

(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  
26. November 2009 (26.11.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2009/140989 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*B01D 53/94* (2006.01) *F01N 3/035* (2006.01)  
*F01N 3/023* (2006.01) *F01N 3/20* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/008995

(22) Internationales Anmeldedatum:  
23. Oktober 2008 (23.10.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
08009493.1 23. Mai 2008 (23.05.2008) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **UMICORE AG & CO. KG** [DE/DE]; Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau-Wolfgang (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHNEIDER, Wolfgang** [DE/DE]; Eichenweg 1, 63517 Rodenbach (DE). **MUSSMANN, Lothar** [DE/DE]; Robert-Koch-Strasse 10, 63069 Offenbach (DE). **JESKE, Gerald** [DE/DE]; Goethestrasse 41, 63543 Neuberg (DE). **SCHIFFER, Michael** [DE/DE]; Leipziger Strasse 21a, 63505 Langenselbold (DE). **PFEIFER, Marcus** [DE/DE]; Wittkuller Strasse 154a, 42719 Solingen (DE).

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

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

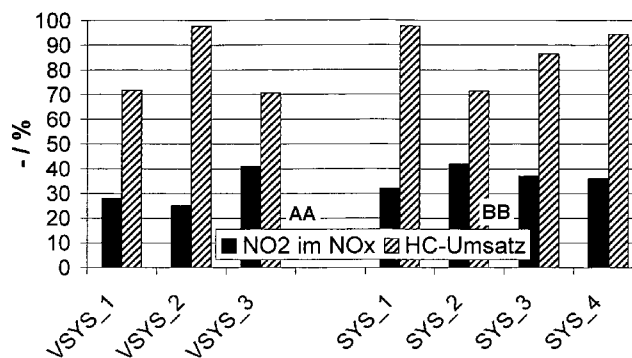
Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Identität des Erfinders (Regel 4.17 Ziffer i)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: DEVICE FOR THE PURIFICATION OF DIESEL EXHAUST GASES

(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG ZUR REINIGUNG VON DIESELABGASEN



Figur 5

AA NO2 in the NOx  
BB HC-conversion

(57) Abstract: The invention relates to a special device for the purification of diesel exhaust gases, which in the flow direction of the exhaust gas comprises an oxidation catalyst, a diesel particulate filter having a catalytically active coating and, downstream of a metering device for a reducing agent from an external reducing agent source, an SCR catalyst. The oxidation catalyst and the catalytically active coating of the diesel particulate filter comprise palladium and platinum. The ratio of the precious metals, which is to say platinum and palladium, in the overall system and on the individual components, which is to say the oxidation catalyst or catalytically coated diesel particulate filter, is adjusted such that both an optimal NO/NO<sub>2</sub> ratio is achieved in the exhaust gas in front of the downstream SCR catalyst, and optimal heating and HC conversion are achieved during active particulate filter generation.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2009/140989 A1



— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)*

**Veröffentlicht:**

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

---

Die Erfindung betrifft eine spezielle Vorrichtung zur Reinigung von Dieselaabgasen, die in Strömungsrichtung des Abgases einen Oxidationskatalysator, ein Dieselpartikelfilter mit katalytisch aktiver Beschichtung und, nachgeschaltet zu einer Dosierungsvorrichtung für ein Reduktionsmittel aus einer externen Reduktionsmittelquelle, einen SCR-Katalysator enthält. Der Oxidationskatalysator und die katalytisch aktive Beschichtung des Dieselpartikelfilters enthalten Palladium und Platin. Das Verhältnis der Edelmetalle Platin und Palladium im Gesamtsystem und auf den Einzelkomponenten Oxidationskatalysator bzw. katalytisch beschichtetes Dieselpartikelfilter sind so aufeinander abgestimmt, daß ein optimales NO/NO<sub>2</sub>- Verhältnis im Abgas vor dem nachgeordneten SCR-Katalysator einerseits, und ein optimales Aufheiz- und HC- Umsatzverhalten während einer aktiven Partikelfilterregeneration andererseits erreicht wird.

## Vorrichtung zur Reinigung von Dieselaabgasen

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine spezielle Vorrichtung zur Reinigung von Dieselaabgasen, die  
5 in Strömungsrichtung des Abgases einen Oxidationskatalysator, ein Dieselpartikelfilter  
mit katalytisch aktiver Beschichtung und, nachgeschaltet zu einer Einbringvorrichtung  
für ein Reduktionsmittel aus einer externen Reduktionsmittelquelle, einen SCR-  
Katalysator enthält.

Das Rohabgas von Dieselmotoren enthält neben Kohlenmonoxid CO, Kohlenwas-  
10 serstoffen HC und Stickoxiden NO<sub>x</sub> einen relativ hohen Sauerstoffgehalt von bis zu 15  
Vol.-%. Außerdem sind Partikelemissionen enthalten, die überwiegend aus Rußrück-  
ständen und gegebenenfalls organischen Agglomeraten bestehen und aus einer  
partiell unvollständigen Kraftstoffverbrennung im Zylinder herrühren.

Die Einhaltung künftig in Europa, Nordamerika und Japan geltender gesetzlicher  
15 Abgasgrenzwerte für Dieselfahrzeuge erfordert die gleichzeitige Entfernung von  
Partikeln und Stickoxiden aus dem Abgas. Die Schadgase Kohlenmonoxid und Kohlen-  
wasserstoffe können aus dem mageren Abgas durch Oxidation an einem geeigneten  
Oxidationskatalysator leicht unschädlich gemacht werden. Zur Entfernung der Partikel-  
emissionen sind Dieselpartikelfilter mit und ohne zusätzliche katalytisch aktive Be-  
20 schichtung geeignete Aggregate. Die Reduktion der Stickoxide zu Stickstoff  
(„Entstickung“ des Abgases) ist wegen des hohen Sauerstoffgehaltes schwieriger. Ein  
bekanntes Verfahren ist die selektive katalytische Reduktion (Selective Catalytic  
Reduktion SCR) der Stickoxide an einem geeigneten Katalysator, kurz SCR-Kata-  
lyikator. Dieses Verfahren gilt gegenwärtig für die Entstickung von Dieselmotoren-  
25 abgasen als bevorzugt. Die Verminderung der im Abgas enthaltenen Stickoxide  
erfolgt im SCR-Verfahren unter Zuhilfenahme eines aus einer externen Quelle in den  
Abgasstrang eindosierten Reduktionsmittels. Als Reduktionsmittel wird bevorzugt  
Ammoniak oder eine Ammoniak freisetzende Verbindung wie beispielsweise Harnstoff  
oder Ammoniumcarbammat eingesetzt. Das gegebenenfalls aus der Vorläuferverbindung  
30 in situ erzeugte Ammoniak reagiert am SCR-Katalysator mit den Stickoxiden aus dem  
Abgas in einer Komproportionierungsreaktion zu Stickstoff und Wasser.

