) einen unzulässigen Gegendruck erzeugen kann.

[0024] Um einen Filtergegendruck zu reduzieren, ist es möglich, die Länge des Substrats zu verkürzen. Es besteht jedoch ein begrenztes Niveau, unterhalb dessen sich der Gegendruck erhöht, wenn die Filterlänge reduziert wird. Geeignete Filterlängen für Filter gemäß der vorliegenden Erfindung besitzen eine Länge von 5,08–30,48 cm (2–12 Zoll), bevorzugt 7,62–15,24 cm (3–6 Zoll). Querschnitte können kreisförmig sein und während unserer Entwicklungsarbeit haben wir Filter mit Durchmessern von 11,84 cm (4,66 Zoll) und 14,38 cm (5,66 Zoll) verwendet. Der Querschnitt kann jedoch ebenfalls durch den verfügbaren Raum in dem Fahrzeug bestimmt sein, in den das Filter passen muss. Für Filter, die sich in der sogenannten direktgekoppelten Position befinden, z. B. innerhalb von 50 cm vom Abgaskrümmern des Motors, wo der verfügbare Raum gedrängt ist, können somit elliptische oder ovale Filterquerschnitte in Erwägung gezogen werden. Wie erwartet, erhöht sich der Gegendruck ebenfalls bei der Beaufschlagung bzw. Belastung mit Grundierung und Ruß.

[0025] In letzter Zeit sind eine Reihe von Bemühungen unternommen worden, Dreibege-Katalysatoren mit Filtern zum Zweck der Erfüllung der Euro 6 Emissionsnormen zu kombinieren.

[0026] Die DE 10 2004 040 548 A1 lehrt, dass sich durch die Beschichtung eines Wandflussfilters mit einer katalytisch aktiven Beschichtung im allgemeinen der Abgasgegendruck des Filters erhöht. Die Erhöhung des Abgasgegendruckes ist besonders ausgeprägt, wenn zur Beschichtung eine Suspension feinteiliger Katalysatormaterialien verwendet wird. Die Erhöhung des Abgasgegendruckes kann auf ein erträgliches Maß beschränkt werden, wenn die Suspension vor der Beschichtung so fein vermahlen wird, dass nahezu die gesamte Masse der Katalysatormaterialien in die Poren des Filters eingebracht und auf den inneren Oberflächen der Poren abgelagert wird. Dies ist dann der Fall, wenn der d90-Durchmesser der Partikel in der Suspension durch Mahlen auf einen Wert unter 5 μm vermindert wird.

[0027] Die US 2004/0191133 A1 lehrt ein einen Katalysator tragendes Filter, das eine Wabenstruktur, die eine Vielzahl von durch Trennwände getrennten Zellen umfasst, und einen Oxidationskatalysator zur Förderung der Oxidation der in einem Abgas enthaltenen Partikel umfasst.

[0028] Die US 7 062 904 B1 offenbart ein Partikelfilter mit Eignung bei der Behandlung von Abgas aus einem Dieselfahrzeug.

[0029] Die WO 2005/014 146 A1 offenbart eine Katalysatoranordnung zur Reinigung von Abgasen aus unter mageren Bedingungen arbeitenden Verbrennungsmotoren.

[0030] Die JP 2007-144371 A offenbart einen Abgas reinigenden Katalysator, bei dem auf einem Wandstromfiltersubstrat eine Katalysatorschicht auf der Oberfläche der Einlasszellen ausgebildet ist.

[0031] Die WO 2009/100 097 A1, die einen Stand der Technik gemäß §3(2) PatG darstellt, offenbart einen auf einem Partikelfilter angeordneten Dreibege-Katalysator.

[0032] US 2009/0193796 A1 offenbart einen Dreibege-Umwandlungskatalysator, der auf einen Partikelfänger aufgetragen ist. Die Beispiele offenbaren z. B. ein Rußfilter mit einem Katalysatormaterial, das unter Anwendung von zwei Schichten hergestellt wird: eine Einlassbeschichtung und eine Auslassbeschichtung. Die durchschnittliche Porengröße des eingesetzten Rußfiltersubstrats wird nicht erwähnt. Die Einlassbeschichtung enthält Aluminiumoxid, eine Sauerstoffspeicherungskomponente (OSC) sowie Rhodium, alle mit einer Gesamtbeaufschlagung von 10,37 mg/cm^3 (0,17 g in^{-3}); die Auslassbeschichtung enthält Aluminiumoxid, eine OSC sowie Palladium, alle mit einer Gesamtbeaufschlagung von 25,63 mg/cm^3 (0,42 g in^{-3}). Wir glauben jedoch, dass eine Grundierungsbelastung mit dem Dreibege-Katalysator von < 30,51 mg/cm^3 (0,5 g in^{-3}) allein eine unzureichende Dreibege-Aktivität zur Erfüllung der geforderten Emissionsnormen bereitstellt, d. h. das bean-

spruchte Filter scheint zum Einsatz in einem System zur Anordnung an einer dem Dreiwege-Katalysator, der einen Durchfluss-Substratmonolith umfasst, nachgeschalteten Position ausgestaltet zu sein.

[0033] WO 2009/043390 A2 offenbart ein katalytisch aktives Partikelfilter, umfassend ein Filterelement und eine aus zwei Lagen bestehende katalytisch aktive Beschichtung. Die erste Lage steht in Kontakt mit dem einfließenden Abgas, während die zweite Lage in Kontakt mit dem herausfließenden Abgas steht. Beide Lagen enthalten Aluminiumoxid. Die erste Lage enthält Palladium, die zweite Lage enthält zusätzlich zu Rhodium ein Sauerstoff speicherndes, gemischtes Cer-/Zirkoniumoxid. In den Beispielen wird ein Wall-flow Filtersubstrat von nicht genannter durchschnittlicher Porengröße mit einer ersten Lage bei einer Beaufschlagung von ungefähr 31 g/l und einer zweiten Lage bei einer Beaufschlagung von ungefähr 30 g/l beschichtet. Das heißt, dass der Grundierungsaufschlag weniger als $61,02 \text{ mg/cm}^3$ ($1,00 \text{ g in}^{-3}$) beträgt. Bei der Mehrzahl von Fahrzeuganwendungen ist es unwahrscheinlich, dass dieses beschichtete Filter allein die geforderte Emissionsnormen erfüllen kann.

[0034] Wir haben nun überraschenderweise festgestellt, dass es möglich ist, ein relativ poröses Partikelfilter – wie z. B. ein für Dieselanwendungen angepasstes Partikelfilter – derart anzupassen, dass dieses zum Einfangen von z. B. ultrafeinen PM eines Motors mit positiver Zündung bei einem akzeptablen Druckabfall und Gegendruck eingesetzt werden kann. Insbesondere haben unsere Erfinder festgestellt, dass eine Grundierung, die den Zugang von PM einer porösen Struktur eines Filtersubstrats behindert, eine Oberflächenfiltration vorteilhaft im Wesentlichen zu Lasten der Tiefenfiltration in einem Ausmaß derart fördern kann, dass eine Kuchenfiltration von einem Motor mit positiver Zündung stammenden PM gefördert oder verbessert wird.

[0035] Anfängliche Anzeichen deuten darauf hin, dass PM eines Motors mit positiver Zündung in Sauerstoff bei niedrigeren Temperaturen als Diesel-PM verbrennen. Die Untersuchungen laufen zwar noch, die Erfindung setzt diese Beobachtungen jedoch ein, indem Mittel zum Einfangen von PM von Motoren mit positiver Zündung zur Verbrennung in Sauerstoff bereitgestellt werden.

[0036] Gemäß einem Aspekt stellt die Erfindung ein Filter zum Filtern von Schwebstoffen (PM) aus dem von einem Motor mit positiver Zündung ausgestoßenen Abgas bereit, wie z. B. einem Motor mit positiver Fahrzeugzündung, wie beispielsweise einem als stöchiometrisch betriebenen Motor mit positiver Zündung oder einem mager verbrennenden Motor mit einer positiven Zündung, wobei das Filter ein poröses Substrat mit Einlassoberflächen und Auslassoberflächen umfasst, wobei die Einlassoberflächen durch eine poröse Struktur von den Auslassoberflächen getrennt sind, die Poren mit einer ersten durchschnittlichen Porengröße enthält, wobei das poröse Substrat mit einer katalytischen Oberflächengrundierung auf den Einlassoberflächen und den Auslassoberflächen, umfassend eine Vielzahl von Feststoffen, beschichtet ist, wobei die katalytische Grundierungslage im Wesentlichen die Oberflächenporen der porösen Struktur bedeckt, wobei die poröse Struktur des grundierten porösen Substrats Poren mit einer zweiten durchschnittlichen Porengröße enthält, wobei die Poren des grundierungsbeschichteten porösen Substrats teilweise durch Abstände zwischen den Partikeln (Zwischenpartikelporen) in der Grundierung definiert sind, wobei die zweite durchschnittliche Porengröße geringer ist als die erste durchschnittliche Porengröße, wobei die zweite durchschnittliche Porengröße (die durchschnittliche Zwischenpartikelgröße) der porösen Grundierung von 5,0 nm bis 5,0 μm beträgt, wobei 90% der anwesenden Partikel (D90) in der Grundierung einen Durchmesser in einem Bereich von 10 bis 40 μm aufweisen und wobei die katalytische Grundierung ein Dreiwege-Katalysator ist, der Platin und Rhodium; Palladium und Rhodium oder Platin, Palladium und Rhodium als aktive Komponenten, aufgetragen auf ein Oxid mit großer Oberfläche, sowie eine Sauerstoffspeicherkomponente umfasst.

[0037] Anfängliche Anzeichen deuten darauf hin, dass die vorliegende Erfindung in der Lage ist, Partikelzahlmissionen von Motoren mit positiver Zündung um > 30%, z. B. > 50%, z. B. > 80% oder sogar um > 90% bei einem akzeptablen Gegendruck zu reduzieren.

[0038] Die durchschnittliche Porengröße kann mittels Quecksilber-Pososimetrie bestimmt werden.

[0039] Es ist selbstverständlich, dass der Vorteil der Erfindung im Wesentlichen von der Porosität des Substrats unabhängig ist. Porosität ist ein Maß des Prozentanteils von Hohlraum in einem porösen Substrat und steht in Zusammenhang mit dem Gegendruck in einem Abgassystem: im Allgemeinen gilt je geringer die Porosität, desto höher ist der Gegendruck. Die Porosität von Filtern zur Anwendung in der vorliegenden Erfindung liegt jedoch typischerweise bei > 40% oder > 50% und es können Porositäten von 45–75%, z. B. 50–65% oder 55–60% vorteilhafterweise eingesetzt werden. Die durchschnittliche Porengröße von grundiertem, porösem Substrat ist für die Filtration wichtig. Es ist daher möglich, dass ein poröses Substrat mit relativ hoher Porosität ein schlechtes Filter ist, weil die durchschnittliche Porengröße auch relativ hoch ist.

[0040] Beim porösen Substrat kann es sich um ein Metall, wie z. B. ein gesintertes Metall, oder eine Keramik, wie z. B. Siliziumcarbid, Cordierit, Aluminiumnitrid, Siliziumnitrid, Aluminiumtitanat, Aluminiumoxid, Cordierit, Mullit, z. B. nadelförmiges Mullit (siehe z. B. WO 01/16050 A1), Pollucit, ein Thermit, wie z. B. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ oder $\text{B}_4\text{C}/\text{Fe}$, oder um Verbundstoffe handeln, die Segmente von beliebigen zwei oder mehr davon umfassen. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Filter ein Wall-flow Filter, umfassend ein keramisches, poröses Filtersubstrat mit einer Vielzahl von Einlasskanälen und einer Vielzahl von Auslasskanälen, wobei jeder Einlasskanal und jeder Auslasskanal zum Teil durch eine keramische Wand einer porösen Struktur definiert ist, wobei jeder Einlasskanal durch eine keramische Wand einer porösen Struktur von einem Auslasskanal getrennt ist. Diese Filteranordnung ist ebenfalls in SAE 810114 offenbart. Alternativ kann es sich beim Filter um einen Schaum oder ein sogenanntes Teilfilter handeln, wie die in EP 1057519 A1 oder WO 01/080978 A1 offenbaren.

