

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
09. Juli 2020 (09.07.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/141191 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 35/04 (2006.01) *F01N 3/035* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/050011

(22) Internationales Anmeldedatum:
02. Januar 2020 (02.01.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2019 100 107.2
04. Januar 2019 (04.01.2019) DE

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

(72) **Erfinder: BARTH, Benjamin**; Jakobusstraße 5, 63755 Al-
zenau (DE). **SCHULER, Anke**; Pfarrer-Seubert-Strasse 10,
63843 Niedernberg (DE). **FOERSTER, Martin**; An der
Schildwache 26, 63654 Buedingen (DE).

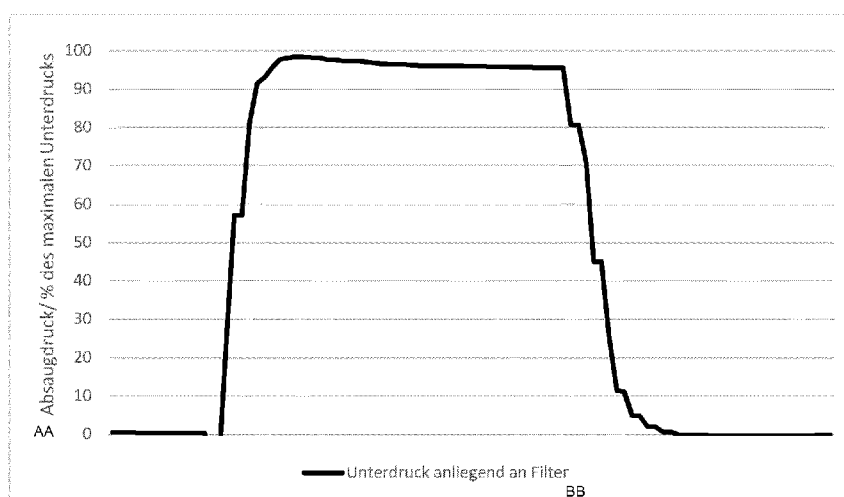
(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,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

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

(54) **Title:** CATALYTICALLY ACTIVE FILTER SUBSTRATE, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND USE THEREOF

(54) **Bezeichnung:** KATALYTISCH AKTIVES FILTERSUBSTRAT UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG SOWIE DEREN
VERWENDUNG

Fig. 1:



AA suction pressure/% of the maximum negative pressure
BB negative pressure acting on filter

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing particle filters. The invention relates to a method for producing a coated wall flow filter, to a wall flow filter which is produced using said method, and to the use of the wall flow filter for reducing hazardous components in the exhaust gas of a combustion process. Particle filters are generally used to filter exhaust gases from a combustion process. The invention likewise relates to novel filter substrates and to the specific use thereof in an exhaust aftertreatment.

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Herstellung von Partikelfiltern. Die vorliegende Erfindung ist auf ein Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Wandflussfilters, einem nach diesem Verfahren hergestellten Wandflussfilter und die Verwendung des Wandflussfilters zur Minderung schädlicher Komponenten im Abgas eines Verbrennungsprozesses gerichtet. Partikelfilter werden gemeinhin zur Filterung von Abgasen aus einem Verbrennungsprozess eingesetzt. Ebenfalls angegeben werden neue Filtersubstrate sowie deren spezifische Verwendung in der Abgasnachbehandlung.



WO 2020/141191 A1

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

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Katalytisch aktives Filtersubstrat und Verfahren zur Herstellung sowie deren Verwendung

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung ist auf ein Verfahren zur Herstellung von Partikelfiltern gerichtet. Die Partikelfilter werden gemeinhin zur Filterung von Abgasen aus einem Verbrennungsprozess eingesetzt. Ebenfalls angegeben werden neue entsprechend erfindungsgemäß hergestellte Filtersubstrate sowie deren spezifische Verwendung in der Abgasnachbehandlung.
- 10 Das Abgas von z.B. Verbrennungsmotoren in Kraftfahrzeugen enthält typischerweise die Schadgase Kohlenmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoffe (HC), Stickoxide (NO_x) und gegebenenfalls Schwefeloxide (SO_x), sowie Partikel, die überwiegend aus Rußrückständen und gegebenenfalls anhaftenden organischen Agglomeraten bestehen. Diese werden als Primäremissionen bezeichnet. CO, HC und Partikel sind Produkte der unvollständigen Verbrennung des Kraftstoffs im Brennraum des Motors. Stickoxide entstehen
- 15 im Zylinder aus Stickstoff und Sauerstoff der Ansaugluft, wenn die Verbrennungstemperaturen lokal 1400°C überschreiten. Schwefeloxide resultieren aus der Verbrennung organischer Schwefelverbindungen, die in nicht-synthetischen Kraftstoffen immer in geringen Mengen enthalten sind. Zur Entfernung dieser für Umwelt und Gesundheit schädlichen Emissionen aus den Abgasen von Kraftfahrzeugen sind eine Vielzahl katalytischer Abgasreinigungstechnologien entwickelt worden, deren Grundprinzip üblicherweise darauf beruht, dass das zu reinigende Abgas über einen Katalysator geleitet wird, der aus
- 20 einem Durchfluss- oder einem Wandflusswaberkörper (Wandflussfilter) und einer darauf und/oder darin aufgetragenen katalytisch aktiven Beschichtung besteht. Der Katalysator fördert die chemische Reaktion verschiedener Abgaskomponenten unter Bildung unschädlicher Produkte wie beispielsweise Kohlendioxid und Wasser.
- 25

Partikel können sehr effektiv mit Hilfe von Partikelfiltern aus dem Abgas entfernt werden. Besonders bewährt haben sich Wandflussfilter aus keramischen Materialien. Diese haben 2 Stirnseiten und sind aus einer Vielzahl von parallelen Kanälen aufgebaut, die

30 durch poröse Wände gebildet werden und von einer Stirnseite zur anderen reichen. Die Kanäle sind wechselseitig an einem der beiden Enden des Filters gasdicht verschlossen, so dass erste Kanäle gebildet werden, die an der ersten Seite des Filters offen und auf der zweiten Seite des Filters verschlossen sind, sowie zweite Kanäle, die an der ersten

Seite des Filters verschlossen und auf der zweiten Seite des Filters offen sind. Das beispielsweise in die ersten Kanäle einströmende Abgas kann den Filter nur über die zweiten Kanäle wieder verlassen, und muss zu diesem Zweck durch die porösen Wände zwischen den ersten und zweiten Kanälen durchfließen. Beim Durchtritt des Abgases durch die Wand werden die Partikel zurückgehalten.

Ein bekanntes Verfahren zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen in Gegenwart von Sauerstoff ist die selektive katalytische Reduktion (SCR-Verfahren) mittels Ammoniak an einem geeigneten Katalysator. Bei diesem Verfahren werden die aus dem Abgas zu entfernenden Stickoxide mit Ammoniak zu Stickstoff und Wasser umgesetzt. Das als Reduktionsmittel verwendete Ammoniak kann durch Eindosieren einer Ammoniakvorläuferverbindung, wie beispielsweise Harnstoff, Ammoniumcarbamat oder Ammoniumformiat, in den Abgasstrang und anschließende Hydrolyse verfügbar gemacht werden. Ebenfalls ist es möglich, den Ammoniak durch Überreduktion von NO_x über einen vorgelagerten Stickoxidspeicherkatalysator in situ zu generieren.

Es ist auch bereits bekannt, Wandflussfilter mit SCR-aktivem Material zu beschichten und so Partikel und Stickoxide gleichzeitig aus dem Abgas zu entfernen. Solche Produkte werden üblicherweise als SDPF, SCRF[®] oder SCRoF bezeichnet. Sofern die erforderliche Menge an SCR-aktivem Material auf die porösen Wände zwischen den Kanälen aufgebracht wird (sogenannte auf-Wand-Beschichtung), kann dies allerdings zu einer inakzeptablen Erhöhung des Gegendrucks des Filters führen. Vor diesem Hintergrund schlagen beispielsweise die JPH01-151706 und die WO2005016497A1 vor, einen Wandflussfilter dergestalt mit einem SCR-Katalysator zu beschichten, dass letzterer die porösen Wände durchdringt (sogenannte in-Wand-Beschichtung). Es ist auch schon vorgeschlagen worden - siehe US2011274601A1 - einen ersten SCR-Katalysator in die poröse Wand einzubringen, d.h. die inneren Oberflächen der Poren zu beschichten und einen zweiten SCR-Katalysator auf der Oberfläche der porösen Wand zu platzieren. Dabei ist die mittlere Partikelgröße des ersten SCR-Katalysators kleiner als die des zweiten SCR-Katalysators.