Derzeit ist, um den aufkommenden gesetzlichen Vorgaben gerecht zu werden, eine  
Kombination der verschiedenen Abgasreinigungsaggregate unumgänglich. Eine Vor-

richtung zur Reinigung von Dieselmotorenabgasen muß mindestens einen oxidationsaktiven Katalysator und zur Entstickung einen SCR-Katalysator mit vorgeschalteter Einbringvorrichtung für Reduktionsmittel (bevorzugt Ammoniak oder Harnstofflösung) und externer Reduktionsmittelquelle (beispielsweise einen Zusatztank mit Harnstofflösung oder einen Ammoniakspeicher) enthalten. Falls es durch Optimierung der motorischen Verbrennung nicht gelingt, die Partikelemissionen so gering zu halten, daß diese über dem Oxidationskatalysator durch direkte Oxidation mit Sauerstoff entfernt werden können, ist zusätzlich der Einsatz eines Partikelfilters notwendig.

Entsprechende Abgasreinigungssysteme sind bereits beschrieben worden; einige befinden sich derzeit in der praktischen Erprobung.

So beschreibt die EP-B-1 054 722 ein System zur Behandlung von  $\text{NO}_x$ - und Partikelhaltigen Dieselabgasen, worin ein Oxidationskatalysator einem Partikelfilter vorgeschaltet ist. Abströmseitig zum Partikelfilter sind eine Reduktionsmittelquelle und eine Dosiereinrichtung für das Reduktionsmittel, sowie ein SCR-Katalysator angeordnet. Im hier beschriebenen Verfahren wird der  $\text{NO}_2$ -Anteil im Abgas und somit das  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Verhältnis durch wenigstens teilweise Oxidation von NO am Oxidationskatalysator erhöht, wobei das  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Verhältnis bevorzugt auf „ein vorbestimmtes, für den SCR-Katalysator optimales Niveau eingestellt wird“.

Dieses für den SCR-Katalysator optimale  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Verhältnis liegt für alle derzeit bekannten SCR-Katalysatoren um 1. Besteht das im Abgas enthaltene  $\text{NO}_x$  nur aus NO und  $\text{NO}_2$ , so liegt das optimale  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Verhältnis zwischen 0,3 und 0,7, bevorzugt zwischen 0,4 und 0,6 und besonders bevorzugt bei 0,5. Ob dieses Verhältnis vor dem SCR-Katalysator in einem System nach EP-B-1 054 722 erreicht wird, hängt von der Abgastemperatur und somit vom Betriebszustand des Motors, von der Aktivität des Oxidationskatalysators und der Ausgestaltung und Rußbelastung des dem Oxidationskatalysator nachgeschalteten Dieselpartikelfilters ab.

Das unbehandelte Abgas herkömmlicher Dieselmotoren enthält nur einen sehr geringen Anteil  $\text{NO}_2$  im  $\text{NO}_x$ . Den Hauptanteil der Stickoxide stellt Stickstoffmonoxid NO. Bei Überleiten dieses Rohabgases über den Oxidationskatalysator wird NO mindestens anteilig zu  $\text{NO}_2$  oxidiert. Wie hoch die  $\text{NO}_2$ -Bildungsrate ist, hängt von der Aktivität des Oxidationskatalysators und der Abgastemperatur ab. Ist auf dem abströmseitig angeordneten Dieselpartikelfilter eine signifikante Menge an Ruß abgeschieden, so wird der nach dem Oxidationskatalysator vorliegende  $\text{NO}_2$ -Anteil im  $\text{NO}_x$  bei aus-

reichender Abgastemperatur wieder verringert. Da bei der Oxidation von Ruß mit  $\text{NO}_2$  aus dem  $\text{NO}_2$  überwiegend  $\text{NO}$  entsteht, erfolgt dadurch jedoch keine Entstickung des Abgases. Dies muß über dem nachgeordneten SCR-Katalysator erfolgen, wofür das  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Verhältnis über der Gesamtheit von Oxidationskatalysator und Dieselpartikel-  
5 filter optimal eingestellt werden muß. EP-B-1 054 722 liefert jedoch keine technische Lehre dazu, wie diese Einstellung des  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Verhältnisses im Abgas vor dem SCR-Katalysator über der Gesamtheit von Oxidationskatalysator und Filter bewerkstelligt werden kann.

Eine wichtige Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine technische Lehre zur  
10 Einstellung eines möglichst optimalen  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Verhältnisses im Abgas vor SCR-Katalysator in einem Abgasreinigungssystem gemäß der EP-B-1 054 722 bereitzustellen.

Ein weiteres in der EP-B-1 054 722 nicht diskutiertes, in der Praxis aber auftretendes Problem besteht darin, daß die in diesem System erfolgende „passive“ Partikelfilterregeneration, d.h. der „in situ“ erfolgende Abbrand von Ruß durch Oxidation mit über  
15 dem Oxidationskatalysator erzeugtem  $\text{NO}_2$ , allein in der Regel nicht ausreichend ist, um ein Zusetzen des Partikelfilters mit Ruß und ein dadurch bedingtes Ansteigen des Abgasgegendruckes auf nicht akzeptable Werte zu verhindern. Es sind applikative Hilfsmaßnahmen nötig, durch die beispielweise zusätzliche, „aktive“ Dieselpartikelregenerationen vorgenommen werden können, wenn der Abgasgegendruck über dem  
20 Partikelfilter einen kritischen Schwellwert übersteigt.

Zu diesen Hilfsmaßnahmen gehört die zusätzliche Einspritzung von Kraftstoff in den Abgasstrang vor Oxidationskatalysator oder in den Zylinder des Brennraums während des Auslaßkolbenhubes. Der mit Hilfe dieser Einrichtung von Zeit zu Zeit ins Abgas gelangende unverbrannte Kraftstoff wird über dem Oxidationskatalysator unter  
25 Freisetzung von Wärme verbrannt; der Oxidationskatalysator wird als „Heizkatalysator“ verwendet, um den nachgeschalteten Dieselpartikelfilter auf Temperaturen aufzuheizen, die deutlich über der Rußzündtemperatur in Sauerstoff-haltiger Atmosphäre, d.h. im Bereich 500 bis 650°C liegen. Durch den so erzielten Temperaturanstieg werden die Rußpartikel mit dem im Abgas enthaltenen Sauerstoff „abgebrannt“.