[0041] Die Gründe für das Beschichten eines Wall-flow Filters für eine Dieselanwendung sind typischerweise verschieden von denen der vorliegenden Erfindung. Bei Dieselanwendungen wird eine Grundierung angewendet, um katalytische Komponenten in das Filtersubstrat einzuführen, z. B. Katalysatoren zum Oxidieren von NO zu NO_2 , dabei besteht jedoch eine wesentliche Aufgabe darin, Probleme mit dem Gegendruck während der Akkumulation von Ruß zu verhindern. Dementsprechend wird zwischen der erwünschten katalytischen Aktivität und dem akzeptablen Gegendruck ein Ausgleich geschaffen. Im Gegensatz dazu besteht ein Hauptfaktor bei der Grundierung eines porösen Substrats zur Anwendung gemäß der vorliegenden Erfindung darin, sowohl eine erwünschte Filtrationswirkung als auch eine katalytische Aktivität zu erreichen.

[0042] In einer Ausführungsform beträgt die erste durchschnittliche Porengröße, z. B. von Oberflächenporen der porösen Struktur des porösen Filtersubstrats von 8 bis 45 μm , beispielsweise von 8 bis 25 μm , 10 bis 20 μm oder 10 bis 15 μm . In bestimmten Ausführungsformen beträgt die erste durchschnittliche Porengröße $> 18 \mu\text{m}$, wie z. B. 15 bis 45 μm , 20 bis 45 μm , z. B. 20 bis 30 μm oder 25 bis 45 μm .

[0043] In Ausführungsformen weist das Filter eine Grundierungsbeladung von $> 15,26 \text{ mg/cm}^3$ ($0,25 \text{ g in}^{-3}$), wie z. B. $> 30,51 \text{ mg/cm}^3$ ($0,5 \text{ g in}^{-3}$) oder $\geq 48,82 \text{ mg/cm}^3$ ($0,80 \text{ g in}^{-3}$), z. B. 48,82 bis 183,07 mg/cm^3 ($0,80$ bis $3,00 \text{ g in}^{-3}$) auf. In bevorzugten Ausführungsformen beträgt der Grundierungsbeladung $> 61,1 \text{ mg/cm}^3$ ($1,00 \text{ g in}^{-3}$), z. B. $\geq 73,23 \text{ mg/cm}^3$ ($1,2 \text{ g in}^{-3}$), $> 91,54 \text{ mg/cm}^3$ ($1,5 \text{ g in}^{-3}$), $> 97,64 \text{ mg/cm}^3$ ($1,6 \text{ g in}^{-3}$) oder $> 122,05 \text{ mg/cm}^3$ ($2,00 \text{ g in}^{-3}$), oder z. B. 97,64 bis 146,46 mg/cm^3 ($1,6$ bis $2,4 \text{ g in}^{-3}$). Bei bestimmten Kombinationen aus durchschnittlicher Filterporengröße und Grundierungsbeladung kombiniert das Filter ein erwünschtes Niveau an Partikelfiltration und katalytischer Aktivität bei akzeptablem Gegendruck.

[0044] Erfindungsgemäß umfasst das Filter eine Oberflächengrundierung, wobei eine Grundierungslage im Wesentlichen die Oberflächenporen der porösen Struktur bedeckt und die Poren des grundierungsbeschichteten porösen Substrats teilweise durch Abstände zwischen den Partikeln (Zwischenpartikelporen) in der Grundierung definiert sind. Das heißt, dass im Wesentlichen keine Grundierung in die poröse Struktur des porösen Substrats eintritt. Zu den Verfahren zur Herstellung von oberflächenbeschichteten porösen Filtersubstraten zählen das Einführen eines Polymers, z. B. Polyvinylalkohol (PVA), in die poröse Struktur, das Applizieren einer Grundierung auf das poröse Filtersubstrat, einschließlich dem Polymer, und das Trocknen, anschließend das Kalzinieren des beschichteten Substrats, um das Polymer auszubrennen. Eine schematische Darstellung der ersten Ausführungsform wird in **Fig. 2A** gezeigt.

[0045] Zu den Verfahren zum Beschichten von porösen Filtersubstraten, die dem Fachmann auf dem Gebiet bekannt sind, zählen ohne Einschränkung das in WO 99/47260 A1 erörterte Verfahren, z. B. ein Verfahren der Beschichtung eines monolithischen Trägers, umfassend die Schritte des (a) Anordnens eines Eingrenzungsmittels auf der Oberseite eines Trägers, (b) Dosierens einer vorbestimmten Menge einer flüssigen Komponente in das genannte Eingrenzungsmittel, entweder in der Reihenfolge von (a), dann (b) oder von (b), dann (a), sowie (c) Hineinziehens – unter Anlegen von Druck oder Vakuum – der genannten flüssigen Komponente in wenigstens einen Teil des Trägers und Haltens der im Wesentlichen gesamten der genannten Menge innerhalb des Trägers. Solche Verfahrensschritte können von einem weiteren Ende des monolithischen Trägers aus, gefolgt von einem Trocknen der ersten Beschichtung, wahlweise mit Brennen/Kalzinieren, wiederholt werden.

[0046] Erfindungsgemäß beträgt eine durchschnittliche Zwischenpartikel-Porengröße der porösen Grundierung 5,0 nm bis 5,0 μm , wie z. B. 0,1–1,0 μm .

[0047] Die D90 der festen Grundierungspartikel in dieser Oberflächenbeschichtungs-Ausführungsform ist größer als die durchschnittliche Porengröße des porösen Filtersubstrats sein und liegt in einem Bereich von 10 bis 40 μm , wie z. B. 15 bis 30 μm oder 12 bis 25 μm . „D90“, wie hier verwendet, definiert die Partikelgrößenverteilung.

lung in einer Grundierung, wobei 90% der anwesenden Partikel einen Durchmesser innerhalb des festgelegten Bereichs aufweisen. Es versteht sich, dass je weiter der Bereich der Partikelgrößen in der Grundierung ist, desto eher wird diese Grundierung in die poröse Struktur des porösen Substrats eintreten. Der Begriff „es tritt im Wesentlichen keine Grundierung in die poröse Struktur des Substrats ein“ sollte deshalb dementsprechend ausgelegt werden.

[0048] Erfindungsgemäß wird die Grundierung auf Einlass- und Auslassoberflächen aufgetragen. Wir glauben, dass die Oberflächenbeschichtung um eine Porenöffnung herum an den Einlass- und Auslassöffnungen, wodurch z. B. die Oberflächenporengröße eines unbeschichteten Filtersubstrats verengt wird, die Interaktion der Gasphase, einschließlich PM, fördert, ohne das Porenvolumen im Wesentlichen einzuschränken, um somit keine signifikanten Anstiege des Gegendrucks zu verursachen. Das heißt, die Poren an einer Oberfläche der porösen Struktur umfassen eine Porenöffnung und die Grundierung verursacht ein Verengen von im Wesentlichen allen Porenöffnungen.

[0049] Verfahren zur Herstellung eines Filters gemäß dieser Ausführungsform können eine geeignete Formulierung der dem Fachmann auf dem Gebiet bekannten Grundierung, einschließlich der Anpassung der Viskositäts- und Oberflächenbenetzungsmerkmale und der Anwendung eines geeigneten Vakuums, gefolgt von einer Beschichtung des porösen Substrats umfassen (siehe auch WO 99/47260 A1).

[0050] Erfindungsgemäß wird die Grundierung sowohl auf die Einlass- als auch auf die Auslassoberflächen aufgetragen. Zusätzlich können entweder eine oder beide der Einlass- und Auslassoberflächen eine Vielzahl von Grundierungslagen umfassen, wobei jede Grundierungslage innerhalb der Vielzahl von Lagen gleich oder verschieden sein kann, z. B. kann die durchschnittliche Porengröße in einer ersten Lage verschieden von der in einer zweiten Lage sein. In den Ausführungsformen ist die zum Beschichten der Auslassoberflächen bestimmte Grundierung nicht unbedingt die gleiche wie die für die Einlassoberflächen.

[0051] Auch wenn sowohl die Einlass- als auch die Auslassoberflächen beschichtet werden, können die Grundierungsformulierungen gleich oder verschieden sein. Werden sowohl die Einlass- als auch die Auslassoberflächen grundierungsbeschichtet, kann die durchschnittliche Porengröße der Grundierung auf den Einlassoberflächen verschieden von der durchschnittlichen Porengröße der Grundierung auf den Auslassoberflächen sein. Die durchschnittliche Porengröße der Grundierung auf den Einlassoberflächen kann z. B. geringer als die durchschnittliche Porengröße der Grundierung auf den Auslassoberflächen sein. Im letzteren Fall kann eine durchschnittliche Porengröße der Grundierung auf den Auslassoberflächen größer als die durchschnittliche Porengröße des porösen Substrats sein.

[0052] Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, eine Grundierung mit kleineren Poren als die des porösen Substrats in der Grundierung auf den Einlassoberflächen zu haben, um eine mögliche Verbrennung von Asche oder Fremdkörpern zu verhindern oder zu reduzieren, die in die poröse Struktur eintreten.

[0053] EP 1663458 A1 offenbart ein SCR-Filter, wobei das Filter ein Wall-flow Monolith ist und wobei eine SCR-Katalysatorzusammensetzung die Wände des Wall-flow Monoliths durchdringt. Die Beschreibung offenbart im Allgemeinen, dass die Wände des Wall-flow Filters ein oder mehrere daran oder darin (d. h. entweder oder) aufgebrachte katalytische Materialien enthalten kann. Gemäß der Offenbarung bedeutet „durchdringen“ bei Verwendung zur Beschreibung der Dispergierung einer Katalysatoraufschlämmung auf den Wall-flow Monolith-Substrat, dass die Katalysatorzusammensetzung über die ganze Wand des Substrats hinweg dispergiert ist.

[0054] In weiteren bestimmten Ausführungsformen wird die Oberflächenporosität der Grundierung durch Einschließen von Hohlräumen darin erhöht. Abgaskatalysatoren mit solchen Merkmalen sind z. B. in unseren Anmeldungen WO 2006/040842 A1 und WO 2007/116881 A1 offenbart.

[0055] Mit „Hohlräumen“ in der Grundierungslage wird hierin gemeint, dass ein Zwischenraum in der durch das feste Grundierungsmaterial definierten Lage besteht. Hohlräume können jede beliebige Leere, feine Pore, tunnelartigen Zustand (Zylinder, Prismensäule), Schlitz, etc. beinhalten, und können durch den Einschluss eines Materials in einer Grundierungszusammensetzung zur Beschichtung des Filtersubstrats eingeführt werden, das während dem Kalzinieren eines beschichteten Filtersubstrats verbrannt wird, z. B. zerhackte Baumwolle oder Materialien, die zu Poren führen, die durch Bildung von Gas beim Abbau oder der Verbrennung entstehen. Sind Hohlräume vorhanden, sind die Hohlräume verschieden von der durchschnittlichen Zwischenpartikel-Porengröße der porösen Grundierung und sollten deshalb nicht zu deren Bestimmung hinzugezählt werden.

[0056] Der durchschnittliche Hohlraumanteil der Grundierung kann von 5–80% betragen, wohingegen der durchschnittliche Durchmesser der Hohlräume von 0,2 bis 500 µm, z. B. 10 bis 250 µm betragen kann.