Die Belegung von Wandflussfiltern mit anderem katalytisch aktiven Material ist für mager oder stöchiometrisch verbrennende Motoren bereits beschrieben worden. Stickoxidspeicherkatalysatoren (nitrogen oxide storage catalysts; NSCs; LNT, NSR) werden zur Entfernung der im mageren Abgas von so genannten Magermotoren (Diesel, Lean-GDI) enthaltenen Stickoxide verwendet. Dabei beruht die Reinigungswirkung darauf, dass in

einer mageren Betriebsphase (Speicherphase, Magerbetrieb) des Motors die Stickoxide vom Speichermaterial des Speicherkatalysators in Form von Nitraten gespeichert werden. In einer darauf folgenden fetten Betriebsphase (Regenerationsphase, Fettbetrieb, DeNOx Phase) des Motors werden die zuvor gebildeten Nitrate zersetzt und die wieder
5 freiwerdenden Stickoxide mit den reduzierend wirkenden, fetten Bestandteilen des Abgases während des Fettbetriebs am Speicherkatalysator zu Stickstoff, Kohlendioxid und Wasser umgesetzt (SAE 950809). Als fette Bestandteile des Abgases werden unter anderem Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid, Ammoniak und Wasserstoff bezeichnet. Derartige mit Stickoxid-Speicherkatalysatoren beschichtete Filter werden u.a. als NDPF
10 bezeichnet (z.B. in der EP1608854B1).

Für stöchiometrisch verbrennende Motoren werden sogenannte Dreiwegkatalysatoren zur Abgasminderung eingesetzt. Dreiwegkatalysatoren (three-way-catalysts, TWCs) sind dem Fachmann hinlänglich bekannt und seit den achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts gesetzlich vorgeschrieben. Die eigentliche Katalysatormasse besteht hier zu-
15 meist aus einem hochoberflächigen, oxidischen Trägermaterial, auf dem die katalytisch aktiven Komponenten in feinsten Verteilung abgeschieden sind. Als katalytisch aktive Komponenten eignen sich für die Reinigung von stöchiometrisch zusammengesetzten Abgasen besonders die Edelmetalle der Platingruppe, Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium und Osmium. Als Trägermaterial eignen sich zum Beispiel Aluminium-
20 umoxid, Siliciumdioxid, Titanoxid, Zirkonoxid und deren Mischoxide und Zeolithe. Bevorzugt werden so genannte aktive Aluminiumoxide mit einer spezifischen Oberfläche (BET-Oberfläche gemessen nach DIN 66132 als vom Anmeldetag) von mehr als 10 m²/g eingesetzt. Zur Verbesserung der dynamischen Konvertierung enthalten Dreiwegkatalysatoren darüber hinaus auch Sauerstoff-speichernde Komponenten. Hierzu gehören Ce-
25 roxid, Praseodymoxid und Cer/Zirkon-Mischoxide (siehe oben für NSC; EP1181970A1). Auch zonierte und Mehrschichtsysteme mit Dreiwegaktivität sind mittlerweile bekannt (US8557204; US8394348). Befindet sich ein derartiger Dreiweg-Katalysator auf oder in einem Partikelfilter, so spricht man von einem cGPF (z.B. EP2650042B1).

Oxidationskatalysatoren zur Entfernung der Schadgase Kohlenmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoffe (HC) aus dem Abgas von Diesel- und mager betriebenen Verbrennungsmotoren sind aus dem Stand der Technik ebenfalls gut bekannt und basieren über-
30 wiegend auf Platin und Aluminiumoxid. Beispiele für Diesel-Oxidations-Katalysatoren können in den Patentanmeldungen DE10308288 A1, DE19614540 A1, DE19753738 A1, DE3940758 A1, EP 0427970 A2 und DE4435073 A1 gefunden werden. Sie verwenden

den im Dieselaabgas in größerer Menge vorhandenen Sauerstoff, um die genannten Schadgase zu Kohlendioxid (CO₂) und Wasserdampf zu oxidieren. Ceroxid enthaltende Katalysatoren zur Oxidation von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen sind in der WO2013/149881 beschrieben. Auch diese Formen von Katalysatoren finden sich auf
5 Wandflussfiltern und werden im Fachterminus u.a. als cDPF bezeichnet (z.B. EP1309775B1).

Allen Partikelfiltern ist gemein, dass sie in bestimmten zeitlichen Abständen regeneriert werden müssen. Das heißt, die angesammelten Rußpartikel müssen abgebrannt werden, um den Abgasgegendruck in einem akzeptablen Bereich zu halten. Zur Filterrege-
10 neration und der Initiierung des Rußabbrandes werden Abgastemperaturen von ca. 600°C benötigt. Bei dem Abbrand können sehr hohe Temperaturen auftreten, die bei >800°C liegen können.

Des Weiteren muss wie weiter oben schon berichtet darauf geachtet werden, dass entsprechend mit katalytisch aktiven Material beschichtete Wandflussfilter einen möglichst
15 neutralen Einfluss auf den Abgasgegendruck ausüben, da sich erhöhter Abgasgegendruck nachteilig auf den Kraftstoffverbrauch und damit auf die CO₂-Emissionen auswirkt. Wie weiter oben geschildert sind Techniken im Stand der Technik beschrieben worden, wie der Abgasgegendruck von katalytisch beschichteten Wandflussfilter herabgesetzt werden kann.

20 Die gezielte Beladung eines porösen Filters mit einer Beschichtungssuspension wird in der EP2727640A1 beschrieben. Die Poren auf der Anströmseite des Filters weisen im Inneren Partikel auf, die die Poren vollständig mindestens über ihren Querschnitt im Wesentlichen quer zur Durchströmungsrichtung füllen und durch diese poröse Füllung das Porenvolumen der gefüllten Poren 50 bis 90 % bezogen auf das Porenvolumen unge-
25 füllter Poren beträgt. Das Porenvolumen der gefüllten Poren an der Anströmseite des Filters ist geringer als das Porenvolumen der gefüllten Poren in Durchströmungsrichtung weiter entfernt von der Anströmseite des Filters und das Porenvolumen der gefüllten Poren in Durchströmungsrichtung nimmt weiter zu, je weiter entfernt die Poren von der Anströmseite des Filters sind.

30 Die EP1716903B1 schlägt ein Verfahren zur Beschichtung von Filterkörpern vor, bei dem der Filter nach der Beschichtung von einem Zuviel an Beschichtungsdispersion dadurch befreit wird, dass man wiederholt Druckimpulse an ein Ende des Filterkörpers dergestalt anlegt, dass überschüssige Beschichtungssuspension aus dem Filterkörper

gedrängt wird, bis er sein optimales Beschichtungsgewicht erreicht hat. Ziel scheint u.a. auch hier die Verringerung des Abgasgegendrucks des Filters zu sein.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Angabe eines Herstellungsprozesses für katalytisch beschichtete, keramische Wandflussfiltersubstrate, der es insbesondere gestattet, verbesserte Wandflussfiltersubstrate generieren zu können. Die derart hergestell-
5 ten Wandflussfilter sollten speziell im Hinblick auf das Erfordernis eines möglichst geringen Abgasgegendrucks bei dennoch ausreichender katalytischer Aktivität den entsprechend nach dem Stand der Technik hergestellten Substraten überlegen sein. Ebenfalls eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, nach dem obigen Prozess herge-
10 stellte Filtersubstrate sowie deren Verwendung in der Abgasnachbehandlung anzugeben.

Diese und weitere sich aus dem Stand der Technik in naheliegender Weise ergebenden Aufgaben werden durch ein Verfahren mit den Merkmalen der gegenständlichen Ansprüche 1, 5 und 7 gelöst. Die von diesen Ansprüchen abhängigen Unteransprüche rich-
15 ten sich auf bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Dadurch, dass man in einem Verfahren zur Herstellung von katalytisch beschichteten keramischen Wandflussfiltern mit optimiertem Abgasgegendruck für die Behandlung von Abgasen eines Verbrennungsprozesses, wobei der Filter eine Porosität von $> 50\%$ (DIN 66133 – neueste Fassung am Anmeldetag) und einen mittleren Porendurchmesser (der
20 sich aus dem Porenvolumen ergibt) von $5 - 50 \mu\text{m}$ (DIN 66134 – neueste Fassung am Anmeldetag) aufweist, nachdem man das katalytisch aktive Material auf das Filtersubstrat aufgebracht hat, in einem direkt folgenden Schritt durch Druckerhöhung und/oder Druckerniedrigung in Form eines oder mehrerer Druckimpulse entgegen der Beschich-
tungsrichtung die den Volumenstrom über die Filterwand zu $\geq 50\%$ bestimmenden Poren
25 gezielt entleert, ohne dass die Menge an katalytisch aktivem Material auf dem Filtersubstrat zu mehr als 20% gelangt man äußerst überraschend, dafür aber nicht minder vorteilhaft zur Lösung der gestellten Aufgabe. Die Menge an katalytisch aktivem Material, welches entfernt wird, bezieht sich auf diejenige, die durch den einen oder mehrere Druckimpulse vom Wandflussfilter entfernt wird. Demzufolge ist hiermit die Differenz der
30 Beladung vor und nach erfolgtem Druckimpuls gemeint.