30 Damit der Oxidationskatalysator als „Heizkatalysator“ in der „aktiven“ Dieselpartikelfilterregeneration arbeiten kann, muß er einige Anforderungen hinsichtlich Umsatzverhalten und Alterungsstabilität erfüllen. Er muß kurzzeitig hohe Mengen unverbrannter Kohlenwasserstoffe oxidativ umsetzen können, ohne daß dabei die

Oxidationsreaktion „absäuft“ und so zum Erliegen kommt. Dabei muß der Umsatz der unverbrannten Kohlenwasserstoffe möglichst vollständig sein, da der Durchbruch unverbrannter Kohlenwasserstoffe durch den Oxidationskatalysator spätestens am SCR-Katalysator, der weiter abströmseitig angeordnet ist, zu Vergiftungen desselben führen kann. Ein Durchbruch unverbrannter Kohlenwasserstoffe am Ende der Abgasanlage kann darüber hinaus zur Nichteinhaltung der gesetzlichen Grenzwerte führen. Je mehr Kraftstoff vollständig über dem Oxidationskatalysator verbrannt werden kann, um so flexibler gestaltet sich die Strategie für die aktive Regeneration. Weiterhin ist es eine wichtige Anforderung, daß der Oxidationskatalysator schon bei niedrigen Abgas-  
5      temperaturen (180 bis 250°C) „zündet“.  
10

In Summe soll ein auch als Heizkatalysator ideal geeigneter Oxidationskatalysator also sehr hohe HC-Umsatzraten schon bei möglichst geringen Abgastemperaturen zeigen, wobei der HC-Umsatz ab Erreichen der „Zündtemperatur“ (Light-Off-Temperatur) möglichst sprunghaft auf Maximalwerte ansteigen soll. Außerdem muß der Katalysator  
15      so alterungsstabil sein, daß er durch die während der Kohlenwasserstoffverbrennung erzeugte Exothermie in seiner Aktivität nicht zu stark beeinträchtigt wird. Diese Leistungsanforderungen werden im folgenden zusammenfassend als „heat-up-Performance“ bezeichnet.

Es ist eine weitere wichtige Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Abgasreinigungssystem mit dem in EP-B-1 054 722 beschriebenen Grundaufbau bereitzustellen, in dem der Oxidationskatalysator im Falle einer „aktiven“ Partikelfilterregeneration eine  
20      möglichst gute „heat-up-Performance“ zeigt.

Die beiden genannten Aufgaben werden durch eine Vorrichtung zur Reinigung von Diesela-  
25      bgasen gelöst, die in Strömungsrichtung des Abgases einen Oxidationskatalysator, ein Dieselpartikelfilter mit katalytisch aktiver Beschichtung, eine Einbringvorrichtung für ein Reduktionsmittel aus einer externen Reduktionsmittelquelle und einen SCR-Katalysator enthält, wobei der Oxidationskatalysator und die katalytisch aktive Beschichtung des Dieselpartikelfilters Palladium und Platin enthalten. Die Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Gesamtmenge an  
30      Palladium zur Gesamtmenge an Platin zwischen 8 : 1 und 1 : 15 liegt, wobei zugleich das Verhältnis Platin : Palladium im Oxidationskatalysator nicht größer als 6 : 1 ist, während das Verhältnis Platin : Palladium in der katalytisch aktiven Beschichtung des Dieselpartikelfilters nicht geringer als 10 : 1 ist.

Mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist einerseits gewährleistet, daß vor dem SCR-Katalysator in der überwiegenden Mehrzahl der für Dieselfahrzeuge typischen Betriebszustände, in denen signifikante Stickoxid-Gehalte im zu reinigenden Abgas vorhanden sind, ein möglichst optimales  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Verhältnis anliegt. Andererseits ist  
5 gewährleistet, daß der Oxidationskatalystor eine hinreichend gute „heat-up-Performance“ aufweist, um in wichtigen Betriebspunkten eine „aktive“ Dieselpartikelfilterregeneration zu ermöglichen.

Der Erfindung liegen die folgenden Erkenntnisse zugrunde:

Es ist bekannt, daß Oxidationskatalysatoren mit hohen Platingehalten in Dieselabgasen hohe Umsatzraten in der Oxidation von  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  bewirken. Es ist weiterhin  
10 bekannt, daß Oxidationskatalysatoren, die viel Palladium enthalten, hohe Mengen unverbrannter Kohlenwasserstoffe im Dieselabgas schon bei geringen Temperaturen recht vollständig umsetzen können. Leider zeigen Katalysatoren mit hohen Plattingehalten die Neigung, bei anstehenden hohen Kohlenwasserstoffgehalten zu verlöschen, während Palladium keine hinreichende  $\text{NO}$ -Oxidationsaktivität aufweist. Hierin  
15 liegt ein Zielkonflikt zwischen der geforderten  $\text{NO}$ -Umsatzleistung eines Katalysators einerseits und seiner „heat-up-Performance“ andererseits. Dieser Konflikt kann schon aus Kostengründen nicht durch eine einfache „Addition“ der beiden Edelmetalle Palladium und Platin im Oxidationskatalysator aufgelöst werden.

20 Die Erfinder haben nun festgestellt, daß es vorteilhaft ist, wenn der wesentliche Beitrag zur  $\text{NO}_2$ -Bildung beim Überleiten des Abgasstromes über das Dieselpartikelfilter erfolgt. Dies ist insofern überraschend, als daß bislang angenommen wurde, man könne nur durch hohe  $\text{NO}_2$ -Bildungsraten über dem Oxidationskatalysator ein hinreichendes Maß an „passiver“ Partikelfilterregeneration erzielen, um die Anzahl  
25 ergänzender „aktiver“ Dieselpartikelfilterregenerationen möglichst gering zu halten. Die Arbeiten der Erfinder deuten jedoch darauf hin, daß ein Mehraufwand an „aktiver“ Partikelfilterregeneration bei zielgerichteter Verteilung der Edelmetalle Platin und Palladium über Oxidationskatalysator und Partikelfilter vermieden werden und trotzdem eine gute „heat-up-Performance“ des Oxidationskatalysators bei gleichzeitiger Ein-  
30 stellung eines optimierten  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Verhältnis im Abgas vor SCR-Katalysator gewährleistet werden kann.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die Gesamtmenge an Edelmetall in der erfindungsgemäßen Vorrichtung einen untergeordneten Einfluß auf das nach Partikel-

filter erzielbare  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Verhältnis hat. Von Bedeutung für das  $\text{NO}_2$ -Bildungsverhalten sind dagegen das Platin : Palladium-Verhältnis und die Verteilung der Edelmetalle Platin und Palladium über die Abgasreinigungsaggregate Oxidationskatalysator und Partikelfilter.