[0057] Die Grundierung zur Anwendung im Filter gemäß der Erfindung ist eine Katalysatorgrundierung und ist ein Dreiwege-Katalysator (TWC).

[0058] Die Katalysatorgrundierung ist ein Dreiwege-Katalysator, der Platin und Rhodium; Palladium und Rhodium oder Platin, Palladium und Rhodium als aktive Komponenten, aufgetragen auf ein Oxid mit großer Oberfläche umfasst.

[0059] TWCs sind zum Katalysieren von drei Simultanreaktionen bestimmt: (i) Oxidieren von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid, (ii) Oxidieren von unverbrannten Kohlenwasserstoffen zu Kohlendioxid und Wasser; und (iii) Reduzieren von Stickoxiden zu Stickstoff und Sauerstoff. Diese drei Reaktionen treten am häufigsten auf, wenn ein TWC Abgas aus einem Motor erhält, der am oder um den stöchiometrischen Punkt läuft. Wie bereits aus dem Stand der Technik wohlbekannt, wird die Menge an Kohlenmonoxid (CO), unverbrannten Kohlenwasserstoffen (HC) und Stickoxiden (NO_x), die ausgestoßen werden, wenn Benzin-Kraftstoff in einem Verbrennungsmotor mit positiver Zündung (z. B. Funkenzündung eines Ottomotors) verbrannt wird, vorwiegend durch das Luft-/Kraftstoffverhältnis im Verbrennungszyylinder beeinflusst. Ein Abgas mit einer stöchiometrisch ausgeglichenen Zusammensetzung ist eins, bei dem die Konzentrationen der oxidierenden Gase (NO_x und O₂) und der reduzierenden Gase (HC und CO) im Wesentlichen angepasst sind. Das Luft-/Kraftstoffverhältnis, das die stöchiometrisch ausgeglichene Abgaszusammensetzung erzeugt, wird typischerweise als 14,7:1 angegeben.

[0060] Theoretisch sollte es möglich sein, eine komplette Umsetzung von O₂, NO_x, CO und HC in einer stöchiometrisch ausgeglichenen Abgaszusammensetzung zu CO₂, H₂O und N₂ zu erhalten und dies ist die Aufgabe eines Dreiwege-Katalysators. Idealerweise sollte der Motor deshalb derart betrieben werden, dass das Luft-/Kraftstoffverhältnis der Verbrennungsmischung die stöchiometrisch ausgeglichene Abgaszusammensetzung erzeugt.

[0061] Eine Art der Definierung des die Zusammensetzung betreffenden Ausgleichs zwischen oxidierenden Gasen und reduzierenden Gasen des Abgases ist der Lambdawert (λ) des Abgases, der gemäß Gleichung (1) folgendermaßen definiert werden kann:

Tatsächliches Motorluft-zu-Kraftstoff-Verhältnis/stöchiometrisches Motorluft-zu-Kraftstoff-Verhältnis, (1)

Wobei ein Lambdawert von 1 eine stöchiometrisch ausgeglichene (oder stöchiometrische) Abgaszusammensetzung darstellt, wobei ein Lambdawert von > 1 einen Überschuss an O₂ und NO_x darstellt und die Zusammensetzung als „mager“ bezeichnet wird, und wobei ein Lambdawert von < 1 einen Überschuss an HC und CO darstellt und die Zusammensetzung als „gesättigt“ beschrieben wird. Es ist gemäß dem Stand der Technik ebenfalls gebräuchlich, das Luft-zu-Kraftstoff-Verhältnis, bei dem der Motor betrieben wird, je nach der vom Luft-zu-Kraftstoff-Verhältnis erzeugten Abgaszusammensetzung als „stöchiometrisch“, „mager“ oder „gesättigt“ zu bezeichnen und deshalb von einem stöchiometrisch betriebenen Benzinmotor oder mager verbrennenden Benzinmotor zu sprechen.

[0062] Man wird zu schätzen wissen, dass die Reduktion von NO_x zu N₂ unter Anwendung eines TWC weniger wirkungsvoll ist, wenn die Abgaszusammensetzung mager an Stöchiometrie ist. Ebenso ist der TWC weniger dazu in der Lage CO und HC zu oxidieren, wenn die Abgaszusammensetzung gesättigt ist. Die Herausforderung besteht daher darin, die Zusammensetzung des durch den TWC fließenden Abgases so nahe wie möglich bei der stöchiometrischen Zusammensetzung zu halten.

[0063] Wenn sich der Motor im Dauerbetrieb befindet, ist es selbstverständlich relativ einfach sicherzustellen, dass das Luft-zu-Kraftstoff-Verhältnis stöchiometrisch ist. Wenn der Motor jedoch verwendet wird, ein Fahrzeug anzutreiben, ändert sich die erforderliche Kraftstoffmenge vorübergehend je nach der dem Motor vom Fahrer auferlegten Lasterfordernis. Dies macht es besonders schwierig, das Luft-zu-Kraftstoff-Verhältnis derart zu kontrollieren, dass ein stöchiometrisches Abgas für eine Dreiwege-Umwandlung erzeugt wird. In der Praxis wird das Luft-zu-Kraftstoff-Verhältnis durch eine Motorkontrolleinheit geregelt, welche Informationen über die Abgaszusammensetzung von einem Abgas-Sauerstoff-(EGO) (oder Lambda-)Sensor erhält: einem sogenannten geschlossenen Rückkopplungssystem. Ein Merkmal eines solchen Systems ist, dass das Luft-zu-Kraftstoff-Verhältnis zwischen leicht gesättigt von den Stöchiometrie-Punkt (oder der Kontrollvorgabe) und leicht mager oszilliert, weil dem sich anpassenden Luft-zu-Kraftstoff-Verhältnis eine Verzögerung zugeordnet

ist. Diese Störung ist durch die Amplitude des Luft-zu-Kraftstoff-Verhältnis und die Gangfrequenz (Hz) charakterisiert.

[0064] Die aktiven Komponenten in einem typischen TWC umfassen entweder Platin oder Palladium oder beide, in Kombination mit Rhodium, das auf ein Oxid mit großer Oberfläche aufgetragen ist, sowie eine Sauerstoffspeicherkomponente.

[0065] Ist die Abgaszusammensetzung leicht gesättigt an einem festgesetzten Punkt, besteht ein Bedarf an einer geringen Menge von Sauerstoff, um das nicht reagierte CO und HC aufzubrauchen, d. h. die Reaktion stöchiometrischer zu machen. Im Gegensatz dazu muss überschüssiger Sauerstoff aufgebraucht werden, falls das Abgas leicht mager ist. Dies wurde durch die Entwicklung der Sauerstoffspeicherkomponente erreicht, die Sauerstoff während Störungen freisetzt oder absorbiert. Die am häufigsten verwendete Sauerstoffspeicherkomponente (OSC) in modernen TWCs ist Ceroxid (CeO_2) oder ein gemischtes, Cer enthaltendes Oxid, z. B. ein Ce/Zr-Mischoxid.

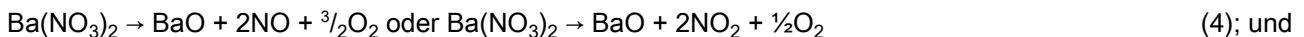
[0066] NO_x -Absorber-Katalysatoren (NACs) sind z. B. aus der US 5,473,887 A bekannt und sind dafür entwickelt, Stickoxide (NO_x) aus magerem Abgas ($\text{Lambda} > 1$) zu adsorbieren und das NO_x zu desorbieren, wenn die Sauerstoffkonzentration im Abgas abnimmt. Desorbiertes NO_x kann mit einem geeigneten Reduktionsmittel, z. B. Benzinkraftstoff, gefördert durch eine Katalysatorkomponente, wie z. B. Rhodium, vom NAC selbst oder das dem NAC nachgeschaltet ist, zu N_2 reduziert werden. In der Praxis kann die Steuerung der Sauerstoffkonzentration stoßweise in Reaktion auf eine kalkulierte restliche NO_x -Adsorptionskapazität des NAC auf eine gewünschte Redoxzusammensetzung eingestellt werden, z. B. gesättigter als ein normaler Motorlaufbetrieb (jedoch trotzdem mager an Stöchiometrie oder $\text{Lambda} = 1$ Zusammensetzung), stöchiometrisch oder gesättigt an Stöchiometrie ($\text{Lambda} < 1$). Die Sauerstoffkonzentration kann durch eine Reihe von Mitteln eingestellt werden, z. B. Drosseln, Einspritzen eines zusätzlichen Kohlenwasserstoff-Kraftstoffes in einen Motorzylinder, wie z. B. während dem Auslasshub, oder durch Einspritzen von Kohlenwasserstoff-Kraftstoff direkt in das dem Verteiler des Motors nachgeschaltete Abgas.

[0067] Eine typische NAC-Bildung umfasst eine katalytische Oxidationskomponente, wie z. B. Platin, eine erhebliche Menge, d. h. wesentlich mehr als zur Anwendung als ein Promoter, wie z. B. ein Promoter in einem TWC erforderlich ist, an einer NO_x -Speicherkomponente, wie z. B. Barium, sowie einen Reduktionskatalysator, z. B. Rhodium. Ein Mechanismus, der üblicherweise für die NO_x -Speicherung aus einem mageren Abgas für diese Formulierung angegeben wird, ist:



wobei in Reaktion (2) das Stickoxid mit Sauerstoff an aktiven Oxidationsstellen am Platin reagiert, um NO_2 zu bilden. Reaktion (3) umfasst die Adsorption des NO_2 durch das Speichermaterial in der Form eines anorganischen Nitrats.

[0068] Bei niedrigeren Sauerstoffkonzentrationen und/oder erhöhten Temperaturen werden die Nitratarten thermodynamisch instabil und zerfallen, wodurch NO oder NO_2 gemäß der nachstehenden Reaktion (4) erzeugt wird. In Anwesenheit eines geeigneten Reduktionsmittels werden diese Stickoxide anschließend durch Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe zu N_2 reduziert, was über dem Reduktionskatalysator stattfinden kann (siehe Reaktion (5)).



(andere Reaktionen sind $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 8\text{H}_2 \rightarrow \text{BaO} + 2\text{NH}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, gefolgt von $\text{NH}_3 + \text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2 + y\text{H}_2\text{O}$ oder $2\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ etc.).

[0069] Bei den Reaktionen von (2)–(5) oben ist die reaktive Bariumart als das Oxid angegeben. Es versteht sich jedoch, dass in Anwesenheit von Luft das meiste des Bariums in Form des Carbonats oder möglicherweise des Hydroxids vorliegt. Der Fachmann auf dem Gebiet kann die oben genannten Reaktionsschemata folglich für von dem Oxid verschiedene Bariumarten und die Sequenz der katalytischen Beschichtungen im Abgasstrom anpassen.

[0070] Oxidationskatalysatoren fördern die Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid und unverbrannten Kohlenwasserstoffen zu Kohlendioxid und Wasser. Typische Oxidationskatalysatoren enthalten Platin und/oder Palladium auf einem Träger mit großer Oberfläche.

[0071] Kohlenwasserstofffänger enthalten typischerweise Molekularsiebe und können ebenfalls katalysiert sein, d. h. mit einem Metall der Platingruppe, wie z. B. Platin oder einer Kombination aus Platin und Palladium.

[0072] SCR-Katalysatoren können ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus wenigstens einem von Cu, Hf, La, Au, In, V, Lanthaniden und Übergangsmetallen der Gruppe VIII, wie z. B. Fe, geträgert auf einem Feuerfestoxid oder Molekularsieb. Geeignete Feuerfestoxide umfassen Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , SiO_2 , ZrO_2 sowie gemischte Oxide, die zwei oder mehr davon enthalten. Der Nicht-Zeolith-Katalysator kann ebenfalls Wolframoxid enthalten, wie z. B. $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$.