Durch intensive Untersuchungen hat es sich herausgestellt, dass der über die Wand eines Filters strömende Volumenstrom des Abgases maßgeblich durch große Poren be-

werkstelligt wird. Legt man an Poren eine Druckdifferenz an, dann strömt das Gas laminar durch die Poren. Der Volumenstrom ist dann proportional zu d^4 . D.h., durch einen 4 x größeren Durchmesser strömt das 256-fache an Gas. Sofern man diese Poren durch mindestens einen kurzen Druckimpuls von katalytisch aktivem Material befreit, kann der
5 Volumenstrom ohne höheren Abgasgegendruck durch die Wand des keramischen Filters hindurchströmen. In den kleineren Poren, welche den Großteil der Gesamtporosität des Filtermaterials ausmachen, kann das katalytisch aktive Material weiterhin vorhanden sein, ohne damit das durchfließende Abgas maßgeblich zu behindern. Die so hergestellten Substrate zeigen eine ausreichende katalytische Aktivität bei gegenüber den kataly-
10 tisch aktiven Filtern des Standes der Technik vermindertem Abgasgegendruck.

Bei dem von einer oder beiden Stirnseiten des gerade beschichteten Wandflussfilters ausgehenden Druckimpuls (Über- und/oder Unterdruck) handelt es sich um eine Maßnahme, die ausreicht, die größeren Kanäle bzw. Poren (z.B. $\geq 40 \mu\text{m}$ Porendurchmesser) durch die Wand von den aufgetragenen katalytisch aktiven Substanzen weitestgehend
15 zu befreien. In der Regel werden wie weiter oben schon dargestellt hierdurch lediglich die großen Poren bzw. Kanäle, welche durch die Wand reichen, "freigeblasen" bzw. „freigesaugt“. In den kleineren Poren (z.B. $\leq 40 \mu\text{m}$ Porendurchmesser) der Filterwände, welche jedoch den Großteil (z.B. $>50\%$, mehr bevorzugt $>80\%$ und besonders bevorzugt $>90\%$) der Porosität des Filtermaterials ausmachen, bleibt die katalytisch aktive Sub-
20 stanz vorhanden. In üblicher Weise kann daher diese weiterhin mit den schädlichen Abgasbestandteilen zur heterogenkatalytischen Reaktion gebracht werden. Wenn im weiteren eine Verteilung von Porendurchmessern oder Partikelgrößen erwähnt wird, ist immer eine Q3-Verteilung gemeint (<https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Partikelgr%C3%B6%C3%9Fenverteilung&oldid=181716548>).

25 Das eingesetzte Filtersubstrat hat vorzugsweise einen mittleren Porendurchmesser (d_{50}) von $10 - 40 \mu\text{m}$. Weiter bevorzugt beträgt der mittlere Porendurchmesser des eingesetzten Filtersubstrats $13 - 30 \mu\text{m}$. Des Weiteren weist das eingesetzte Filtersubstrat eine Porosität von $\geq 50\%$, mehr bevorzugt von $50 - 70 \%$ und ganz besonders bevorzugt von $59 - 65\%$ auf. Bevorzugt für dieses Verfahren zur Erzeugung eines katalytisch wirk-
30 samen Abgasfilters mit einem möglichst niedrigen Abgasgegendruck ist der Einsatz von Filtersubstraten mit einer bimodalen Porendurchmesserverteilung. Die bimodale Porendurchmesserverteilung bedeutet, dass das Filtersubstrat in der Q3-Verteilung im Wesentlichen 2 Maxima aufweist. Das erste Maximum sollte dabei in einem Bereich von $5 - 30 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt $10 - 25 \mu\text{m}$ und ganz bevorzugt bei $12 - 20 \mu\text{m}$ liegen.

Das zweite Maximum dagegen liegt bei 20 – 100 µm, bevorzugt 25 – 80 µm und ganz besonders bevorzugt bei 30 – 60 µm. Die dem größeren Maximum entsprechenden Poren, welche bevorzugt freigesaugt werden, sind für den Abgasgegendruck verantwortlich, während die kleineren Poren die katalytisch aktive Masse beinhalten.

- 5 Wie schon angedeutet wird der Volumenstrom über die poröse Wand des Filtersubstrats hauptsächlich durch entsprechend große Poren bewerkstelligt. In der Regel ist es so, dass diese mehr als 50%, bevorzugt mehr als 60% und ganz besonders bevorzugt mehr als 70% des Gesamtvolumenstromes über den Filter ausmachen. Diese großen Poren mit einem Porendurchmesser von in der Regel $\geq$ des d80-Wertes des Filtersubstrats sind
- 10 anzahlmäßig und volumenmäßig entsprechend den kleineren Poren ($<$ des d60-Wertes des Filtersubstrats) im Filtersubstrat weit unterlegen. Hierdurch kommt es, dass der Anteil letzterer an der Gesamtporosität des Filters einen so großen Anteil hat.

- In der Regel wird die Stärke und/oder Dauer des Druckimpulses auf das Substrat des Filters angepasst. In erster Näherung kann man annehmen, dass das anzusetzende
- 15 Produkt aus Druckdifferenz und Absaugzeit von der Gestalt der Poren abhängt. Je größer die Länge der Poren, je kleiner der Durchmesser der Poren und je höher die Viskosität der Beschichtungssuspension ist, umso größer ist das Produkt aus Druckdifferenz und Absaugzeit zu wählen. Vorzugsweise passt man die Stärke und/oder Dauer des Druckimpulses auf den Q3-Wert der Porendurchmesser $>$ des d60-Wertes, mehr bevorzugt $>$ des d80-Wertes und ganz besonders bevorzugt $>$ des d90-Wertes des Filtersubstrats an.
- 20

In Annäherung mit Vereinfachungen wie z.B. der Vernachlässigung der instationären Terme gilt:

Strömungsgeschwindigkeit in der Pore:
$$v \sim \frac{d^2}{32 \cdot \eta \cdot L} \cdot \Delta p$$

25 Zeit bis Pore entleert ist:
$$t \sim L/v$$

Damit gilt:
$$L/t \sim \frac{d^2}{32 \cdot \eta \cdot L} \cdot \Delta p$$

Umgeformt ergibt sich:
$$\Delta p \cdot t \sim 32 \cdot \eta \cdot \frac{L^2}{d^2}$$

V : Volumenstrom durch eine Pore [m³/s]

v : Geschwindigkeit in der Pore in [m/s]

t : Zeit bis die Pore freigesaugt oder freigeblasen ist [s]

d : Porendurchmesser [μm]

L : Länge der Pore [μm]

5 η : dynamische Viskosität [Pas*s]

Δp : Druckdifferenz [mbar]

Vorzugsweise passt man die Stärke und/oder Dauer des Druckimpulses für die Porendurchmesser der Poren mit $\geq 30 \mu\text{m}$, mehr bevorzugt $\geq 40 \mu\text{m}$ und ganz besonders bevorzugt $\geq 45 \mu\text{m}$ des Filtersubstrats an.

10 Das benötigte Produkt aus Dauer und Druckdifferenz des Absaugimpulses hängt, wie oben in der Formel beschrieben auch vom Quadrat der Porenlänge ab. Die Porenlänge ist in erster Annäherung proportional zu Zellwanddicke. Somit wird für eine veränderte Zellwanddicke ein quadratisch verändertes Produkt aus Druckdifferenz und Dauer des Absaugimpulses benötigt.

15 Bei den üblichen Substraten für keramische Wandflussfilter und gängigen Viskositäten (s.u.) liegt die Dauer der Druckimpulse auf dem konstanten Niveau vorteilhafter Weise zwischen 0,1 und unter 5 Sekunden. Mehr bevorzugt ist ein Druckimpuls mit einer Dauer zwischen 0,5 – 4 Sekunden und ganz besonders bevorzugt liegt er zwischen 1 – 3 Sekunden. Die Stärke des Druckimpulses sollte dabei - wie gesagt - ausreichend sein, um
20 gerade die entsprechend großen Poren von den darin befindlichen katalytisch aktiven Materialien zu befreien. In der Regel wird die Stärke des Druckimpulses im Bereich von 5 – 80 KPa mehr bevorzugt im Bereich von 20 – 50 KPa und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 30 – 45 kPa liegen.

Zur weiteren Diskriminierung zwischen großen und kleineren Poren kann es bevorzugt
25 förderlich sein, dass der Druckimpuls in einer relativ kurzen Zeitspanne zur vollen Entfaltung kommt und dann aber der Absaugdruck über eine definierte Zeitspanne, entsprechend der Gleichung, auf dem definierten Niveau stabil und reproduzierbar ist. Die maximale Druckdifferenz sollte innerhalb von $\leq 0,5 \text{ s}$, mehr bevorzugt von $\leq 0,2 \text{ s}$ und ganz bevorzugt $\leq 0,1 \text{ s}$ erreicht sein. Die Dauer des Druckimpulses sollte in jedem Fall unter
30 5 Sekunden liegen. Die kurzen, starken Druckimpulse öffnen quasi lediglich die großen

Poren, führen jedoch nur zu einem geringen Abtrag von Beschichtungssuspension. Insofern erniedrigt sich die Beschichtungssuspension auf dem Filter durch diese Behandlung um weniger als 20%, vorzugsweise um weniger als 15% und ganz besonders bevorzugt um weniger als 10%.