- 5 Im Unterschied dazu zeigt sich, daß die „heat-up“-Performance des Oxidationskatalysators mit zunehmendem Edelmetallgehalt des Oxidationskatalysator verbessert wird, vorausgesetzt, daß das Verhältnis Platin : Palladium im Oxidationskatalysator einen Wert von 6 : 1 nicht übersteigt. Bevorzugt liegt das Verhältnis Platin : Palladium im Oxidationskatalysator zwischen 0,5 : 1 und 3 : 1, besonders bevorzugt zwischen 1 : 1  
10 und 2,5 : 1. Um zugleich ein für den nachgeschalteten SCR-Katalysator möglichst optimales  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Verhältnis nach Dieselpartikelfilter zu erzielen, ist es erforderlich, daß das Verhältnis Platin : Palladium in der katalytisch aktiven Beschichtung des Dieselpartikelfilters nicht geringer ist als 10 : 1. Das Verhältnis von Platin zu Palladium in der katalytisch aktiven Beschichtung des Dieselpartikelfilters liegt in bevorzugten  
15 Ausführungsformen zwischen 12 : 1 und 14 : 1.

Werden diese Rahmenbedingungen eingehalten, so kann das Verhältnis der Gesamtmenge an Palladium zur Gesamtmenge an Platin in der Vorrichtung über einen sehr weiten Bereich variiert werden, nämlich zwischen 8 : 1 und 1 : 15, bevorzugt zwischen 2 : 1 und 1 : 10 und besonders bevorzugt zwischen 1 : 1 und 1 : 7, womit sich  
20 kostenoptimierte Abgassysteme für praktisch alle derzeit in Anwendung und Testung befindlichen und viele zukünftige Dieselfahrzeuge bereitstellen lassen.

Typischerweise liegen Oxidationskatalysator und Dieselpartikelfilter in Form von zwei separaten Bauteilen vor. Diese können, wenn beispielsweise in der Abgasanlage eines Diesel-Pkw nur wenig Bauraum zur Verfügung steht, gegebenenfalls in einem  
25 Gehäuse untergebracht sein. Ebenso ist die Positionierung in zwei verschiedenen Gehäusen an unterschiedlichen Positionen (in Motornähe und/oder im Unterboden des Fahrzeugs) möglich.

Üblicherweise besteht der Oxidationskatalysator aus einer Platin und Palladium enthaltenden katalytisch aktiven Beschichtung, die auf einen keramischen oder metallischen  
30 Durchflußwabenkörper aufgebracht ist. Bevorzugt werden keramische Durchflußwabenkörper eingesetzt, die Zelldichten von 15 bis 150 Zellen pro Quadratzentimeter, besonders bevorzugt 60 bis 100 Zellen pro Quadratzentimeter aufweisen. Die Kanal-

wandstärke bevorzugter Tragkörpern liegt zwischen 0,05 und 0,25 Millimetern, besonders bevorzugt zwischen 0,07 und 0,17 Millimetern.

Das Dieselpartikelfilter besteht aus einer Platin und Palladium enthaltenden katalytisch aktiven Beschichtung und einem Filterkörper. Als Filterkörper sind metallische und  
5 keramische Filterkörper geeignet, beispielsweise metallische Gewebe- und Gestrickkörper. Bevorzugt werden Wandflußfiltersubstrate aus keramischem Material oder Siliciumcarbid eingesetzt. Besonders bevorzugt ist die Platin und Palladium enthaltende katalytisch aktive Beschichtung in die Wand eines solchen Wandflußfiltersubstrats aus keramischem Material oder Siliciumcarbid eingebracht.

10 In der erfindungsgemäßen Vorrichtung werden geeigneterweise ein Oxidationskatalysator, der aus einer Platin und Palladium enthaltenden katalytisch aktiven Beschichtung auf einem keramischen oder metallischen Durchflußwabenkörper besteht, und ein Dieselpartikelfilter, das aus einer Platin und Palladium enthaltenden katalytisch aktiven Beschichtung und einem Filterkörper besteht, so ausgewählt, daß das Volumen-  
15 verhältnis von Durchflußwabenkörper zu Filterkörper zwischen 1 : 1,5 und 1 : 5 liegt. Bevorzugt beträgt das Volumenverhältnis von Durchflußwabenkörper zu Filterkörper zwischen 1 : 2 und 1 : 4.

Sowohl im Oxidationskatalysator als auch im Dieselpartikelfilter einer erfindungsgemäßen Vorrichtung sind Platin und Palladium in einer katalytisch aktiven Beschichtung  
20 enthalten. Die Edelmetalle Platin und Palladium liegen bevorzugt auf einem oder mehreren oxidischen Trägermaterialien vor. Sie können getrennt auf gegebenenfalls unterschiedlichen Trägermaterialien aufgebracht sein oder gemeinsam auf einem oder mehreren Trägermaterialien vorliegen. Dabei sind die Trägermaterialien ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumoxid, Lanthanoxid-stabilisiertem Aluminiumoxid, Alumosilikat, Siliciumdioxid, Titandioxid, Ceroxid, Cer-Zirkon-Mischoxid,  
25 Seltenerdmetall-Sesquioxid, Zeolith und Mischungen davon. Bevorzugt werden Aluminiumoxid, Lanthanoxid-stabilisiertes Aluminiumoxid, Alumosilikat, Titandioxid und Zeolith als Trägermaterialien eingesetzt.

In den bevorzugten Ausführungsformen des Oxidationskatalysators liegen Platin  
30 und/oder Palladium aufgebracht auf Aluminiumoxid und/oder Aluminiumsilikat als Trägermaterial vor. In den bevorzugten Ausführungsformen des Dieselpartikelfilters liegen Platin und/oder Palladium aufgebracht auf Lanthan-stabilisiertem Aluminiumoxid vor. Die katalytisch aktive Beschichtung des Oxidationskatalysators enthält außerdem

bevorzugt Zeolith. Ob Zeolith auch in der katalytisch aktiven Beschichtung des Dieselpartikelfilters vorhanden sein sollte, hängt im wesentlichen vom Anwendungsbereich der erfindungsgemäßen Vorrichtung ab. Soll die Vorrichtung zur Reinigung von Dieselpartikelfiltern in Personenkraftwagen eingesetzt werden, so sind Dieselpartikelfilter, die Zeolith in der katalytisch aktiven Beschichtung enthalten, bevorzugt. Bei Nutzfahrzeuganwendungen führt ein wirksamer Zeolith-Anteil in der katalytisch aktiven Beschichtung des Dieselpartikelfilters jedoch nicht selten zu unerwünschten Nachteilen bezüglich des Staudruckverhaltens, weshalb hier Zeolith-freie Dieselpartikelfilter häufig geeigneter sind.