[0073] Magere NO_x -Katalysatoren, die auch manchmal als Kohlenwasserstoff-SCR-Katalysatoren bezeichnet werden, DeNO_x -Katalysatoren oder sogar nichtselektive katalytische Reduktionskatalysatoren, enthalten Pt/ Al_2O_3 , Cu- Pt-, Fe-, Co- oder Ir-ausgetauschtes ZSM-5, protonierte Zeolithe, wie z. B. H-ZSM-5 oder H-Y-Zeolithe, Perovskite und $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Bei der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) durch Kohlenwasserstoffe (HC) reagiert HC mit NO_x , anstelle mit O_2 , um Stickstoff, CO_2 und Wasser gemäß der nachfolgenden Gleichung (6) zu bilden:



[0074] Die kompetitive, nichtselektive Reaktion mit Sauerstoff ergibt sich aus der Gleichung (7):



[0075] Gute HC-SCR-Katalysatoren sind deshalb selektiver für Reaktion (6) als für Reaktion (7).

[0076] In bestimmten Ausführungsformen umfasst die Grundierung wenigstens ein Molekularsieb, wie z. B. ein Alumosilikatzeolith oder ein SAPO zum Einfangen von PM eines Motors mit positiver Zündung. Das wenigstens eine Molekularsieb kann dabei z. B. ein kleinporiges, ein mittelporiges oder ein großporiges Molekularsieb sein. „Kleinporiges Molekularsieb“ wie hierin verwendet bedeutet Molekularsiebe, die eine maximale Ringgröße von 8 enthalten, wie z. B. CHA; „mittelporiges Molekularsieb“ wie hierin verwendet bedeutet ein Molekularsieb, das eine maximale Ringgröße von 10 enthält, wie z. B. ZSM-5; und „großporiges Molekularsieb“ wie hierin verwendet bedeutet ein Molekularsieb, das eine maximale Ringgröße von 12 aufweist, wie z. B. Beta. Kleinporige Molekularsiebe sind eventuell zur Anwendung in SCR-Katalysatoren von Vorteil – siehe z. B. WO 2008/132452 A2.

[0077] Bestimmte Molekularsiebe zur Anwendung in der vorliegenden Erfindung sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus AEG ZSM-5, ZSM-20, ERI, einschließlich ZSM-34, Mordenit, Ferrierit, BEA, einschließlich Beta, Y, CHA, LEV, einschließlich Nu-3, MCM-22 und EU-1.

[0078] In manchen Ausführungsformen können die Molekularsiebe unmetallisiert oder mit wenigstens einem Metall metallisiert sein, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den Gruppen IB, IIB, IIIA, IIIB, VB, VIB, VIIB und VIII des Periodensystems. Wenn metallisiert kann das Metall ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus Cr, Co, Cu, Fe, Hf, La, Ce, In, V, Mn, Ni, Zn, Ga und den Edelmetallen Ag, Au, Pt, Pd und Rh. Solche metallisierten Molekularsiebe können in einem Prozess zur selektiven Katalyse der Reduktion von Stickoxiden in Abgas von einem Motor mit positiver Zündung unter Anwendung eines Reduktionsmittels eingesetzt werden. „Metallisiert“, wie hierin verwendet, umfasst Molekularsiebe mit einem oder mehreren Metallen, die in eine Grundstruktur des Molekularsiebs eingearbeitet sind, wie z. B. Fe in der Grundstruktur Beta und Cu in der Grundstruktur CHA. Ist das Reduktionsmittel wie oben erwähnt ein Kohlenwasserstoff, wird der Prozess manchmal als „Kohlenwasserstoff-selektive katalytische Reduktion (HC-SCR)“, „magere NO_x -Katalyse“ oder „ DeNO_x -Katalyse“ bezeichnet und bestimmte Metalle für diese Anwendung umfassen Cu, Pt, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ag, Ce, Ga. Ein Kohlenwasserstoff-Reduktionsmittel kann entweder durch Motorverwaltungstechniken, d. h. spätere Nacheinspritzung oder frühzeitige Nacheinspritzung (sogenannte „Nacheinspritzung“) zum Abgas hinzugefügt werden.

[0079] Ist das Reduktionsmittel ein stickstoffhaltiges Reduktionsmittel (sogenanntes „ NH_3 -SCR“), sind die entsprechenden Metalle ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ce, Fe und Cu. Geeignete stickstoffhaltige Reduktionsmittel enthalten Ammoniak. Ammoniak kann in situ beispielsweise während der gesättigten Rege-

neration eines NAC, der dem Filter vorgeschaltet ist, oder durch Kontaktieren eines TWC mit einem gesättigten, vom Motor abgeleiteten Abgas erzeugt werden (siehe die oben genannten Alternativen zu Reaktion (4) and (5)). Alternativ kann das stickstoffhaltige Reduktionsmittel oder ein Vorläufer davon direkt in das Abgas eingespritzt werden. Geeignete Vorläufer sind Ammoniumformiat, Harnstoff und Ammoniumcarbamat. Der Zerfall des Vorläufers in Ammoniak und andere Nebenprodukte kann durch hydrothermische oder katalytische Hydrolyse erfolgen.

[0080] Die Zelldichte von Diesel-Wall-flow Filter in der praktischen Anwendung kann verschieden von den Wall-flow Filtern zur Anwendung in der vorliegenden Erfindung sein, dahingehend, dass die Zelldichte der Diesel-Wall-flow Filter im Allgemeinen 46,5 Zellen pro cm^2 (300 Zellen pro Quadratzoll (cpsi)) oder weniger beträgt, d. h. 15,5 oder 31 Zellen pro cm^2 (100 oder 200 cpsi), sodass die relativ größeren Diesel-PM-Komponenten in die Einlasskanäle des Filters eintreten können, ohne auf dem festen Frontbereich des Dieselpartikelfilters zusammengepresst zu werden, was zu einer Versinterung und Fäulnis des Zugangs zu den offenen Kanälen führen kann, wohingegen Wall-flow Filter zur Anwendung in der vorliegenden Erfindung bis zu 46,5 Zellen pro cm^2 (300 cpsi) groß oder größer sein können, wie z. B. 54,25, 62,93, 139,5 oder sogar 186 Zellen pro cm^2 (350 cpsi, 400 cpsi, 600 cpsi, 900 cpsi oder sogar 1200 cpsi).

[0081] Ein Vorteil der Anwendung von höheren Zelldichten ist, dass das Filter einen reduzierten Querschnitt, z. B. Durchmesser, aufweisen kann als die Dieselpartikelfilter, was einen praktischen Vorteil darstellt, indem die Entwurfsoptionen zur Platzierung von Abgassystem an einem Fahrzeug erhöht werden.

[0082] Gemäß einem weiteren Aspekt stellt die Erfindung ein Abgassystem für einen Motor mit positiver Zündung bereit, wobei das System ein Filter gemäß der Erfindung umfasst. Motoren mit positiver Zündung zur Anwendung in diesem Aspekt der Erfindung können durch Benzinkraftstoff, Benzinkraftstoff gemischt mit Oxygenaten, einschließlich Methanol und/oder Ethanol, flüssigem Petroleumgas oder Druckerddgas angetrieben werden.

[0083] In einer Ausführungsform umfasst das Abgassystem Mittel zum Einspritzen einer Reduktionsflüssigkeit, z. B. eines kohlenwasserstoffhaltigen oder stickstoffhaltigen Reduktionsmittels oder eines Vorläufers davon, in das dem Filter vorgeschaltete Abgas. In einer bestimmten Ausführungsform ist die Reduktionsflüssigkeit eine stickstoffhaltige Verbindung.

[0084] In einer bestimmten Ausführungsform sind sowohl der Einspritzer als auch der Filter einem TWC nachgeschaltet.

[0085] Beschrieben wird ferner ein Motor mit positiver Zündung, umfassend ein Abgassystem gemäß der Erfindung sowie ein Fahrzeug, umfassend einen solchen Motor mit positiver Zündung. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Motor mit positiver Zündung ein Direkteinspritz-Motor mit positiver Zündung.

[0086] In einem weiteren Aspekt stellt die Erfindung ein Verfahren zum Einfangen von Feststoffen (PM) aus Abgas, das von einem Motor mit positiver Zündung ausgestoßen wird, durch Oberflächenfiltration im Wesentlichen zu Lasten einer Tiefenfiltration bereit, wobei das Verfahren das Kontaktieren von das PM enthaltendem Abgas mit einem Filter, umfassend ein poröses Substrat mit Einlass- und Auslassoberflächen, umfasst, wobei die Einlassoberflächen durch eine poröse Struktur von den Auslassoberflächen getrennt sind, die Poren mit einer ersten durchschnittlichen Porengröße enthält, wobei das poröse Substrat auf den Einlassoberflächen und den Auslassoberflächen mit einer katalytischen Oberflächengrundierung beschichtet ist, die eine Vielzahl an festen Partikeln umfasst, wobei die katalytische Grundierungslage im Wesentlichen die Oberflächenporen der porösen Struktur bedeckt, wobei die poröse Struktur des grundierten porösen Substrats Poren einer zweiten durchschnittlichen Porengröße enthält, wobei die Poren des grundierungsbeschichteten porösen Substrats teilweise durch Abstände zwischen den Partikeln (Zwischenpartikelporen) in der Grundierung definiert sind, wobei die zweite durchschnittliche Porengröße geringer als die erste durchschnittliche Porengröße ist, wobei die zweite durchschnittliche Porengröße (die durchschnittliche Zwischenpartikelgröße) der porösen Grundierung von 5,0 nm bis 5,0 μm beträgt, wobei 90% der anwesenden Partikel (D90) in der Grundierung einen Durchmesser in einem Bereich von 10 bis 40 μm aufweisen und wobei die katalytische Grundierung ein Dreiwege-Katalysator ist, der Platin und Rhodium; Palladium und Rhodium oder Platin, Palladium und Rhodium als aktive Komponenten, aufgetragen auf ein Oxid mit großer Oberfläche, sowie eine Sauerstoffspeicherkomponente umfasst.

[0087] Um die Erfindung besser verständlich zu machen, wird Bezug auf die beigelegten Zeichnungen genommen, wobei:

[0088] Fig. 1 ein Diagramm ist, das die Größenverteilungen von PM im Abgas eines Dieselmotors zeigt. Zum Vergleich wird eine Benzingrößenverteilung in Fig. 4 der SAE 1999-01-3530 gezeigt;

[0089] Fig. 2A zeigt eine schematische Zeichnung eines grundierten porösen Filtersubstrats gemäß der Erfindung;

[0090] Fig. 3 ist ein schematisches Diagramm einer Quecksilber- porosimetrie bezüglich der Porengrößenverteilung eines porösen Filtersubstrats, einer porösen Grundierungslage und eines porösen Filtersubstrats, einschließlich einer porösen Oberflächengrundierungslage; und

[0091] Fig. 4 ist eine Tabelle, die eine Matrix von Wall-flow Filtersubstrat-Porengröße gegenüber Grundierungsbeladung darstellt, was die Eignung des beschichteten Wall-flow Filters zur Anwendung in einem Benzinabgasnachbehandlungssystem eines Fahrzeugs angibt.

[0092] Fig. 2A zeigt einen Querschnitt durch ein poröses Filtersubstrat **10**, umfassend eine Oberflächenpore **12**. Fig. 2A zeigt eine erste Ausführungsform mit einer porösen Grundierungslage **14**, umfassend feste Grundierungspartikel, wobei die Zwischenräume zwischen den Partikeln Poren (Zwischenpartikelporen) definieren. Wie ersichtlich, bedeckt die Grundierungslage **14** im Wesentlichen die Pore **12** der porösen Struktur und eine durchschnittliche Porengröße der Zwischenpartikelporen **16** ist geringer als die durchschnittliche Porengröße **12** des porösen Filtersubstrats **10**.