- 5 Das Kontaktieren der katalytisch aktiven Materialien mit dem Wandflussfilter wird in der Fachwelt als Beschichten bezeichnet. Unter diesem Begriff wird das Aufbringen von katalytisch aktiven Materialien und/oder Speicherkomponenten auf einen weitgehend inerten Trägerkörper/Substrat verstanden. Die Beschichtung übernimmt die eigentliche katalytische Funktion und enthält häufig Speichermaterialien und/oder katalytisch aktive Metalle, die meist in hoch disperser Form auf temperaturstabilen, hochoberflächigen Metalloxiden abgeschieden sind. Die Beschichtung erfolgt meist durch das Aufbringen einer wässrigen Suspension der Speichermaterialien und katalytisch aktiven Komponenten – auch Washcoat genannt – auf oder in die Wand des Wandflussfilters. Nach dem Aufbringen der Suspension wird der Träger in der Regel getrocknet und gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur kalziniert. Die Beschichtung kann aus einer Schicht bestehen oder aus mehreren Schichten aufgebaut sein, die übereinander (mehrschichtig) und/oder versetzt zueinander (als Zonen) auf einen entsprechenden Filter aufgebracht werden.

- Die Suspension mit den katalytisch aktiven Materialien weist vorliegend vorteilhafter Weise hochoberflächige oxidische Komponenten auf, deren mittlerer Partikeldurchmesser (d_{50} der Q3-Verteilung; DIN 66160 – neueste Fassung am Anmeldetag) weniger als den mittleren Porendurchmesser des Filtersubstrats beträgt. Für eine Inwand-Beschichtung sollte die Partikelgröße d_{99} der Q3-Verteilung in der Suspension im Verhältnis zum mittleren Porendurchmesser der Poren in den Filterwänden (d_{50} der Q3-Verteilung) bei bevorzugt $<0,6 : 1$, mehr bevorzugt $<0,5 : 1$ und besonders bevorzugt $<0,4 : 1$ liegen.
- 25 So ist es möglich, die Suspension zu einem großen Anteil von $>80\%$, mehr bevorzugt $>90\%$ und ganz bevorzugt $>95\%$ und mehr in die Poren der Wand eines Wandflussfilters hineinzubekommen. Durch die richtige Wahl des mittleren Partikeldurchmessers kann gesteuert werden, wie viel der katalytisch aktiven Materialien in die Wand bzw. auf der Wand des Wandflussfilters positioniert werden soll. Je kleiner die Partikeldurchmesser der vorteilhafter Weise hochtemperaturstabilen Oxidkomponenten sind, desto mehr dieser Komponenten können in den kleinen Poren positioniert werden. Das Verhältnis von auf der Wand zu in der Wand vorhandenen oxydischen Komponenten hat naturgemäß auch einen wesentlichen Einfluss auf den Abgasgedruck des so hergestellten Fil-

tersubstrats. Die Beschichtungssuspension kann eine bimodale Partikeldurchmesser-
verteilung aufweisen. So kann in einem Schritt auf und in die Filterwand beschichtet
werden. Aufwandbeschichtungen werden bevorzugt dadurch erreicht, dass das kataly-
tisch aktive Material hochoberflächige Metallverbindungen, insbesondere -oxide enthält,
5 deren mittlere Partikelgröße (DIN 66160 – neueste Fassung am Anmeldetag) d50 der
Q3-Verteilung im Verhältnis zum mittleren Porendurchmesser des Filters d50 der Q3-
Verteilung bei bevorzugt $> 1 : 6$ und $< 1 : 1$ und besonders bevorzugt bei $> 1 : 3$ und < 1
: 2 liegt (<https://de.wikipedia.org/wiki/Partikelgr%C3%B6%C3%9Fenverteilung>). Eine
Obergrenze bildet gemeinhin der für den Fachmann bei entsprechenden Aufwandbe-
10 schichtungen als sinnvoll einzuschätzende Wert. In der vorliegenden Erfindung ist es
besonders bevorzugt, wenn eine Inwand-Beschichtung etabliert wird. Zur Bestimmung
des Anteils des Washcoats in der Wand des Wandflussfilters und des Anteils des
Washcoats auf der Wand des Wandflussfilters werden Rasterelektronenmikroskop-Auf-
nahmen mit Hilfe einer statistischen Graustufenauswertung ausgewertet. Dabei erschei-
15 nen freie Poren / Luft in einem katalytisch beschichteten Filter schwarz, während die
schwersten Elemente weiß erscheinen. Durch eine dem Fachmann bekannte geeignete
Wahl der Messeinstellungen kann der Unterschied zwischen Aktivmasse und Filter-Sub-
strat auf diese Weise aufgrund der Trennung der Graustufen ausgewertet werden.

Das Beschichtungsverfahren kann vorteilhafter Weise mehrmals hintereinander mit je-
20 weils gleichen oder jeweils unterschiedlichen katalytisch aktiven Materialien ausgeführt
werden. Wichtig ist hierbei, dass man zwischendurch im noch feuchten Zustand einen
entsprechenden erfindungsgemäßen Druckimpuls setzt, der dafür sorgt, dass die gro-
ßen Poren wie oben beschrieben möglichst wenig durch die Washcoatkomponenten des
Katalysators verstopft sind. Es sei erwähnt, dass die Beschichtung mit jeweils gleichen
25 oder jeweils unterschiedlichen katalytisch aktiven Materialien mit und ohne Zwischen-
trocknung ausgeführt werden kann.

In einem weiteren Aspekt bezieht sich die vorliegende Erfindung auch auf einen kataly-
tisch beschichteten keramischen Wandflussfilter für die Behandlung von Abgasen eines
Verbrennungsprozesses, wobei der Filter eine Porosität von $> 50 \%$ und einen mittleren
30 Porendurchmesser von $5 - 50 \mu\text{m}$ aufweist und hergestellt ist nach einem wie oben be-
schriebenen Verfahren. Es versteht sich von selbst, dass die für das Herstellungsverfah-
ren angegebenen bevorzugten Ausführungsformen mutatis mutandis auch auf den
Wandflussfilter zu treffen.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt dass vorteilhafter Weise ein entsprechender Filter angegeben wird, bei dem große Poren mit einem Porendurchmesser von $\geq 40 \mu\text{m}$, bevorzugt $\geq 45 \mu\text{m}$ und besonders bevorzugt $\geq 50 \mu\text{m}$ im Wesentlichen nicht mit katalytisch aktivem Material gefüllt sind. Der Ausdruck „im Wesentlichen“ bezeichnet hier die Tatsache, dass die entsprechenden, den Gasstrom durchlassenden Poren durch den Druckimpuls von dem oxydischen Material aus der Beschichtung möglichst vollständig (mindestens $> 80 \text{ Gew.}\%$, vorzugsweise $> 90 \text{ Gew.}\%$) befreit sind. Wie viel an Material in den Poren tatsächlich dann noch vorhanden ist, hängt dabei auch von der Intensität, der Dauer des Druckimpulses und der Geometrie der Poren sowie dem entsprechend eingesetzten Material und dessen Trocknungsgrad ab. In der Regel wird sich dann nicht mehr als $20 \text{ Gew.}\%$, vorzugsweise nicht mehr als $10 \text{ Gew.}\%$ und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als $5 \text{ Gew.}\%$ des in dem Wandflussfilter befindlichen katalytisch aktiven Materials in den oben angegebenen großen Poren befinden. Die Prozentangaben sind hier bezogen auf das Gewicht des festen Materials nach Applizieren des entsprechenden Druckimpulses.

In einem letzten Aspekt bezieht sich die vorliegende Erfindung auch auf die Verwendung des erfindungsgemäßen Filters in einem Verfahren zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen und/oder Kohlenmonoxid und/oder in einem Verfahren zur Stickoxidreduktion, welche aus einem Verbrennungsprozess, vorzugsweise dem eines Automotors stammen. Der erfindungsgemäße Filter wird besonders bevorzugt in Abgasanlagen eines Verbrennungsmotors als SDPF (SCR-Katalysator beschichtet auf einem Wandflussfilter), cGPF (3-Wege-Katalysator beschichtet auf einem Wandflussfilter), NDPF (NO_x-Speicher-Katalysator beschichtet auf einem Wandflussfilter) oder cDPF (Dieseloxida-tions-Katalysator beschichtet auf einem Wandflussfilter) verwendet.