Die Aufbringung der Edelmetalle auf die genannten, bevorzugten Trägermaterialien erfolgt nach den üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren der Injektion, der Auf-fällung, der mit „incipient wetness“ bezeichneten Arbeitsmethode und anderen, aus der Literatur bekannten Techniken. Welche der sich im Stand der Technik darstellenden Methoden jeweils zu bevorzugen ist, hängt nicht zuletzt von der damit erzielbaren Edelmetallpartikelgröße und der Zielapplikation ab.

So wurde beobachtet, daß an Platin-reichen Edelmetallpartikeln mit einer mittleren Partikelgröße von 5 bis 10 Nanometern besonders hohe Ausbeuten in der NO-Oxidation erzielt werden können. Um solche großen, Platin-reichen Edelmetallpartikel auf dem Trägermaterial zu erzeugen, kann man beispielsweise ein herkömmliches Fällungsinjektionsverfahren unter Verwendung einer nur mäßig auf dem Trägermaterial sorbierenden Edelmetallvorläuferverbindung wählen. Wird eine derart hergestellte Beschichtungssuspension in die Wand eines Wandflußfiltersubstrates eingebracht, so entsteht ein katalytisch aktiviertes Dieselpartikelfilter mit ausgesprochen hoher NO-Oxidationsleistung im frisch hergestellten Zustand. Ein solches Bauteil eignet sich in einer erfindungsgemäßen Abgasreinigungs-vorrichtung in Kombination mit einem Oxidationskatalysator, der ein Platin : Palladium-Verhältnis nicht größer als 6 : 1 aufweist, besonders zur Reinigung von Dieselpartikelfiltern in Applikationen mit sehr geringer Betriebstemperatur des Filters (mittlere Temperatur im NEDC < 250°C).

Für Hochtemperaturanwendungen oder zur Reinigung stark partikelhaltiger Dieselpartikelfilter, wenn häufige „aktive“ Dieselpartikelfilterregenerationen nötig sind, ist es dagegen von größerer Bedeutung, daß die Abgasreinigungs-vorrichtung und somit die Abgasreinigungsaggregate eine hohe thermische Alterungsstabilität aufweisen. Die für eine solche Anwendung bevorzugten Edelmetall-haltigen Komponenten können

beispielsweise dadurch erzeugt werden, daß das meist oxidische Trägermaterial mit einer geeigneten wässrigen Lösung einer Edelmetallvorläuferverbindung porenfüllend, jedoch unter Erhalt seiner Rieselfähigkeit befeuchtet wird. Dann wird das Edelmetall in den Poren in einem sich anschließenden Schnellkalzinationsverfahren thermisch fixiert.

- 5 Die aus einem solchen Prozeß resultierenden edelmetallhaltigen Pulverkomponenten können zu einer Beschichtungssuspension verarbeitet und auf einen Durchflußwabenkörper und/oder Filterkörper auf- bzw. eingebracht werden.

- Die Aufbringung der katalytisch aktiven Beschichtung auf Durchflußwabenkörper und Filterkörper bzw. die Einbringung derselben in die Wand des Wandflußfiltersubstrates erfolgt nach den üblichen Tauchbeschichtungsverfahren bzw. Pump- und Saug-Beschichtungsverfahren mit sich anschließender thermischer Nachbehandlung (Kalzination und gegebenenfalls Reduktion mit Formiergas oder Wasserstoff), die für diese Abgasreinigungsaggregate aus dem Stand der Technik hinreichend bekannt sind.
- 10

- In der erfindungsgemäßen Vorrichtung können alle bisher bekannten SCR-Katalysatoren eingesetzt werden. Gut geeignet sind insbesondere Vanadiumoxid-basierte SCR-Katalysatoren und mit Eisen und/oder Kupfer ausgetauschte Zeolithverbindungen, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt und kommerziell erhältlich sind. Ferner eignen sich Übergangsmetalloxid-basierte SCR-Katalysatortechnologien, die beispielsweise Ceroxide oder Cer-Übergangsmetall-Mischoxide und/oder Wolframoxid enthalten.
- 15
- 20

Die Vorrichtung eignet sich zur Reinigung von Dieselabgasen und kann bevorzugt in Kraftfahrzeugen eingesetzt werden. Beim Durchleiten der zu reinigenden Dieselabgase durch die erfindungsgemäße Vorrichtung unter den für diese Aufgabe typischen Bedingungen werden alle im Dieselabgas enthaltenen Emissionen vermindert.

- 25 Im folgenden sollen einige Beispiele und Figuren die Erfindung näher beschreiben. Es zeigen:

- Figur 1: NO-Umsatz im Modellgas als Funktion der Temperatur vor Katalysator als typisches Meßergebnis bei der Bestimmung des mittleren  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Verhältnis für den Temperaturbereich 200 bis 400°C; das mittlere  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Verhältnis wird daraus durch Ermittlung der Fläche unter der Kurve (Integration) und Division durch die die Summe aus derselben
- 30

und des entsprechenden Integralwerts über der Kurve (bis 100 %) in den Grenzen 200 – 400°C erhalten.

5 Figur 2: Mittleres NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>-Verhältnis 200 – 400°C im Modellabgas nach Dieselpartikelfilter in den erfindungsgemäßen Systemen SYS\_1, SYS\_2, SYS\_3 und SYS\_4 und in den Vergleichssystemen VSYS\_1, VSYS\_2 und VSYS\_3.

10 Figur 3: Verlauf der HC-Konzentration nach Dieselpartikelfilter als Funktion der Meßzeit in einem „Heat-up-Experiment“ im Modellabgas; Start der n-Dodekan-Dosierung bei t = 900 s; Temperatur im Reaktor = const. = 250°C; Versuchsende bei t = 1800 s; zur Beurteilung der „Heat-up-Performance“ wird die Höhe des HC-Durchbruchs nach Einschwingen (im gezeigten Beispiel zwischen bei t = 1500 – 1750 s) angegeben.

15 Figur 4: HC-Durchbruch [Vppm] im „Heat-up-Experiment“ nach Dieselpartikelfilter in den erfindungsgemäßen Systemen SYS\_1, SYS\_2, SYS\_3 und SYS\_4 und in den Vergleichssystemen VSYS\_1, VSYS\_2 und VSYS\_3.