[0093] Fig. 3 zeigt eine Illustration eines Diagramms der Porengröße in Bezug zur Porenanzahl für ein poröses Filtersubstrat **20**, eine poröse Grundierungslage **22** und ein poröses Dieselfiltersubstrat mit einer Oberflächengrundierungslage **24**. Wie ersichtlich, weist das Filtersubstrat eine durchschnittliche Porengröße in einer Größenordnung von etwa 15 μm auf. Die Grundierungslage weist eine bimodale Verteilung auf, die aus Zwischenpartikelporen **22A** (am Nanometerende des Bereichs) und Zwischenpartikelporen **22B** zum Mikrometerende der Skala hin besteht. Es ist ebenfalls ersichtlich, dass die Porenverteilung des unbeschichteten Filtersubstrats durch das Beschichten des porösen Filtersubstrats mit einer Grundierung gemäß der Erfindung in Richtung der Zwischenpartikel-Grundierungsporengröße verschoben wird (siehe Pfeil).

[0094] Fig. 4 stellt eine Matrix dar, die vorläufige Ergebnisse einer Grundierungsbeladungsstudie für eine Dreiwege-Katalysatorgrundierung auf drei Wall-flow Filtern mit verschiedenen durchschnittlichen Porengrößen zeigt. Schließlich gibt es einen Bereich an akzeptablem Gegendruck und Filtration, angefangen bei einer Kombination aus 13 μm durchschnittlicher Wall-flow Filter Porengröße und relativ niedriger Grundierungsbeladung (24,41 mg/cm^3 (0,4 g/in^3)) über die Substrate von 20 μm und 13 μm Porengröße mit einer Beladung von 48, 82 mg/cm^3 (0,8 g/in^3) bis zu Beladungen von 97,64 und 146,46 mg/cm^3 (1,6 und 2,4 g/in^3) auf den Substraten von 38 μm und 20 μm durchschnittlicher Porengröße.

[0095] Das Übertragen dieser Matrix auf die Anwendung bei Dreiwege-Katalysatoren bedeutet jedoch, dass Grundierungsbeladungen von $\geq 97,64 \text{ mg}/\text{cm}^3$ (1,6 g/in^3) für eine akzeptable Dreiwege-Katalysatoraktivität in einem eigenständigen Produkt bevorzugt wird. Die Erfindung ermöglicht, dass eine Kombination aus einer ausreichenden Dreiwege-Katalysatoraktivität und PM-Filtration ohne erhebliche Erhöhung des Gegendrucks erreicht wird. Erhöhte Grundierungsbeladungen an Wall-flow Filtersubstraten mit niedrigerer durchschnittlicher Porengröße können nur bei Anwendungen eingesetzt werden, die einen erhöhten Gegendruck tolerieren. In Bezug auf Fig. 4 kann in bestimmten Anwendungen, bei denen eine Gegendruckerhöhung toleriert werden kann, ein Wall-flow Filtersubstrat mit einer durchschnittlichen Porengröße von 13 μm in Kombination mit einer $\geq 97,64 \text{ mg}/\text{cm}^3$ (1,6 g/in^3) Grundierungsbeladung verwendet werden, obwohl wir derzeit die Verwendung einer durchschnittlichen Porengröße von $\geq 20 \mu\text{m}$ bei Beladungen von $\geq 97,64 \text{ mg}/\text{cm}^3$ (1,6 g/in^3) bevorzugen, um einen erwünschten Ausgleich zwischen der Katalysatoraktivität, Filtration und dem Gegendruck zu erhalten. Ein Vorteil der Erfindung ist, dass ein Dreiwege-Katalysator nach dem Stand der Technik, der ein Monolith-Durchflusssubstrat umfasst und sich typischerweise an einem Fahrzeug entweder an einer Stelle unterhalb des Bodens oder einer direktgekoppelten Stelle befindet, durch ein Filter gemäß der Erfindung ausgetauscht werden kann, um eine ausreichende Dreiwege-Aktivität zu bieten, um die gesetzgebenden Erfordernisse für gashaltige HC-, CO- und NO_x -Emissionen zu erfüllen, während er ebenfalls die nach z. B. den Euro 6 Normen geforderten Partikelanzahlnormen erfüllt.

[0096] Das Filter gemäß der Erfindung könnte offensichtlicherweise ebenfalls in Kombination mit anderen Abgassystemnachbehandlungskomponenten eingesetzt werden, um einen vollständigen Abgassystemnachbehandlungsapparat bereitzustellen, z. B. einen TWC mit niedriger thermisch wirkender Masse, der dem Filter vorgeschaltet und/oder den katalytischen Elementen nachgeschaltet ist, wie z. B. ein NO_x -Fänger oder

ein SCR-Katalysator gemäß spezifischen Anforderungen. Bei Anwendungen in Fahrzeugen mit positiver Zündung, die relativ kühle Fahrzyklus-Abgastemperaturen erzeugen, ziehen wir also die Verwendung eines TWC mit niedriger thermisch wirkender Masse in Erwägung, der dem Filter gemäß der Erfindung vorgeschaltet ist. Bei Anwendungen in mager verbrennenden Fahrzeugen mit positiver Zündung streben wir die Verwendung eines Filters gemäß der Erfindung, der einem NO_x-Fänger vor- oder nachgeschaltet ist, an. Bei stöchiometrisch betriebenen Motoren mit positiver Zündung glauben wir, dass das Filter gemäß der vorliegenden Erfindung als eine eigenständige katalytische Abgassystemnachbehandlungskomponente eingesetzt werden kann. Das heißt, dass bei bestimmten Anwendungen das Filter gemäß der vorliegenden Erfindung dem Motor benachbart ist und ohne dazwischen eingreifende Katalysatoren in direkter Fluidkommunikation mit dem Motor steht; und/oder dass ein Ausgang zur Atmosphäre von einem Abgasnachbehandlungssystem an das Filter gemäß der vorliegenden Erfindung angrenzt und ohne dazwischen eingreifende Katalysatoren in direkter Fluidkommunikation mit demselben steht.

[0097] Ein weiteres Erfordernis eines TWC ist der Bedarf, eine Diagnosefunktion für dessen Nutzungsdauer bereitzustellen, und zwar eine sogenannte „On-Board-Diagnose“ oder OBD. Ein Problem einer OBD entsteht, wenn im TWC eine unzureichende Sauerstoffspeicherkapazität vorkommt, weil die OBD-Prozesse für TWCs die restliche Sauerstoffspeicherkapazität verwenden, um restliche Katalysatorfunktionen zu diagnostizieren. Falls jedoch eine unzureichende Grundierung auf das Filter aufgeladen wird, wie z. B. in den in US 2009/0193796 A1 und WO 2009/043390 A2 offenbarten spezifischen Beispielen, ist evtl. nicht genügend OSC vorhanden, um für OBD-Zwecke ein akkurates OSC-„Delta“ bereitzustellen. Da die vorliegende Erfindung Grundierungsbeladungen, die sich den TWCs gemäß dem Stand der Technik annähern, ermöglicht, können die Filter zur Anwendung in der vorliegenden Erfindung vorteilhaft für derzeitige OBD-Prozesse eingesetzt werden.

[0098] Um die Erfindung verständlicher zu machen, werden die nachfolgenden Beispiele nur zur Illustration bereitgestellt. Die in den Beispielen angegebenen Grundierungsbeladungen werden durch Anwendung des in der oben beschriebenen WO 99/47260 A1 offenbarten Verfahrens durch das Auftragen der Hälfte der Grundierung von einem Ende und der restlichen Hälfte der Grundierung vom anderen Ende erhalten, d. h. die gesamte Grundierung wurde nicht nur auf die Einlass- oder Auslasskanäle des Filters aufgetragen, sondern sowohl auf die Einlass – als auch auf die Auslasskanäle des Filters.

Beispiel 1

[0099] Zwei Dreiwege-Katalysatorbeschichtungen (TWC) wurden mit einer Grundierungsbeladung von 146, 46 mg/cm³ (2,4 g/in³) und einer Edelmetallbeladung von 3,00 mg/cm³ (85 g/ft³) (Pd:Rh 16:1) hergestellt; eine davon wurde auf eine kleine Partikelgröße (d₉₀ < 5 µm) gemahlen, die erwartungsgemäß in die Porenstruktur eines Wall-flow Filters („in der Wand“) hineintreten würde, während die andere weniger gemahlen (D₉₀ < 17 µm) wurde, sodass sich diese erwartungsgemäß vorzugsweise mehr an der Oberfläche einer Wall-flow Filterwand („an der Wand“) anordnen würde. Die Beschichtungen wurden auf 11,84 × 11,43 cm (4,66 × 4,5 Zoll) große, 46,5 Zellen pro cm² (300 Zellen pro Quadratzoll) aufweisende Cordierit-Wall-flow Filtersubstrate mit 0,03 cm (12 Tausendstel Zoll) einer Wandstärke („300/12“) mit einer nominalen durchschnittlichen Porengröße von 20 Mikrometern (nachfolgend mit „µm“ bezeichnet) (62% Porosität) appliziert. Jedes Filter wurde 4 Std. lang hydrothermisch im Ofen bei 980°C gealtert und in einer direktgekoppelten Position an einem Euro 5 Personenkraftwagen mit einem Benzinmotor mit 1,4 L Direkteinspritzung installiert. Jedes Filter wurde über ein Minimum von drei MVEG-B Fahrzyklen bewertet, wobei die Reduktion der Partikelanzahlemissionen relativ zum Referenzkatalysator gemessen wurde, wobei das Filter für einen TWC ausgetauscht wurde, der auf einen Durchfluss-Substratmonolith mit den gleichen Grundierungs- und Edelmetallbeladungen aufgetragen war – und das Gegendruckdifferenzial wurde zwischen den dem Filter (oder Referenzkatalysator) vor- oder nachgeschaltet angeordneten Sensoren festgestellt.

[0100] In Europa werden seit dem Jahr 2000 (Euro 3 Emissionsnorm) Emissionen über den Neuen Europäischen Fahrzyklus (NEDC) getestet. Dieser besteht aus vier Wiederholungen der vorherigen ECE 15 Fahrzyklen plus einem extra städtischen Fahrzyklus (EUDC) ohne 40-Sekunden Warmlaufphase vor dem Beginn der Emissionsprobennahme. Dieser modifizierte Kaltstarttest wird auch als der „MVEG-B“-Fahrzyklus bezeichnet. Sämtliche Emissionen werden in g/km ausgedrückt.

[0101] Die Euro 5/6-Implementierungsgesetzgebung stellt ein neues PM-Massenemissions-Messverfahren vor, das vom UN/ECE Particulate Measurement Programme (PMP) entwickelt wurde, das die PM-Massenemissionsgrenzen derart anpasst, dass den Unterschieden der Ergebnisse bei der Verwendung von alten und den neuen Verfahren Rechnung getragen wird.

[0102] Die Euro 5/6-Gesetzgebung führt zusätzlich zu den auf der Masse basierenden Grenzen ebenfalls ein Partikelanzahl-Emissionslimit (PMP-Verfahren) ein.

[0103] Die in Tabelle 1 aufgeführten Ergebnisse demonstrieren, dass die mit der „an der Wand“ Grundierung mit der größeren Partikelgröße hergestellten Filter eine erheblich verbesserte Partikelanzahlreduktion aufweisen als die mit der „in der Wand“ Grundierung mit der kleineren Partikelgröße hergestellten Filter, wobei ein geringer, jedoch akzeptabler Anstieg der Spitze des Gegendrucks vorliegt.