Eine bevorzugte Anwendung ist die Entfernung von Stickoxiden aus mageren Abgasgemischen mittels dem SCR-Verfahren. Zu dieser SCR-Behandlung des vorzugsweise mageren Abgases wird in dieses Ammoniak oder eine Ammoniakvorläuferverbindung eingespritzt und beides über einen erfindungsgemäßen SCR-katalytisch beschichteten Wandflussfilter geleitet. Die Temperatur über dem SCR-Filter sollte dabei zwischen 150°C und 500°C , bevorzugt zwischen 200°C und 400°C oder zwischen 180°C und 380°C betragen, damit die Reduktion möglichst vollständig von Statten gehen kann. Besonders bevorzugt ist ein Temperaturbereich von 225°C bis 350°C für die Reduktion. Weiterhin werden optimale Stickoxid-Umsätze nur erzielt, wenn ein molares Verhältnis von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid vorliegt ($\text{NO}/\text{NO}_2 = 1$) bzw. das Verhältnis

NO₂/NO_x = 0,5 ist (G. Tuentner et al., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1986, 25, 633-636; EP1147801B1; DE2832002A1; Kasaoka et al., Nippon Kagaku Kaishi (1978), 6, 874 – 881; Avila et al., Atmospheric Environment (1993), 27A, 443 - 447). Optimale Umsätze beginnend mit 75% Konvertierung bereits bei 250°C bei gleichzeitig optimaler Selektivität zu Stickstoff werden gemäß der Stöchiometrie der Reaktionsgleichung



nur mit einem NO₂/NO_x-Verhältnis von um die 0,5 erzielt. Dies gilt nicht nur für SCR-Katalysatoren auf der Basis von Metall-ausgetauschten Zeolithen, sondern für alle gängigen, d.h. kommerziell erhältlichen SCR-Katalysatoren (sogenannte Fast-SCR). Ein entsprechender NO:NO₂-Gehalt kann durch Oxidationskatalysatoren, welche stromauf des SCR-Katalysators positioniert werden, erreicht werden.

Die eingesetzten Einspritzvorrichtungen können vom Fachmann beliebig gewählt werden. Geeignete Systeme können der Literatur entnommen werden (T. Mayer, Feststoff-SCR-System auf Basis von Ammoniumcarbamat, Dissertation, TU Kaiserslautern, 2005). Das Ammoniak kann über die Einspritzvorrichtung als solches oder in Form einer Verbindung in den Abgasstrom eingebracht werden, die bei den Umgebungsbedingungen Ammoniak entstehen lässt. Als solche kommen u.a. wässrige Lösungen von Harnstoff oder Ammoniumformiat in Frage, ebenso wie festes Ammoniumcarbamat. Diese können aus einer bereitgestellten, dem Fachmann an sich bekannten Quelle entnommen und in geeigneter Art und Weise dem Abgasstrom zugefügt werden. Besonders bevorzugt setzt der Fachmann Einspritzdüsen (EP0311758A1) ein. Mittels dieser wird das optimale Verhältnis von NH₃/NO_x eingestellt, damit eine möglichst vollständige Umsetzung der Stickoxide zu N₂ erfolgen kann.

Wandflussfilter mit einer SCR-katalytischen Funktion werden als SDPF bezeichnet. Häufig besitzen diese Katalysatoren eine Funktion zur Speicherung von Ammoniak und eine Funktion dahingehend, dass Stickoxide mit Ammoniak zusammen zu unschädlichem Stickstoff reagieren können. Ein NH₃-speichernder SCR-Katalysator kann nach dem Fachmann bekannten Typen ausgebildet sein. Vorliegend ist dies ein mit einem für die SCR-Reaktion katalytisch aktiven Material beschichteter Wandflussfilter, bei dem das katalytisch aktive Material - gemeinhin der „Washcoat“ genannt – in den Poren des Wandflussfilters vorhanden ist. Allerdings kann dieser neben der im eigentlichen Sinn katalytisch wirksamen Komponente auch weitere Materialien wie Binder aus Übergangs-

metalloxiden und hochoberflächige Trägeroxide wie Titanoxid, Aluminiumoxid, insbesondere gamma-Al₂O₃, Zirkon- oder Ceroxid enthalten. Als SCR-Katalysatoren eignen sich auch solche, die aus einem der unten aufgeführten Materialien aufgebaut sind. Es können jedoch auch zonierte oder mehrschichtige Anordnungen oder auch Anordnungen aus mehreren Bauteilen hintereinander (bevorzugt zwei oder drei Bauteile) mit gleichen oder verschiedenen Materialien als SCR-Komponente verwendet werden. Auch Mischungen verschiedener Materialien auf einem Substrat sind denkbar.

Das erfindungsgemäß diesbezüglich eingesetzte eigentliche katalytisch aktive Material wird bevorzugt aus der Gruppe der übergangsmetallausgetauschten Zeolithe oder zeolithähnlichen Materialien (Zeotype) ausgewählt. Derartige Verbindungen sind dem Fachmann hinreichend bekannt. Bevorzugt sind diesbezüglich Materialien aus der Gruppe bestehend aus Levynit, AEI, KFI, Chabazit, SAPO-34, ALPO-34, Zeolith β und ZSM-5. Besonders bevorzugt werden Zeolithe bzw. zeolithähnliche Materialien vom Chabazit-Typ, insbesondere CHA oder SAPO-34, sowie LEV oder AEI verwendet. Diese Materialien sind, um eine ausreichende Aktivität zu gewährleisten, vorzugsweise mit Übergangsmetallen aus der Gruppe bestehend aus Eisen, Kupfer, Mangan und Silber versehen. Ganz besonders vorteilhaft ist Kupfer in diesem Zusammenhang zu nennen. Das Metall zu Gerüstaluminium- oder beim SAPO-34 Gerüstsilizium-Verhältnis liegt in der Regel zwischen 0,3 und 0,6, vorzugsweise bei 0,4 bis 0,5. Der Fachmann weiß dabei, wie er die Zeolithe oder das zeolithähnliche Material mit den Übergangsmetallen zu versehen hat (EP0324082A1, WO1309270711A1, WO2012175409A1 sowie dort zitierte Literatur), um eine gute Aktivität gegenüber der Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak bereitstellen zu können. Ferner können auch Vanadiumverbindungen, Ceroxide, Cer-/Zirkonmischoxide, Titandioxid sowie wolframhaltige Verbindungen und Mischungen davon als katalytisch aktives Material verwendet werden.

Materialien, welche sich darüber hinaus für die Anwendung zur Speicherung von NH₃ als günstig erwiesen haben, sind dem Fachmann bekannt (US20060010857A1, WO2004076829A1). Als Speichermaterialien kommen insbesondere mikroporöse Feststoffe, z.B. so genannte Molekularsiebe zum Einsatz. Es können solche Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zeolithen, wie z.B. Mordenite (MOR), Y-Zeolithe (FAU), ZSM-5 (MFI), Ferrierite (FER), Chabazite (CHA) und andere „small pore zeolites“ wie LEV, AEI oder KFI, und β -Zeolithe (BEA) sowie zeolithähnlichen Materialien, wie z.B. Aluminiumphosphate (AIPO) und Siliziumaluminiumphosphat SAPO oder Mischungen davon eingesetzt werden (EP0324082A1). Besonders bevorzugt werden

ZSM-5 (MFI), Chabazite (CHA), Ferrierite (FER), ALPO- bzw. SAPO-34 und β -Zeolithe (BEA) eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden CHA, BEA und AIPO-34 bzw. SAPO-34 verwendet. Äußerst bevorzugt werden Materialien des LEV- oder CHA-Typs und hier höchst bevorzugt CHA oder LEV oder AEI verwendet. Sofern man als katalytisch aktives Material im SCR-Katalysator schon einen wie eben genannten Zeolithen oder zeolithähnliche Verbindung benutzt, kann naturgemäß die Zugabe weiteren NH_3 -speichernden Materials vorteilhafter Weise entfallen. Insgesamt sollte die Speicherkapazität der eingesetzten Ammoniakspeicherkomponenten im Frischzustand bei einer Messtemperatur von 200°C mehr als 0.9 g NH_3 pro Liter Katalysatorvolumen, bevorzugt zwischen $0,9 \text{ g}$ und $2,5 \text{ g NH}_3$ pro Liter Katalysatorvolumen und besonders bevorzugt zwischen $1,2 \text{ g}$ und $2,0 \text{ g NH}_3/\text{Liter Katalysatorvolumen}$ und ganz besonders bevorzugt zwischen $1,5 \text{ g}$ und $1,8 \text{ g NH}_3/\text{Liter Katalysatorvolumen}$ betragen. Die Ammoniakspeicherfähigkeit kann mit Hilfe einer Synthesegasanlage bestimmt werden. Hierzu wird der Katalysator zunächst bei 600°C mit NO -haltigem Synthesegas konditioniert, um Ammoniak Rückstände im Bohrkern vollständig zu entfernen. Nach Abkühlen des Gases auf 200°C wird anschließend, bei einer Raumgeschwindigkeit von z. B. 30000 h^{-1} , so lange Ammoniak in das Synthesegas dosiert, bis der Ammoniakspeicher des Bohrkerns vollständig gefüllt ist und die gemessene Ammoniakkonzentration nach dem Bohrkern der Eingangskonzentration entspricht. Die Ammoniakspeicherfähigkeit ergibt sich aus der Differenz der insgesamt dosierten und der abstromseitig gemessenen Ammoniakmenge bezogen auf das Katalysatorvolumen. Das Synthesegas ist hierbei typischerweise aus 450 ppm NH_3 , 5% Sauerstoff, 5% Wasser und Stickstoff zusammengesetzt.