20 Figur 5: Zusammengefaßtes Ergebnis der Modellgasuntersuchungen – über dem Gesamtsystem erzielter HC-Umsatz [%] im „Heat-up-Experiment“ und mittleres NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>-Verhältnis in [% NO<sub>2</sub> im NO<sub>x</sub>] für den Temperaturbereich 200 bis 400°C in den erfindungsgemäßen Systemen SYS\_1, SYS\_2, SYS\_3 und SYS\_4 und in den Vergleichssystemen VSYS\_1, VSYS\_2 und VSYS\_3.

#### Untersuchungen im Modellabgas:

25 Zur Untersuchung im Modellabgas wurden verschiedene Oxidationskatalysatoren und Dieselpartikelfilter hergestellt. Edelmetallmengen und –verhältnisse wurden so gewählt, daß für alle Vorrichtungen enthaltend Oxidationskatalysator und Dieselpartikelfilter dieselben Edelmetallkosten resultierten.

30 Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Oxidationskatalysatoren und Vergleichskatalysatoren wurde homogenes Silicium-Aluminium-Mischoxid (5 Gew.-% SiO<sub>2</sub> bezogen auf die Gesamtmasse des Mischoxids; BET-Oberfläche: 150 m<sup>2</sup>/g) mit einer wässrigen Lösung von Tetraaminplatin-acetat und Tetraaminpalladium-nitrat porenfüllend befeuchtet, wobei die Rieselfähigkeit des Pulvers erhalten blieb. Dabei wurden

Edelmetallgehalt der Lösung und Edelmetallverhältnis entsprechend der zu erreichenden Zielmengen und -verhältnisses (vgl. nachstehende Tabelle) in den herzustellenden Katalysatoren gewählt. Zur Fixierung des Edelmetalls wurde das Feuchtpulver für die Dauer von 4 Stunden bei 300°C kalziniert. Das so erhaltene katalytisch aktivier-

5 te Pulver wurde in Wasser suspendiert, vermahlen und in einem konventionellen Tauchbeschichtungsverfahren auf einen zylindrischen Durchflußwabenkörper mit einem Durchmesser von 118 Millimetern und einer Länge von 61 Millimetern aufgebracht. Der Durchflußwabenkörper wies 62 Zellen pro Quadratzentimeter und eine Zellwandstärke von 0,17 Millimetern auf. Die resultierenden Katalysatoren wurden für die

10 Dauer von 4 Stunden bei 300°C kalziniert und anschließend bei 500°C für die Dauer von 2 Stunden mit Formiergas behandelt. Die derart hergestellten Oxidationskatalysatoren sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Kat-Ident	Gesamtedelmetallgehalt [g/L ]	Edelmetallverhältnis Pt : Pd
VDOC_A	2,108	20 : 1
VDOC_B	0,773	20 : 1
DOC_1	2,277	6 : 1
DOC_2	2,229	6 : 1
DOC_3	0,834	6 : 1
DOC_4	2,103	2 : 1
DOC_5	2,848	1 : 1

Anmerkungen:

- Der Gesamtedelmetallgehalt in Gramm ist bezogen auf das Volumen des Katalysators.
  - Kat-Identis mit Präfix „DOC“ bezeichnen erfindungsgemäße Katalysatoren. Kat-Identis mit Präfix „VDOC“ bezeichnen Vergleichskatalysatoren.
- 15

Zur Herstellung der für die Systeme benötigten katalytisch beschichteten Dieselpartikelfilter wurde ein Lanthanoxid-stabilisiertes Aluminiumoxid (4 Gew.-%  $\text{La}_2\text{O}_3$  bezogen auf die Gesamtmasse des Mischoxids; BET-Oberfläche: 180  $\text{m}^2/\text{g}$ ) mit einer wässrigen Lösung von Tetraaminplatin-acetat und Tetraaminpalladium-nitrat porenfüllend befeuchtet, wobei die Rieselfähigkeit des Pulvers erhalten blieb. Dabei wurden Edelmetallgehalt der Lösung und Edelmetallverhältnis entsprechend der zu erreichenden Zielmengen und -verhältnisses (vgl. nachstehende Tabelle) in den herzustellenden beschichteten Partikelfilter gewählt. Zur Fixierung des Edelmetalls wurde das Feuchtpulver für die Dauer von 4 Stunden bei 300°C kalziniert. Das so erhaltene

20

25

katalytisch aktivierte Pulver wurde in Wasser suspendiert, vermahlen und in einem konventionellen Tauchbeschichtungsverfahren in die Wände eines zylindrischen, keramischen Wandflußfiltersubstrats (DURATRAP CO 200/12) mit einem Durchmesser von 144 Millimetern und einer Länge von 152,4 Millimetern eingebracht. Dabei wurde

5 eine aufzubringende Beschichtungsmenge von 15 Gramm pro Liter, bezogen auf das Substratvolumen, gewählt. Das Wandflußfiltersubstrat wies 31 wechselseitig verschlossene Zellen pro Quadratzentimeter und eine Zellwandstärke von 0,3 Millimetern auf. Die resultierenden katalytisch aktivierten Dieselpartikelfilter wurden für die Dauer von 4 Stunden bei 300°C kalziniert und anschließend bei 500°C für die Dauer von 2

10 Stunden mit Formiergas behandelt. Der nachfolgenden Tabelle ist zu entnehmen, welche Dieselpartikelfilter derart hergestellt wurden:

Kat-Ident	Gesamtedelmetallgehalt [g/L ]	Edelmetallverhältnis Pt : Pd
VDPF_A	0,176	4 : 1
DPF_1	0,706	12 : 1
DPF_2	0,177	12 : 1
DPF_3	0,353	12 : 1
DPF_4	0,265	14 : 1

Anmerkungen:

- Der Gesamtedelmetallgehalt in Gramm ist bezogen auf das Volumen des Dieselpartikelfilters.
  - Kat-Identis mit Präfix „DPF“ bezeichnen erfindungsgemäße Dieselpartikelfilter. Kat-Identis mit Präfix „VDPF“ bezeichnen Vergleichsteile.
- 15

Die so erhaltenen Oxidationskatalysatoren und Dieselpartikelfilter wurden vor Charakterisierung einer synthetischen Alterungsprozedur unterzogen. Dazu wurden die Teile in einem Ofen bei 750°C für die Dauer von 16 Stunden einer Atmosphäre aus 10 Vol.-% Wasserdampf und 10 Vol.-% Sauerstoff in Stickstoff ausgesetzt.