Testfilter-Merkmale	Grundierungsart	% PN-Reduktion vs. Durchflussreferenz	BP-Durchschnitt (Pa(mbar)) bei 70 km/h Geschwindigkeit des MVEG-B-Fahrzyklus	BP-Spitze (Pa(mbar)) während einem beliebigen MVEG-B-Fahrzyklus
20 µm, 62%	„in der Wand“	75	1430 (14,3)	7350 (73,5)
20 µm, 62%	„an der Wand“	83	1620 (16,2)	10420 (104,2)

Tabelle 1. Effekt der Grundierungsstelle innerhalb des Filters auf die Partikelanzahlreduktion und den Gegendruck (BP)

Beispiel 2

[0104] 14,38 × 7,62 cm (5,66 × 3 Zoll) große Cordierit Wall-flow Filtersubstrate mit einer Zelldichte von 46,5 Zellen pro cm² (300 Zellen pro Quadratzoll) und einer Wandstärke von 0,03 cm (12 Tausendstel Zoll) (ca. 0,3 mm) wurden auf einer Dreiwege-Katalysator(TWC)-Beschichtung mit einer Grundierungsbeladung von 48,82 mg/cm³ (0,8 g/in³) und einer Palladiumbeladung von 2,83 mg/cm³ (80 g/ft³) beschichtet. Drei Porenstrukturen wurden verglichen: eine nominale durchschnittliche Porengröße von 38 µm mit 65% Porosität, eine nominale durchschnittliche Porengröße von 20 µm mit 62% Porosität und eine nominale durchschnittliche Porengröße von 15 µm mit 52% Porosität. Jedes Filter wurde 4 Std. lang hydrothermisch im Ofen bei 980°C gealtert und in einer Position unterhalb des Bodens an einem Euro 4 Personenkraftwagen mit einem Benzinmotor mit einer 1, 4 L Direkteinspritzung installiert, wobei ein vollständig formulierter Dreiwege-Katalysator, der auf einen Durchfluss-Substratmonolith aufgetragen ist, sich in der direktgekoppelten Position, d. h. dem Filter vorgeschaltet, befindet. Jedes Filter wurde über ein Minimum von drei MVEG-B Fahrzyklen bewertet, wobei die Reduktion der Partikelanzahlemissionen relativ zu einem Referenzsystem gemessen wurde, wobei das Unterbodenfilter für einen TWC ausgetauscht wurde, der auf ein Durchfluss-Substratmonolith mit den gleichen Grundierungs- und Palladiumbeladungen aufgetragen war, wobei das Gegendruckdifferenzial zwischen Sensoren festgestellt wurde, die dem direktgekoppelten TWC vorgeschaltet und dem Filter (oder Referenzkatalysator) nachgeschaltet waren. Die in Tabelle 2 aufgeführten Ergebnisse des Spitzengegendrucks sind die Gegendruckwerte der dritten Wiederholung des MVEG-B-Zyklus.

[0105] Die Ergebnisse in Tabelle 2 demonstrieren, dass das 38 µm Filter erheblich niedrigere Werte der Partikelanzahlentfernung (unzureichend für diese Fahrzeuganwendung) aufwies, wenngleich mit dem niedrigsten Gegendruck. Das 20 µm Filter ergab akzeptable Werte an Partikelanzahlreduktion mit einer moderaten Erhöhung des Gegendrucks. Das 15 µm Filter war das wirkungsvollste bezüglich der Reduktion der Partikelanzahlemissionen, wies jedoch einen erheblich höheren Gegendruck auf als die Ausführungsform des 20 µm Filters.

Testfilter-Merkmale	% PN-Reduktion vs. Durchflussreferenz	BP-Durchschnitt (Pa(mbar)) bei 70 km/h Geschwindigkeit des MVEG-B-Fahrzyklus	BP-Spitze (Pa(mbar)) während einem beliebigen MVEG-B-Fahrzyklus
38 µm, 65%	18	750 (7,5)	5250 (52,5)
20 µm, 62%	85	1210 (12,1)	6890 (68,9)
15 µm, 52%	92	1880 (18,8)	9750 (97,5)

Tabelle 2. Vergleich der Partikelanzahlreduktion und des Gegendrucks (BP) für Filter mit verschiedenen Porengrößen

Beispiel 3

[0106] 11,84 × 11,43 cm (4,66 × 4,5 Zoll) große, 300/12 Cordierit Wall-flow Filtersubstrate mit einer nominalen durchschnittlichen Porengröße von 20 µm und einer Porosität von 62% wurden mit einem Dreiwege-Katalysator mit Grundierungsbeladungen von 48,82, 97,64 bzw. 146,46 mg/cm³ (0,8, 1,6 bzw. 2,4 g/in³) beschichtet. Jede Probe wies eine Edelmetallbeladung von 3,00 mg/cm³ (85 g/ft³) (Pd:Rh 16:1) auf. Jedes Filter wurde 4 Std. lang hydrothermisch im Ofen bei 980°C gealtert und in einer direktgekoppelten Position an einem Euro 4 Personenkraftwagen mit einem Benzinmotor mit einer 1,4 L Direkteinspritzung installiert. Jedes Filter wurde über ein Minimum von drei MVEG-B Fahrzyklen bewertet, wobei die Reduktion der Partikelanzahlemissionen relativ zu einem Referenzsystem gemessen wurde, wobei das direktgekoppelte Filter für einen TWC ausgetauscht wurde, der auf ein Durchfluss-Substratmonolith bei identischen Grundierungs- und Edelmetallbeladungen aufgetragen war, wobei das Gegendruckdifferenzial sowie die Umsetzungswirkung für gashaltige HC-, CO- und NO_x-Emissionen zwischen Sensoren festgestellt wurde, die dem Filter (oder Referenzkatalysator) vor- oder nachgeschaltet waren. Es werden nur die Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffumwandlungen (NMHC) in Tabelle 3 angegeben (die NMHC für Euro 6 betragen 68 mg/km innerhalb eines Gesamt-Kohlenwasserstoff-Emissionslimit von 100 mg/km).

[0107] Die Ergebnisse in Table 3 demonstrieren, dass das mit einer Grundierungsbeladung von 48,82 mg/cm³ (0,8 g/in³) hergestellte Filter erheblich höhere Werte an Partikelanzahlentfernung und die niedrigste NMHC-Umsetzungswirkung aufwies. Eine solche TWC-Leistung wäre nicht ausreichend, um die Euro 6 Gasemissionslimits für einen typischen Personenkraftwagen zu erfüllen. Das Erhöhen der Grundierungsbeladung auf 97,64 und 146,46 mg/cm³ (1,6 und 2,4 g/in³) ergab höhere Reduktionen der Partikelanzahlemissionen, wenngleich bei erhöhtem, jedoch akzeptablem Gegendruck. Die TWC-Aktivität (wie in Tabelle 3 durch die NMHC-Leistung dargestellt) war ebenfalls mit den höheren Grundierungsbeladungen erheblich verbessert.

Test-Grundierungsbelastung	% PN-Reduktion vs. Durchflussreferenz	BP-Durchschnitt (Pa(mbar)) bei 70 km/h Geschwindigkeit des MVEG-B-Fahrzyklus	BP-Spitze (Pa (mbar)) während einem beliebigen MVEG-B-Fahrzyklus	% an Euro 6 NMHC-Konstruktionsziel*
0,8	53	770 (7,7)	5100 (51)	110
1,6	63	1010 (10,1)	6500 (65)	88
2,4	67	1870 (18,7)	10.000 (100)	81

Tabelle 3. Vergleich der Partikelanzahlreduktion, des Gegendrucks (BP) und der TWC-Aktivität bei verschiedenen Grundierungsbeladungen

* Das „Konstruktionsziel“ wird häufig von Fahrzeugherstellern verwendet und stellt einen Prozentsatz der gesetzlichen Emissionen. Für die Zwecke dieser Beispiele haben wir ein Konstruktionsziel von 80% verwendet. Da die Euro 6 NMHC-Norm 68 mg/km beträgt, ist das Konstruktionsziel 54 mg/km. Der errechnete Prozentsatz dieser Zahl wird verwendet, um die Reduktion der über den MVEG-B-Fahrzyklus erzielten NMHC-Ergebnisse zu bewerten. Dies ergibt Werte von über und unter 100%, die der akzeptablen Dreiwege-Katalysatoraktivität gut entsprechen.

Beispiel 4

[0108] 11,84 × 11,43 cm (4,66 × 4,5 Zoll) große 300/12 Cordierit Wall-flow Filtersubstrate mit einer Zelldichte von 46,5 Zellen pro cm³ (300 Zellen pro Quadratzoll) und einer Wandstärke von ca. 0,3 mm wurden mit einer Dreiwege-Katalysatorbeschichtung mit einer Grundierungsbeladung von 97,64 mg/cm³ (1,6 g/in³) und einer Edelmetallbeladung von 3,00 mg/cm³ (85 g/ft³) (Pd:Rh 16:1) beschichtet. Es wurden zwei poröse Strukturen verglichen: eine nominale durchschnittliche Porengröße von 38 µm mit einer Porosität von 65% und eine nominale durchschnittliche Porengröße von 20 µm mit einer Porosität von 62%. Eine Probe mit kleineren Poren wurde nicht bewertet, weil wie aus den bei Beispiel 2 erhaltenen Ergebnissen ersichtlich, der Gegendruck erwartungsgemäß zu groß für den in diesem Test verwendeten Euro 4 Personenkraftwagen war. Jedes Filter wurde 4 Std. lang hydrothermisch im Ofen bei 980°C gealtert und in einer direktgekoppelten Position an einem Euro 4 Personenkraftwagen mit einem Benzinmotor mit einer 1,4 L Direkteinspritzung installiert. Jedes Filter wurde über ein Minimum von drei MVEG-B Fahrzyklen bewertet, wobei die Reduktion der Partikelanzahlemissionen relativ zu einem Referenzsystem gemessen wurde, wobei das direktgekoppelte Filter für einen TWC

ausgetauscht wurde, der auf ein Durchfluss-Substratmonolith mit identischen Grundierungs- und Edelmetallbeladungen aufgetragen war, wobei das Gegendruckdifferenzial sowie die Umsetzungswirkung für gashaltige HC-, CO- und NO_x-Emissionen zwischen Sensoren festgestellt wurde, die dem Filter (oder Referenzkatalysator) vor- oder nachgeschaltet waren. Es wird nur die Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffumwandlung (NMHC) in Tabelle 4 angegeben.

[0109] Die Ergebnisse in Tabelle 4 demonstrieren, dass das 38 µm Filter erheblich niedrigere Werte an Partikelanzahlentfernung (unzureichend für diese Fahrzeuganwendung) und einen niedrigeren Gegendruck aufwies, was für andere Fahrzeuganwendungen akzeptabel sein kann. Das 20 µm Filter ergab gute Werte an Partikelanzahlreduktion mit einer moderaten Erhöhung an Gegendruck. Beide Proben wiesen eine gute TWC-Aktivität bei einer Grundierungsbeladung von 97,64 mg/cm³ (1,6 g/in³) auf.

Testfilter-Merkmale	% PN-Reduktion vs. Durchflussreferenz	BP-Durchschnitt (Pa(mbar)) bei 70 km/h Geschwindigkeit des MVEG-B-Fahrzyklus	BP-Spitze (Pa (mbar)) während einem beliebigen MVEG-B-Fahrzyklus	% an Euro 6 NMHC-Konstruktionsziel*
38 µm, 65%	34	590 (5,9)	4340 (43,4)	88
20 µm, 62%	63	1010 (10,1)	6500 (65)	88

Tabelle 4. Vergleich der Partikelanzahlreduktion, des Gegendrucks (BP) und der TWC-Aktivität für Filter mit verschiedenen Porengrößen

* Siehe Fußnote zu Tabelle 3.