Als Partikelfilter können alle im Stand der Technik üblichen Filterkörper aus keramischen Materialien eingesetzt werden. Poröse Wandflussfiltersubstrate aus Cordierit, Siliziumcarbid oder Aluminiumtitanat werden bevorzugt eingesetzt. Diese Wandflussfiltersubstrate weisen An- und Abströmkanäle auf, wobei jeweils die abströmseitigen Enden der Anströmkanäle und die anströmseitigen Enden der Abströmkanäle gegeneinander versetzt mit gasdichten „Stopfen“ verschlossen sind. Die Durchmesser der Anströmkanäle kann hierbei gleich oder ungleich dem Durchmesser der Abströmkanäle sein. Hierbei wird – wie eingangs schon gesagt - das zu reinigende Abgas, das das Filtersubstrat durchströmt, zum Durchtritt durch die poröse Wand zwischen An- und Abströmkanal gezwungen, was eine exzellente Partikelfilterwirkung bedingt. Durch die Porosität, Poren-/Durchmesser- und Dicke der Wand kann die Filtrationseigenschaft für Partikel ausgelegt werden. Das Katalysatormaterial kann in Form von Beschichtungen in und/oder auf den porösen Wänden zwischen An- und Abströmkanälen vorliegen. Es können

auch Filter zum Einsatz kommen, die direkt oder mithilfe von Bindern aus den entsprechenden Katalysatormaterialien extrudiert wurden, das heißt, dass die porösen Wände direkt aus dem Katalysatormaterial bestehen. Bevorzugt einzusetzende Filtersubstrate können der EP1309775A1, EP2042225A1 oder EP1663458A1 entnommen werden.

- 5 Mit der vorliegenden Erfindung ist es möglich, insbesondere SCR-katalytisch beschichtete Partikelfilter vom Wandflusstyp mit einer Inwand-Beschichtung herzustellen, die eine ausgesprochen gute Aktivität bei einem nicht wesentlich erhöhten Abgasgegen-
druck aufweisen. Dies war vor dem Hintergrund des bekannten Standes der Technik so nicht zu erwarten.

Fig. 1 Druckabfallkurven aufgetragen über Zeit. Unterdruck ist normiert auf 380 mbar (Maximalwert). Substrat: SiC – Filter mit Zeolithbeschichtung, 300 CPSI, 12 mil Wandstärke. (Erfindungsgemäße Ausführung.)

Fig. 2 Druckverlust vs Beladung für 3 Teile die erfindungsgemäß mit initialem Unterdruck von 380 mbar (mit den Bedingungen aus Fig. 1) beschichtet worden sind. Substrat: SiC – Filter mit Zeolithbeschichtung, 300 CPSI, 12 mil Wandstärke. (Erfindungsgemäße Ausführung.)

Fig. 3 Druckabfallkurven aufgetragen über Zeit. Unterdruck ist normiert auf 380 mbar (Maximalwert). Substrat: SiC – Filter mit Zeolithbeschichtung, 300 CPSI, 12 mil Wandstärke. (Nicht erfindungsgemäße Ausführung.)

Fig. 4 Druckverlust vs Beladung für 3 Teile die nicht erfindungsgemäß mit initialem Unterdruck von 380 mbar (mit den Bedingungen aus Fig. 3) beschichtet worden sind. Substrat: SiC – Filter mit Zeolithbeschichtung, 300 CPSI, 12 mil Wandstärke. (Nicht Erfindungsgemäße Ausführung.)

Fig. 5 Vergleich der Druckverlusterhöhung der beschichteten Filter in Relation zum Druckverlust des unbeschichteten Substrates in erfindungsgemäßer und nicht erfindungsgemäßer Ausführung. Substrat: SiC – Filter mit Zeolithbeschichtung, 300 CPSI, 12 mil Wandstärke.

Fig. 6 Druckabfallkurve während Druckimpuls aufgetragen über Zeit mit automatischer Falschlufklappe. Substrat: Cordierit – Filter mit Edelmetallhaltiger Oxidbeschichtung, 300 CPSI, 8 mil Wandstärke. (erfindungsgemäße Ausführung.)

Fig. 7 Druckabfallkurve während Druckimpuls ohne automatische Falschlufklappe. Substrat: Cordierit – Filter mit Edelmetallhaltiger Oxidbeschichtung, 300 CPSI, 8 mil Wandstärke. (nicht erfindungsgemäße Ausführung.). Die Fig. 7 hat zwar einen Peak bei 100 %, aber die Absaugung hat die Wirkung des Niveaus von ca. 80 % des initialen Unterdrucks und erzeugt damit einen schlechteren Druckverlust nach Beschichtung als die Bedingungen in Fig. 6.

Beispiele:

Vergleich des Anteils an beschichtetem Porenvolumen abhängig vom Porendurchmesser nach einer verfahrensgemäßen Beschichtung und Absaugung. Die großen Poren,
 5 die den Druckverlust maßgeblich bestimmen, sind größtenteils frei.

Cordierit 300/8

beschichtet mit 75g / l

Porendurchmesser	Porenvolumen in ml/g	
	beschichtet	unbeschichtet
µm		
<20	0,25	0,30
>20	0,35	0,55
>35	0,10	0,09
>50	0,07	0,07
>100	0,04	0,04
>150	0,03	0,03
>200	0,02	0,02
Total:	0,61	0,86

Die Tabelle zeigt beispielhaft, dass die Filtersubstrate im Bereich der großen Poren durch das Beschichten nach der hier beschriebenen Methode kaum Porenvolumen verlieren.

Im folgenden Versuch wurden die Absaugzeit und die Feststoffkonzentration variiert. Alle übrigen Prozess- und Einsatzstoffparameter wurden konstant gehalten. Die Ergebnisse zeigen, dass der Druckverlust am Filter mit steigender Absaugzeit deutlich verringert werden kann.

5 Entsprechend der Formel

$$\Delta p * t \sim 32 * \eta * \frac{L^2}{d^2}$$

konnten mehr große Poren freigesaugt bzw. freigeblasen werden

suction time sec	solid concentration of the slurry	Dry uptake	BP increase
2	35%	100%	16%
4	35%	99%	14%
2	42%	160%	131%
4	42%	153%	61%

- 10 Im folgenden Versuch wurden der Absaugdruckdifferenz und die Feststoffkonzentration variiert. Alle übrigen Prozess- und Einsatzstoffparameter wurden konstant gehalten. Die Ergebnisse zeigen, dass der Druckverlust am Filter mit steigender Startabsaugdruck verringert werden kann.

Entsprechend der Formel

$$\Delta p * t \sim 32 * \eta * \frac{L^2}{d^2}$$

- 15 konnten mehr große Poren freigesaugt bzw. freigeblasen werden

suction pressure mbar	solid concentration of the slurry	Dry uptake	BP increase
410	35%	99%	14%
380	35%	99%	17%
410	42%	157%	98%
380	42%	159%	109%