20

Zur anschließenden Untersuchung im Modellabgas wurden den so behandelten Oxidationskatalysatoren und Dieselpartikelfiltern Bohrkern mit einem Durchmesser von 25,4 Millimetern entnommen. Die so erhaltenen Prüflinge wurden zu den in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Systemen zusammengesetzt und getestet:

System-Ident	Oxidationskatalysator (Anströmseite)	Dieselpartikelfilter (Abströmseite)	Gesamt-Edelmetallgehalt [g/L]	Gesamt-Edelmetallverhältnis Pt : Pd	Volumenverhältnis DOC : DPF
VSYS_1	VDOC_A	VDPF_A	0,729	12,5 : 1	1 : 2,5
VSYS_2	DOC_1	VDPF_A	0,777	5,6 : 1	1 : 2,5
VSYS_3	VDOC_B	DPF_1	0,725	13,7 : 1	1 : 2,5
SYS_1	DOC_2	DPF_2	0,764	6,6 : 1	1 : 2,5
SYS_2	DOC_3	DPF_1	0,743	9,2 : 1	1 : 2,5
SYS_3	DOC_4	DPF_3	0,853	2,9 : 1	1 : 2,5
SYS_4	DOC_5	DPF_4	1,003	1,4 : 1	1 : 2,5

Anmerkungen:

- Der Gesamt-Edelmetallgehalt in Gramm ist bezogen auf das Gesamtvolumen der Abgasreinigungsaggregate.
- 5 • System-Ids mit Präfix „SYS“ bezeichnen erfindungsgemäße Systemgestaltungen. System-Ids mit Präfix „VSYS“ bezeichnen Vergleichssysteme.

- 10 Oxidationskatalysator und Dieselpartikelfilter wurden in den Reaktor einer Labor-Modellgasanlage eingebaut, wobei der Oxidationskatalysator anströmseitig, das Dieselpartikelfilter abströmseitig angeordnet wurde. Zunächst wurde das nach Dieselpartikelfilter erzielbare mittlere  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Verhältnis bestimmt. Dazu wurden folgende Versuchsbedingungen eingestellt:

Modellgaszusammensetzung	
CO [Vppm]:	350
HC (Propen : Propan = 2 : 1); [Vppm C <sub>1</sub> ]:	270
NO [Vppm]:	270
H <sub>2</sub> [Vppm]:	120
CO <sub>2</sub> [Vol.-%]:	10,7
H <sub>2</sub> O [Vol.-%]:	10
O <sub>2</sub> [Vol.-%]:	6

<b>Allgemeine Reaktionsbedingungen</b>	
Raumgeschwindigkeit GHSV über das Gesamtsystem [ $\text{h}^{-1}$ ]	38.700
Untersuchter Temperaturbereich [ $^{\circ}\text{C}$ ]:	100 bis $450^{\circ}\text{C}$
Ausgewerteter Temperaturbereich [ $^{\circ}\text{C}$ ]:	200 bis $400^{\circ}\text{C}$
Aufheizrate [ $^{\circ}/\text{min}$ ]:	14
Konditionierung vor Meßbeginn:	Aufheizen auf $500^{\circ}\text{C}$ mit $35^{\circ}/\text{min}$ in Meßgas und Abkühlen auf $100^{\circ}\text{C}$
<b>Abgasanalytik</b>	
Online-Bestimmung von $\text{NO}_x$ , $\text{NO}$ nach Dieselpartikelfilter:	CLD / Ecophysics
Online-Bestimmung von $\text{HC}$ nach Dieselpartikelfilter:	Thermo-FID / Emerson Analytical

Aus der Bestimmung des Stickoxid-Gehaltes und des  $\text{NO}$ - bzw.  $\text{NO}_2$ -Gehaltes im Gas vor Eintritt in den Oxidationskatalysator (Dosierwerte) und nach Austritt aus dem Dieselpartikelfilter (gemessene Werte) wurde zunächst der  $\text{NO}$ -Umsatz über dem Gesamtsystem (Oxidationskatalysator und Dieselpartikelfilter) als Funktion der Temperatur bestimmt. Figur 1 zeigt beispielhaft ein typisches Ergebnis. Zur Bestimmung des mittleren, nach Dieselpartikelfilter eingestellten  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Verhältnisses über den Temperaturbereich 200 bis  $400^{\circ}\text{C}$  wurde durch Integration der  $\text{NO}$ -Umsatzkurve von  $200^{\circ}\text{C}$  bis  $400^{\circ}\text{C}$  der mittlere  $\text{NO}_2$ -Anteil im Gas bestimmt und zur Summe aus sich selbst und der Fläche oberhalb der Kurve (bis 100 %) im gleichen Temperaturbereich in Beziehung gesetzt. Figur 2 zeigt das so erhaltene  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Verhältnis, das über den getesteten Systemen im Temperaturbereich 200 bis  $400^{\circ}\text{C}$  im Mittel erzielt wird.

In einer Vorrichtung gemäß Anspruch 1, in der abströmseitig zum Dieselpartikelfilter eine Einbringvorrichtung für ein Reduktionsmittel aus einer externen Reduktionsmittelquelle und ein SCR-Katalysator zur Entfernung von Stickoxiden angeordnet ist, muß, um eine durchgehend ausreichende Entstickungswirkung des nachgeschalteten SCR-Katalysators zu gewährleisten ein  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Verhältnis zwischen 0,3 und 0,7 erreicht werden. Optimal ist ein  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Verhältnis von 0,5. Figur 2 zeigt, daß das Mindestverhältnis von 0,3 bei den Vergleichssystemen nur von dem System VSYS\_3 erreicht wird. Dagegen erreichen alle getesteten erfindungsgemäßen Systeme das Mindest- $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Verhältnis. Die besten Resultate werden mit dem System SYS\_2 erzielt. Hierin liegt das Gesamt-Pd : Pt-Verhältnis bei 1 : 9,2. Das Verhältnis Pt : Pd im

Oxidationskatalysator liegt bei 6 : 1. Das Verhältnis Pt : Pd in der katalytisch aktiven Beschichtung des Dieselpartikelfilters liegt bei 12 : 1.