Beispiel 5

[0110] 11,84 × 11,43 cm (4,66 × 4,5 Zoll) große 300/12 Cordierit Wall-flow Filtersubstrate mit einer Zelldichte von 46,5 Zellen pro cm² (300 Zellen pro Quadratzoll) und einer Wandstärke von ca. 0,3 mm wurden mit einer Dreiwege-Katalysatorbeschichtung mit einer Grundierungsbeladung von 146,46 mg/cm³ (2,4 g/in³) und einer Edelmetallbeladung von 3,00 mg/cm³ (85 g/ft³) (Pd:Rh 16:1) beschichtet. Es wurden zwei poröse Strukturen verglichen: eine nominale durchschnittliche Porengröße von 38 µm mit einer Porosität von 65% und eine nominale durchschnittliche Porengröße von 20 µm mit einer Porosität von 62%. Eine Probe mit kleineren Poren wurde nicht bewertet, weil wie aus den von Beispiel 2 erhaltenen Ergebnissen ersichtlich, der Gegendruck erwartungsgemäß zu groß für den in diesem Test verwendeten Euro 5 Personenkraftwagen war. Jedes Filter wurde 4 Std. lang hydrothermisch im Ofen bei 980°C gealtert und in einer direktgekoppelten Position an einem Euro 5 Personenkraftwagen mit einem Benzinmotor mit einer 1,4 L Direkteinspritzung installiert. Die Filter wurden über ein Minimum von drei MVEG-B Fahrzyklen bewertet, wobei die Reduktion der Partikelanzahlemissionen relativ zu einem Referenzsystem gemessen wurde, wobei das direktgekoppelte Filter für einen TWC ausgetauscht wurde, der auf ein Durchfluss-Substratmonolith mit identischen Grundierungs- und Edelmetallbeladungen aufgetragen war, wobei das Gegendruckdifferenzial sowie die Umsetzungswirkung für gashaltige HC-, CO- und NO_x-Emissionen zwischen Sensoren festgestellt wurde, die dem Filter (oder Referenzkatalysator) vor- oder nachgeschaltet waren. Es wird nur die Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffumwandlung (NMHC) in Tabelle 5 angegeben.

[0111] Die Ergebnisse in Tabelle 5 demonstrieren, dass das 38 µm Filter erheblich niedrigere Werte an Partikelanzahlentfernung (an der Grenze für diese Fahrzeuganwendung) und einen niedrigeren Gegendruck aufwies als die Filterausführungsform mit 20 µm. Das 20 µm Filter ergab gute Werte an Partikelanzahlreduktion bei einer moderaten Erhöhung des Gegendrucks. Beide Proben wiesen eine gute TWC-Aktivität bei einer Grundierungsbeladung von 146,46 mg/cm³ (2,4 g/in³) auf. Beide Proben wiesen eine größere Partikelanzahlreduktion und einen erhöhten Gegendruck im Vergleich zu den in Beispiel 4 beschriebenen Proben mit 97,64 mg/cm³ (1,6 g/in³) auf.

Testfilter-Merkmale	% PN-Reduktion vs. Durchflussreferenz	BP-Durchschnitt (Pa(mbar)) bei 70 km/h Geschwindigkeit des MVEG-B-Fahrzyklus	BP-Spitze (Pa (mbar)) während einem beliebigen MVEG-B-Fahrzyklus	% an Euro 6 NMHC-Konstruktionsziel*
38 µm, 65%	50	740 (7,4)	4410 (44,1)	44
20 µm, 62%	75	1430 (14,3)	7350 (73,5)	53

Tabelle 5. Vergleich der Partikelanzahlreduktion, des Gegendrucks (BP) und der TWC-Aktivität für Filter mit verschiedenen Porengrößen

* Siehe Fußnote zu Tabelle 3.

Beispiel 6

[0112] 118 × 60 mm große, 55,8 Zellen pro cm² (360 Zellen pro Quadratzoll) aufweisende Cordierit Wall-flow Filtersubstrate mit 0,013 cm (5 Tausendstel Zoll) Wandstärke (360/5) mit einer nominalen durchschnittlichen Porengröße von 13 µm und einer Porosität von 48% wurden mit einer Dreiwege-Katalysatorbeschichtung mit Grundierungsbeladungen von 24,41 und 48,82 mg/cm³ (0,4 und 0,8 g/in³) beschichtet. Jede Probe wies eine Edelmetallbeladung von 3,00 mg/cm³ (85 g/ft³) (Pd:Rh 16:1) auf. Höhere Grundierungsbeladungen wurden nicht bewertet, weil der resultierende Gegendruck erwartungsgemäß für den Euro 4 Personenkraftwagen in diesem Test zu hoch wäre. Ein frisches (d. h. nicht gealtertes) Filter wurde in einer direktgekoppelten Position an einem Euro 4 Personenkraftwagen mit einem Benzinmotor mit einer 1,4 L Direkteinspritzung installiert. Jedes Filter wurde über ein Minimum von drei MVEG-B Fahrzyklen bewertet, wobei die Reduktion der Partikelanzahlemissionen relativ zu einem Referenzsystem gemessen wurde, wobei der direktgekoppelte Filter für einen TWC ausgetauscht wurde, der auf einen Durchfluss-Substratmonolith mit identischen Grundierungs- und Edelmetallbeladungen aufgetragen war, wobei das Gegendruckdifferenzial sowie die Umwandlungswirkung für gashaltige HC-, CO- und NO_x-Emissionen zwischen Sensoren festgestellt wurde, die dem Filter (oder Referenzkatalysator) vor- oder nachgeschaltet waren. Es wird nur die Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffumwandlung (NMHC) in Tabelle 6 angegeben.

[0113] Die Ergebnisse in Tabelle 6 demonstrieren, dass das mit einer Grundierungsbeladung von 48,82 mg/cm³ (0,8 g/in³) hergestellte 13 µm Filter zwar moderate Werte an Partikelanzahlentfernung ergab (an der Grenze für diese Fahrzeuganwendung), jedoch einen extrem hohen Gegendruck aufwies. Die Reduktion der Grundierungsbeladung auf 24,41 mg/cm³ (0,4 g/in³) ergab zwar einen eher akzeptablen Gegendruck, führte jedoch zu einer geringeren Reduktion an Partikelanzahlemissionen. Solch niedrige Grundierungswerte würden erwartungsgemäß keine ausreichende Dreiwege-Katalysatoraktivität liefern, um die Euro 6 Emissionsnormen zu erfüllen.

Test-Grundierungslast	% PN-Reduktion vs. Durchflussreferenz	BP-Durchschnitt (Pa (mbar)) an 70 km/h Geschwindigkeit des MVEG-B-Fahrzyklus	BP-Spitze (Pa(mbar)) während einem beliebigen MVEG-B-Fahrzyklus
0,4	50	1130 (11,3)	7840 (78,4)
0,8	54	4520 (45,2)	21180 (211,8)

Tabelle 6. Vergleich der Partikelanzahlreduktion und des Gegendrucks (BP) bei verschiedenen Grundierungsbeladungen

Beispiel 7

[0114] Ein Euro 5 Personenkraftwagen mit einem Benzinmotor mit einer 2,0 L Direkteinspritzung, der mit einem vollständig formulierten Dreiwege-Katalysator, der auf ein Durchfluss-Substratmonolith aufgetragen war, in der direktgekoppelten Position ausgerüstet war, wurde über die MVEG-B- und FTP-(Federal Test Procedure) 75 Fahrzyklen getestet. Die Anzahl der über den MVEG-B-Fahrzyklus ausgestoßenen Partikel wurde gemäß der PMP-Methodik gemessen. Die Masse der über den FTP 75-Fahrzyklus ausgestoßenen Schwebstoffe wurde unter Befolgung von standardmäßigen Protokollen gemessen. Ein 125 × 120 mm, 300/12 Cordierit Wall-flow Filter mit einer nominalen durchschnittlichen Porengröße von 12 µm und einer Porosität von 55%, das mit

einer Dreiwegen-Katalysatorbeschichtung bei einer Grundierungsbeladung von $48,82 \text{ mg/cm}^3$ ($0,8 \text{ g/in}^3$) und einer Edelmetallbeladung von $0,71 \text{ mg/cm}^3$ (20 g/ft^3) (Pd:Rh 3:1) beschichtet war, wurde sodann in der Position unterhalb des Bodens, d. h. dem Durchfluss-Substratmonolith nachgeschaltet, montiert. Die Messungen der Emissionen der Schwebstoffmasse und -anzahl wurden wiederholt.

[0115] Die Ergebnisse in Tabelle 7 demonstrieren, dass die Ausstattung mit dem zusätzlichen beschichteten Filter relativ zum Durchfluss-Nur-TWC-System die Partikelanzahlemissionen über den MVEG-B-Zyklus um $\sim 99\%$ reduzierte und die über den FTP 75-Zyklus ausgestoßene Schwebstoffmasse um $\sim 75\%$ reduzierte. Je nachdem, welche CARB PM-Emissionsnorm angenommen wurde, konnte es vorkommen, dass die $1,68 \text{ mg PM/km}$ ($2,7 \text{ mg PM/Meile}$) Zahl dieser Norm nicht gerecht wurde.

Katalysator-System	PN-Emissionen über MVEG-B-Fahrzyklus (Anzahl/km)	PM-Emission über FTP 75-Fahrzyklus (mg/km (mg/mi))
Nur-Durchfluss-TWC	$4,42 \times 10^{12}$	1,68 (2,7)
Durchfluss-TWC + beschichteter Filter	$4,69 \times 10^{12}$	0,37 (0,6)

Tabelle 7. Wirkung der Ausstattung mit dem Filter auf Partikelanzahl- und -massenemissionen

Patentansprüche

1. Filter zum Filtern von Schwebstoffen (PM) aus von einem Motor mit Funkenzündung ausgestoßenem Abgas, wobei das Filter ein poröses Substrat mit Einlassoberflächen und Auslassoberflächen umfasst, wobei die Einlassoberflächen durch eine poröse Struktur von den Auslassoberflächen getrennt sind, die Poren mit einer ersten durchschnittlichen Porengröße enthält, wobei das poröse Substrat mit einer katalytischen Oberflächengrundierung auf den Einlassoberflächen und den Auslassoberflächen, umfassend eine Vielzahl von Feststoffen, beschichtet ist, wobei die katalytische Grundierungslage im Wesentlichen die Oberflächenporen der porösen Struktur bedeckt, wobei die poröse Struktur des grundierten porösen Substrats Poren mit einer zweiten durchschnittlichen Porengröße enthält, wobei die Poren des grundierungsbeschichteten porösen Substrats teilweise durch Abstände zwischen den Partikeln (Zwischenpartikelporen) in der Grundierung definiert sind, wobei die zweite durchschnittliche Porengröße geringer ist als die erste durchschnittliche Porengröße, wobei die zweite durchschnittliche Porengröße (die durchschnittliche Zwischenpartikelgröße) der porösen Grundierung von $5,0 \text{ nm}$ bis $5,0 \text{ }\mu\text{m}$ beträgt, wobei 90% der anwesenden Partikel (D_{90}) in der Grundierung einen Durchmesser in einem Bereich von 10 bis $40 \text{ }\mu\text{m}$ aufweisen und wobei die katalytische Grundierung ein Dreiwegen-Katalysator ist, der Platin und Rhodium; Palladium und Rhodium oder Platin, Palladium und Rhodium als aktive Komponenten, aufgetragen auf ein Oxid mit großer Oberfläche, sowie eine Sauerstoffspeicherkomponente umfasst.

2. Filter gemäß Anspruch 1, wobei die erste durchschnittliche Porengröße der porösen Struktur des porösen Filtersubstrats 8 bis $45 \text{ }\mu\text{m}$ beträgt.

3. Filter gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei eine Grundierungsbeladung $> 30,51 \text{ mg/cm}^3$ ($0,5 \text{ g/in}^3$) beträgt.