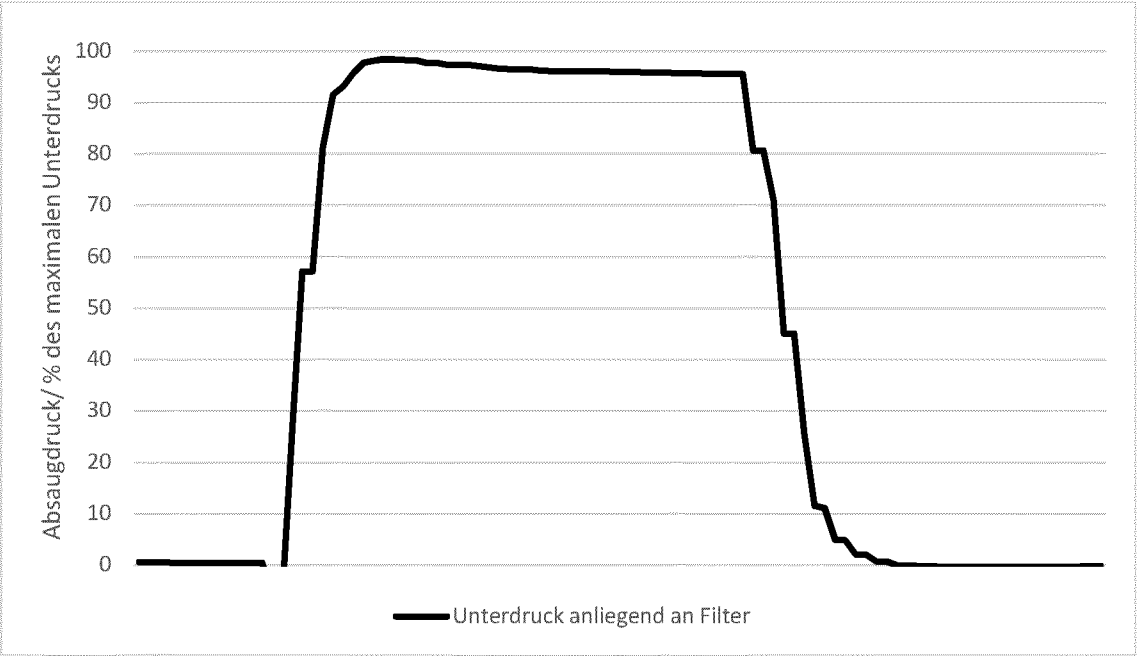
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von katalytisch beschichteten keramischen Wandfluss-
filtern mit optimiertem Abgasgegendruck für die Behandlung von Abgasen eines
Verbrennungsprozesses, wobei der Filter eine Porosität von $\geq 50\%$ und einen
mittleren Porendurchmesser von $5 - 50 \mu\text{m}$ aufweist,
dadurch gekennzeichnet, dass
man nachdem man das katalytisch aktive Material auf das Filtersubstrat aufge-
bracht hat, in einem direkt folgenden Schritt durch Druckerhöhung und/oder Dru-
ckerniedrigung in Form eines oder mehrerer Druckimpulse entgegen der Be-
schichtungsrichtung die den Volumenstrom über die Filterwand zu $> 50\%$ bestim-
menden Poren gezielt entleert, ohne dass die Menge an katalytisch aktivem Ma-
terial auf dem Filtersubstrat zu mehr als 20% erniedrigt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
das der Wandflussfilter eine bimodale Porengrößenverteilung aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass
man Stärke und/oder Dauer des Druckimpulses auf den Porendurchmessers der
Poren größer des d_{60} -Wertes des Filtersubstrats anpasst.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 – 3,
dadurch gekennzeichnet, dass
das katalytisch aktive Material hochoberflächige Metallverbindungen, vorzugs-
weise oxidische Komponenten enthält, deren mittlerer Partikeldurchmesser (D_{50})
weniger als der mittlere Porendurchmesser des Filtersubstrats beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 – 4,
dadurch gekennzeichnet, dass
man das Verfahren mehrmals hintereinander mit jeweils gleichen oder jeweils un-
terschiedlichen katalytisch aktiven Materialien ausführt.
6. Katalytisch beschichteter keramischer Wandflussfilter für die Behandlung von Ab-
gasen eines Verbrennungsprozesses, wobei der Filter eine Porosität von $> 50\%$

und einen mittleren Porendurchmesser von 5 – 50 µm aufweist, hergestellt nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

7. Filter nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, dass
- 5 Poren mit einem Porendurchmesser von ≥ 40 µm im Wesentlichen nicht mit katalytisch aktivem Material gefüllt sind.
8. Verwendung des Filters nach einem der Ansprüche 6 und/oder 7 in einem Verfahren zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen und/oder Kohlenmonoxid und/oder in einem Verfahren zur Stickoxidreduktion.
- 10 9. Verwendung des Filters nach Anspruch 8 als SDPF.

Fig. 1:



5 Fig. 2

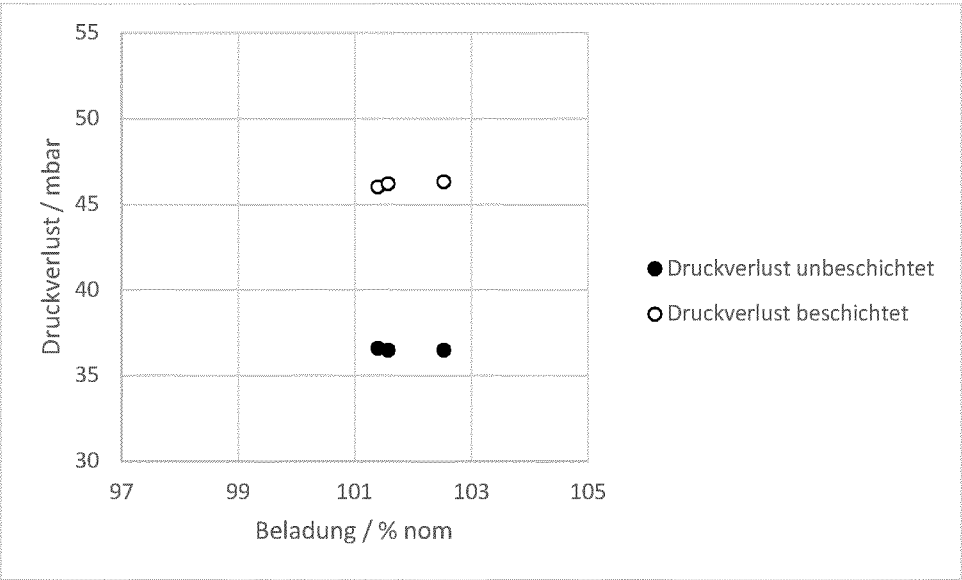


Fig. 3:

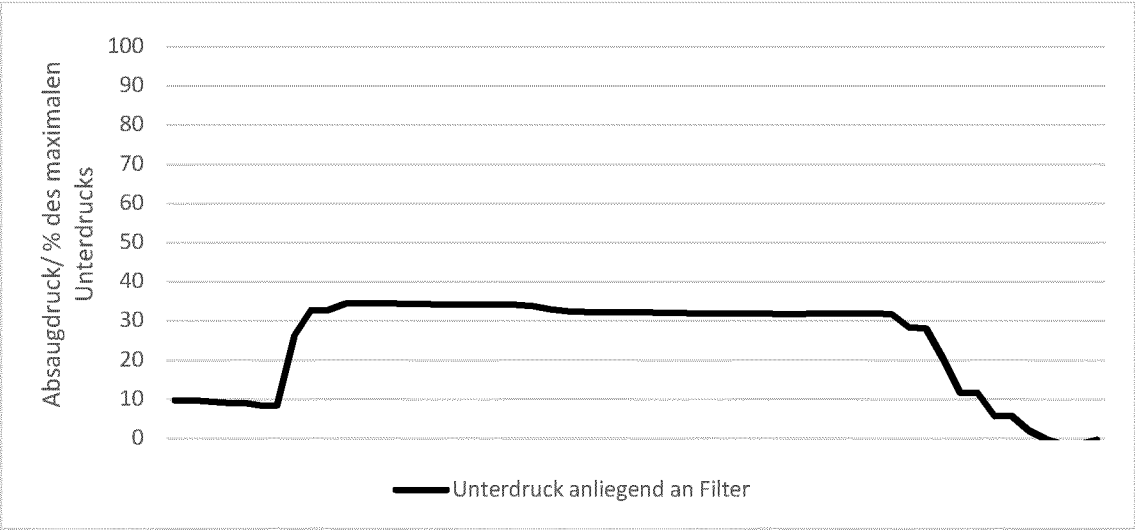


Fig. 4

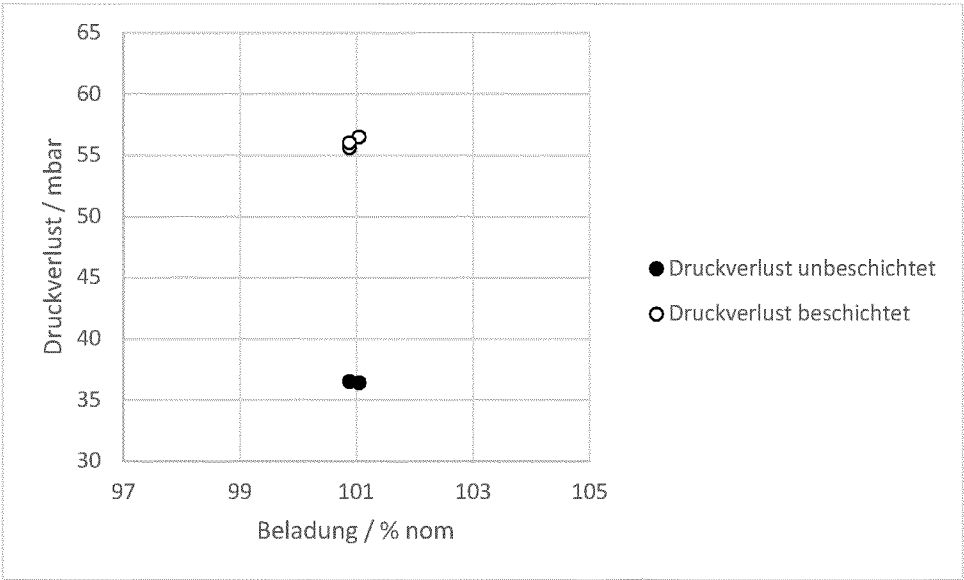


Fig. 5

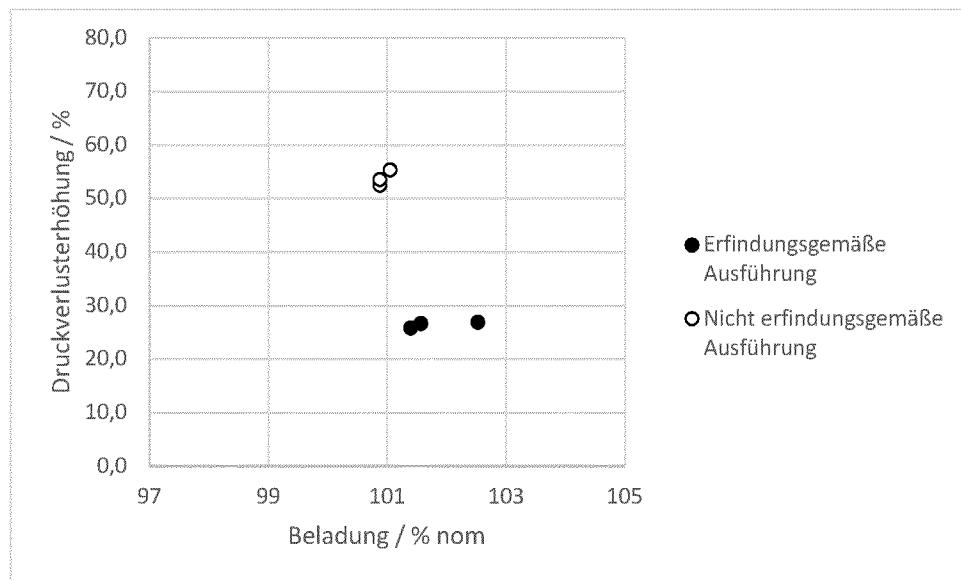
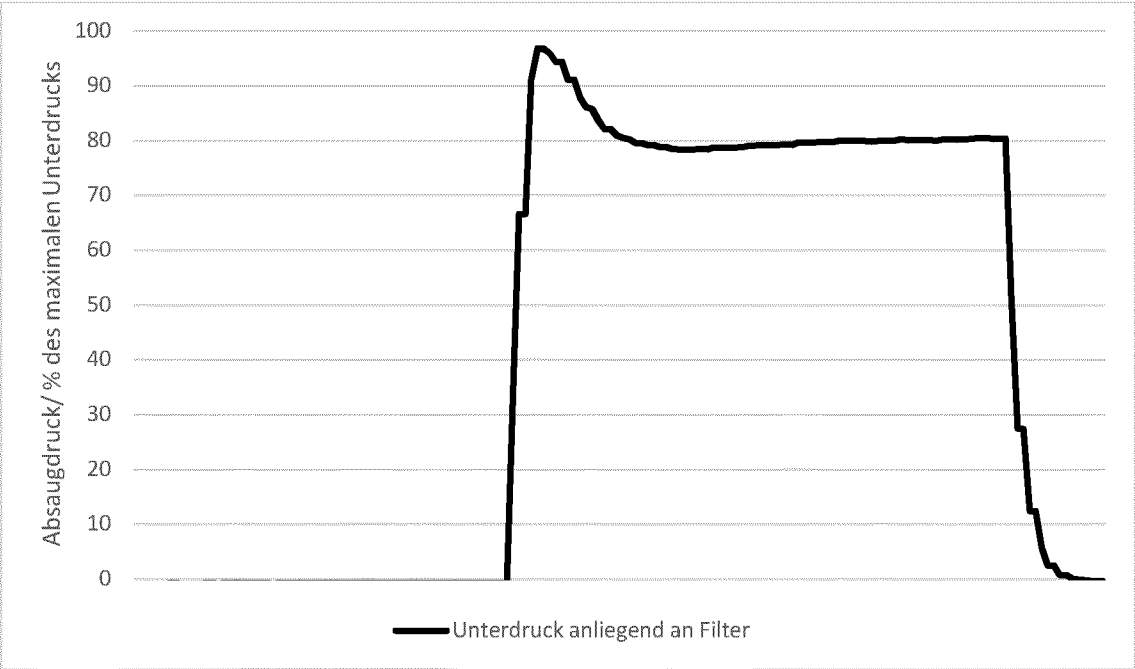


Fig. 6



Fig. 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/050011

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B01J 35/04**(2006.01)i; **B01J 37/02**(2006.01)i; **F01N 3/035**(2006.01)i; **B01D 53/94**(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J; F01N; B01D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2018001308 A1 (OHASHI TATSUYA [JP] ET AL) 04 January 2018 (2018-01-04) paragraphs [0015], [0040] - [0043], [0050], [0055] - [0058], [0068] figure 4 example 1	1-4,6-8
X	DE 102004040550 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]) 23 February 2006 (2006-02-23) paragraphs [0001], [0014], [0020], [0033] - [0046], [0049], [0050], [0053], [0059]	1-9
X	DE 102004051099 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]) 20 April 2006 (2006-04-20) paragraphs [0001], [0018] - [0030], [0038], [0046], [0048]	1-9
X	EP 1716903 B1 (CATALER CORP [JP]) 23 April 2014 (2014-04-23) cited in the application paragraphs [0001], [0009] - [0013], [0024] - [0027], [0031] - [0037] examples 1,2	1,4,6-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 February 2020

Date of mailing of the international search report

21 February 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

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

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

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

Authorized officer

Hackenberg, Stefan

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/050011

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
US	2018001308	A1	04 January 2018	EP	3207977 A1	23 August 2017
				JP	6279448 B2	14 February 2018
				JP	2016077980 A	16 May 2016
				US	2018001308 A1	04 January 2018
				WO	2016060029 A1	21 April 2016
DE	102004040550	A1	23 February 2006	DE	102004040550 A1	23 February 2006
				WO	2006021338 A1	02 March 2006
DE	102004051099	A1	20 April 2006	CN	101080276 A	28 November 2007
				DE	102004051099 A1	20 April 2006
				EP	1817107 A1	15 August 2007
				JP	5049131 B2	17 October 2012
				JP	2008516760 A	22 May 2008
				US	2009130294 A1	21 May 2009
				WO	2006042699 A1	27 April 2006
EP	1716903	B1	23 April 2014	EP	1716903 A1	02 November 2006
				JP	4480414 B2	16 June 2010
				JP	2005224668 A	25 August 2005
				US	2006287193 A1	21 December 2006
				WO	2005075051 A1	18 August 2005
				ZA	200601451 B	25 April 2007

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B01J35/04 B01J37/02 F01N3/035 ADD. B01D53/94		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B01J F01N B01D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2018/001308 A1 (OHASHI TATSUYA [JP] ET AL) 4. Januar 2018 (2018-01-04) Absätze [0015], [0040] - [0043], [0050], [0055] - [0058], [0068] Abbildung 4 Beispiel 1 -----	1-4,6-8
X	DE 10 2004 040550 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]) 23. Februar 2006 (2006-02-23) Absätze [0001], [0014], [0020], [0033] - [0046], [0049], [0050], [0053], [0059] -----	1-9
X	DE 10 2004 051099 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]) 20. April 2006 (2006-04-20) Absätze [0001], [0018] - [0030], [0038], [0046], [0048] ----- -/--	1-9
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
6. Februar 2020		21/02/2020
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Hackenberg, Stefan

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 716 903 B1 (CATALER CORP [JP]) 23. April 2014 (2014-04-23) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0001], [0009] - [0013], [0024] - [0027], [0031] - [0037] Beispiele 1,2 -----	1,4,6-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/050011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2018001308	A1	04-01-2018	EP	3207977 A1	23-08-2017
			JP	6279448 B2	14-02-2018
			JP	2016077980 A	16-05-2016
			US	2018001308 A1	04-01-2018
			WO	2016060029 A1	21-04-2016

DE 102004040550	A1	23-02-2006	DE	102004040550 A1	23-02-2006
			WO	2006021338 A1	02-03-2006

DE 102004051099	A1	20-04-2006	CN	101080276 A	28-11-2007
			DE	102004051099 A1	20-04-2006
			EP	1817107 A1	15-08-2007
			JP	5049131 B2	17-10-2012
			JP	2008516760 A	22-05-2008
			US	2009130294 A1	21-05-2009
			WO	2006042699 A1	27-04-2006

EP 1716903	B1	23-04-2014	EP	1716903 A1	02-11-2006
			JP	4480414 B2	16-06-2010
			JP	2005224668 A	25-08-2005
			US	2006287193 A1	21-12-2006
			WO	2005075051 A1	18-08-2005
			ZA	200601451 B	25-04-2007