4. Filter gemäß Anspruch 3, wobei die Grundierungsbeladung $> 61,1 \text{ mg/cm}^3$ ($1,00 \text{ g/in}^3$) beträgt.

5. Filter gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei eine durchschnittliche Größe der festen Grundierungspartikel größer ist als die erste durchschnittliche Porengröße.

6. Filter gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Grundierung sowohl auf die Einlass- als auch auf die Auslassoberflächen aufgetragen ist und wobei eine durchschnittliche Porengröße der Grundierung auf den Einlassoberflächen verschieden von der durchschnittlichen Porengröße der Grundierung auf den Auslassoberflächen ist.

7. Filter gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das poröse Substrat ein keramischer Wall-flow Filter, ein Metallfilter oder ein keramischer Schaum ist.

8. Filter gemäß Anspruch 7, wobei das Metallfilter ein gesintertes Metallfilter oder ein Teilfilter ist und/oder einen Maschendraht umfasst.

9. Filter gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die katalytische Grundierung wenigstens ein Molekularsieb umfasst.

10. Filter gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei 90% der anwesenden Partikel in der Grundierung einen Durchmesser in einem Bereich von 15 bis 30 μm aufweisen.

11. Abgassystem für einen Motor mit Funkzündung, wobei das System ein Filter gemäß einem der vorstehenden Ansprüche umfasst.

12. Abgassystem gemäß Anspruch 11, das einen Dreizege-Katalysator (TWC) mit niedriger thermisch wirkender Masse, der dem Filter vorgeschaltet ist, umfasst.

13. Abgassystem gemäß Anspruch 11, das einen NO_x -Fänger umfasst, der dem Filter vorgeschaltet ist.

14. Verfahren zum Einfangen von Schwebstoffen (PM) aus dem von einem Motor mit Funkzündung ausgestoßenen Abgas durch Oberflächenfiltration im Wesentlichen zu Lasten einer Tiefenfiltration, wobei das Verfahren das Kontaktieren von das PM enthaltendem Abgas mit einem Filter, umfassend ein poröses Substrat mit Einlass- und Auslassoberflächen, umfasst, wobei die Einlassoberflächen durch eine poröse Struktur von den Auslassoberflächen getrennt sind, die Poren mit einer ersten durchschnittlichen Porengröße enthält, wobei das poröse Substrat auf den Einlassoberflächen und den Auslassoberflächen mit einer katalytischen Oberflächengrundierung beschichtet ist, die eine Vielzahl an festen Partikeln umfasst, wobei die katalytische Grundierungslage im Wesentlichen die Oberflächenporen der porösen Struktur bedeckt, wobei die poröse Struktur des grundierten porösen Substrats Poren einer zweiten durchschnittlichen Porengröße enthält, wobei die Poren des grundierungsbeschichteten porösen Substrats teilweise durch Abstände zwischen den Partikeln (Zwischenpartikelporen) in der Grundierung definiert sind, wobei die zweite durchschnittliche Porengröße geringer als die erste durchschnittliche Porengröße ist, wobei die zweite durchschnittliche Porengröße (die durchschnittliche Zwischenpartikelgröße) der porösen Grundierung von 5,0 nm bis 5,0 μm beträgt, wobei 90% der anwesenden Partikel (D90) in der Grundierung einen Durchmesser in einem Bereich von 10 bis 40 μm aufweisen und wobei die katalytische Grundierung ein Dreizege-Katalysator ist, der Platin und Rhodium; Palladium und Rhodium oder Platin, Palladium und Rhodium als aktive Komponenten, aufgetragen auf ein Oxid mit großer Oberfläche, sowie eine Sauerstoffspeicherkomponente umfasst.

Es folgen 4 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

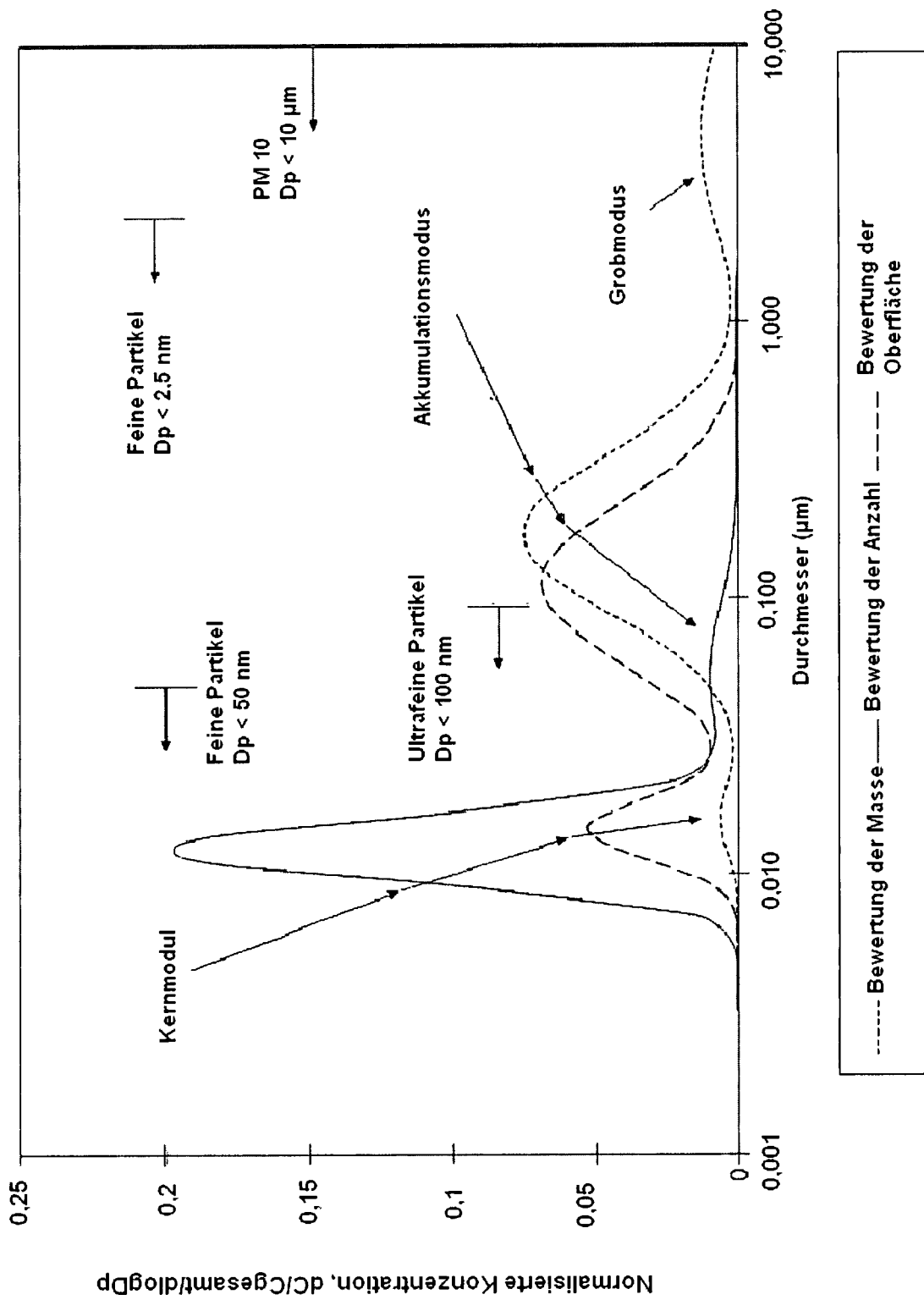


FIG. 1

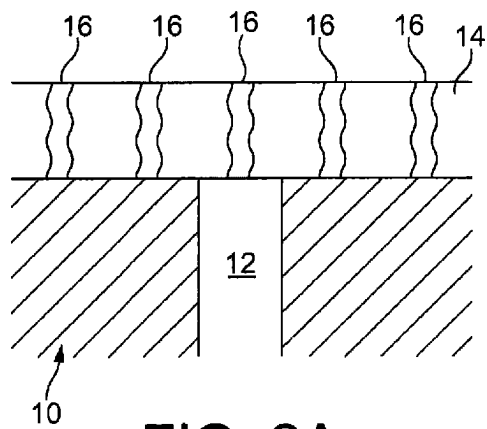


FIG. 2A

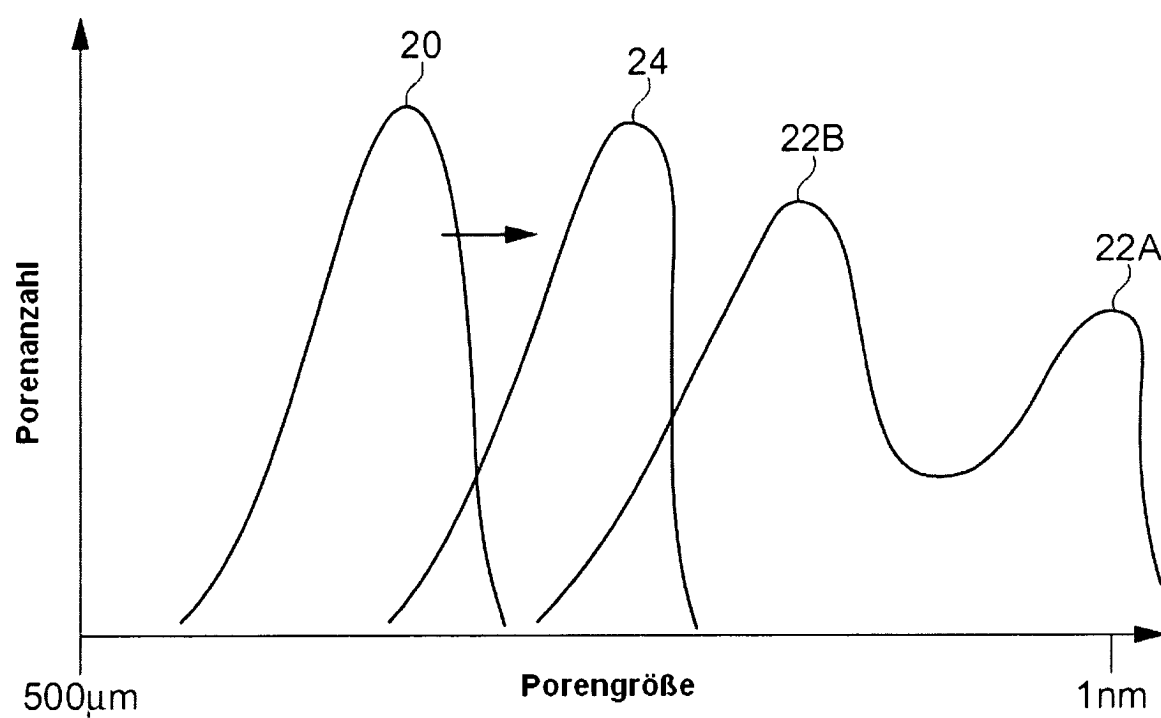


FIG. 3

Tabelle 1 – Matrix, welche die Eignung eines beschichteten Wall-flow Filters aufzeigt, der durch die durchschnittliche Porengröße des Filtersubstrats und die Grundierungsbeladung des Dreizeige-Katalysators definiert ist

Durchschnittliche Porengröße des Substrats (μm)	Dreizeige-Katalysator Grundierungsbeladung(g in^{-3})			
	0,4	0,8	1,6	2,4
38	Unzureichende Filtration und Aktivität	Unzureichende Filtration und Aktivität	Filtration an der Grenze und gute Aktivität	Gute Aktivität und Filtration
20	Unzureichende Filtration und Aktivität	Filtration an der Grenze und unzureichende Aktivität	Gute Aktivität und Filtration	Gute Aktivität und Filtration
13	Unzureichende Aktivität, jedoch gute Filtration	Gegendruck an der Grenze und unzureichende Aktivität	Erhöhter Gegendruck, jedoch gute Aktivität	Erhöhter Gegendruck, jedoch gute Aktivität

Fig. 4