- Weiterhin wurde mit den Systemen ein sog. „Heat-up-Experiment“ durchgeführt. In einem solchen „Heat-up-Experiment“ wird untersucht, wie gut das System aus Oxidationskatalysator und Dieselpartikelfilter eine plötzliche auftretende, sehr hohe Konzentration langkettiger Kohlenwasserstoffverbindungen im Abgas umsetzen kann. Dazu wird zu einem definierten Zeitpunkt im ansonsten stationären Zustand n-Dodekan vor Oxidationskatalysator in den Abgasstrang eindosiert und erfasst, wieviel Kohlenwasserstoffe nach Dieselpartikelfilter durchbrechen. Aus dem Quotient aus [Dosierungskonzentration – Enddurchbruchswert] und Dosierungskonzentration ergibt sich außerdem ein Stationärumsatzwert für die langkettigen Kohlenwasserstoffe, aus dem sich ableiten läßt, mit welcher Intensität die HC-Oxidationsreaktion unter diesen erschwerten Bedingungen fortläuft. Kommt die Reaktion zum Erliegen („Verlöschen“ des Oxidationskatalysators), so liegt dieser Umsatzendwert unterhalb von 10 %.
- 15 Nachstehende Tabelle fasst die im „Heat-up-Experiment“ eingestellten Versuchsbedingungen zusammen:

<b>Modellgaszusammensetzung</b>	
CO [Vppm]:	350
HC (n-Dodekan); [Vppm C <sub>1</sub> ]:	8000
NO [Vppm]:	500
H <sub>2</sub> [Vppm]:	120
CO <sub>2</sub> [Vol.-%]:	10,7
H <sub>2</sub> O [Vol.-%]:	10
O <sub>2</sub> [Vol.-%]:	6
<b>Allgemeine Reaktionsbedingungen</b>	
Raumgeschwindigkeit GHSV über das Gesamtsystem [h <sup>-1</sup> ]	38.700
Temperatur [°C]:	250°C
Konditionierung vor Meßbeginn:	Vorbehandlung bei 600°C / 30 min in Stickstoff
<b>Abgasanalytik</b>	
Online-Bestimmung von NO <sub>x</sub> , NO nach Dieselpartikelfilter:	CLD / Ecophysics
Online-Bestimmung von HC nach Dieselpartikelfilter:	Thermo-FID / Emerson Analytical

Figur 3 zeigt beispielhaft ein typisches Ergebnis einer solchen Messung.

Figur 4 zeigt die für die getesteten Systeme erhaltenen Ergebnisse, wobei die HC-Durchbruchswerte in [Vppm] angegeben sind. Es ist deutlich zu erkennen, daß das Vergleichssystem VSYS\_3, das das beste mittlere  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Verhältnis nach  
5 Dieselpartikelfilter aufweist (s. Figur 2), auch den mit 2350 Vppm höchsten HC-Durchbruch und somit die schlechteste „heat-up-Performance“ zeigt. Entsprechendes gilt leider tendenziell auch für das erfindungsgemäße System SYS\_2. Eine kostenäquivalente Umverteilung des Edelmetalls vom Partikelfilter auf den vorgeschalteten Oxidationskatalysator unter Erhalt des Edelmetallverhältnisse ( $\rightarrow$  SYS\_1)  
10 führt in einem solchen erfindungsgemäßen System jedoch dazu, daß der HC-Durchbruch auf weit unter 1000 Vppm (hier: 190 Vppm) abgesenkt werden kann, ohne daß dadurch das  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Verhältnis den kritischen Wert von 0,3 unterschreitet. Auch an den erfindungsgemäßen Systemen SYS\_3 und SYS\_4 wird eine exzellente „heat-up-Performance“ unter Beibehaltung guter  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Raten erzielt.

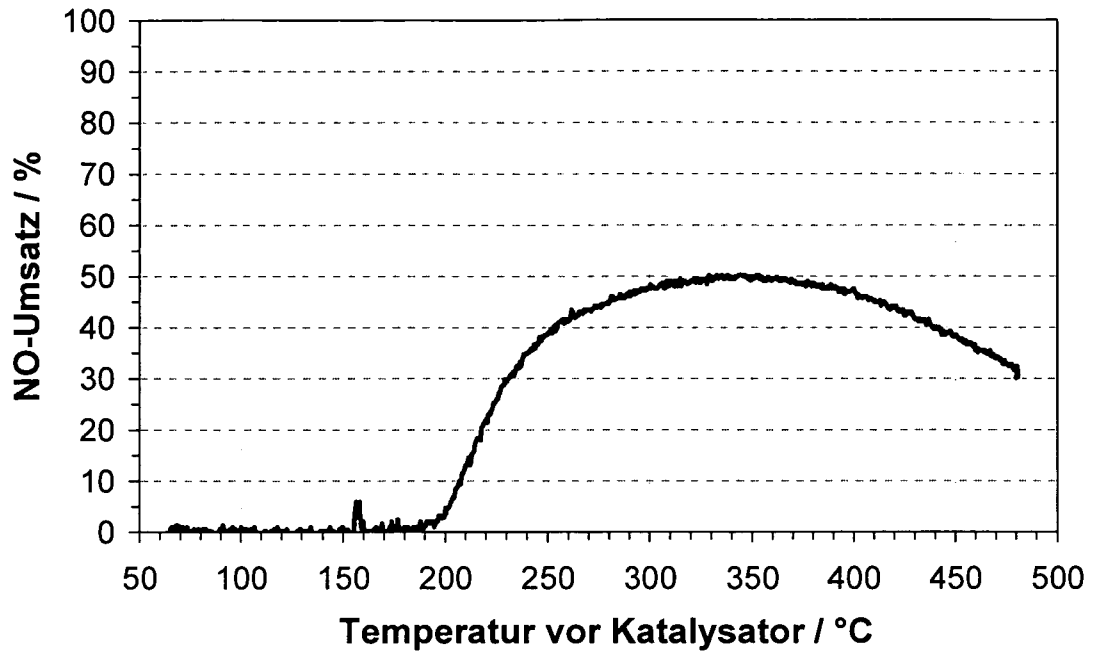
15 Figur 5 faßt alle erhaltenen Modellgasergebnisse zusammen. Dargestellt sind der über dem Gesamtsystem erzielte HC-Umsatz [%] im „Heat-up-Experiment“ und für das mittlere  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Verhältnis für den Temperaturbereich 200 bis 400°C entsprechende Angaben als prozentualer  $\text{NO}_2$ -Anteil im  $\text{NO}_x$ . Die detaillierte Betrachtung zeigt, daß der Zielkonflikt zwischen „heat-up-Performance“ und ausreichender NO-Konvertierung  
20 unter den gegebenen experimentellen Randbedingungen am besten mit den erfindungsgemäßen Systemen SYS\_3 und SYS\_4 gelöst werden kann.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß mit einem System nach Anspruch 1 alle eingangs genannten Aufgaben zufriedenstellend gelöst werden können. Bei Einhaltung der angegebenen Platin : Palladium-Verhältnisse in Oxidationskatalysator, Dieselpartikelfilter und Gesamtsystem kann in allen relevanten Betriebspunkten ein mittleres  
25  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Verhältnis nach Dieselpartikelfilter und vor SCR-Katalysator von mindestens 0,3 bei zugleich hinreichend guter „heat-up-Performance“ des anströmseitig angeordneten Oxidationskatalysators während einer „aktiven“ Partikelfilterregeneration sichergestellt werden.

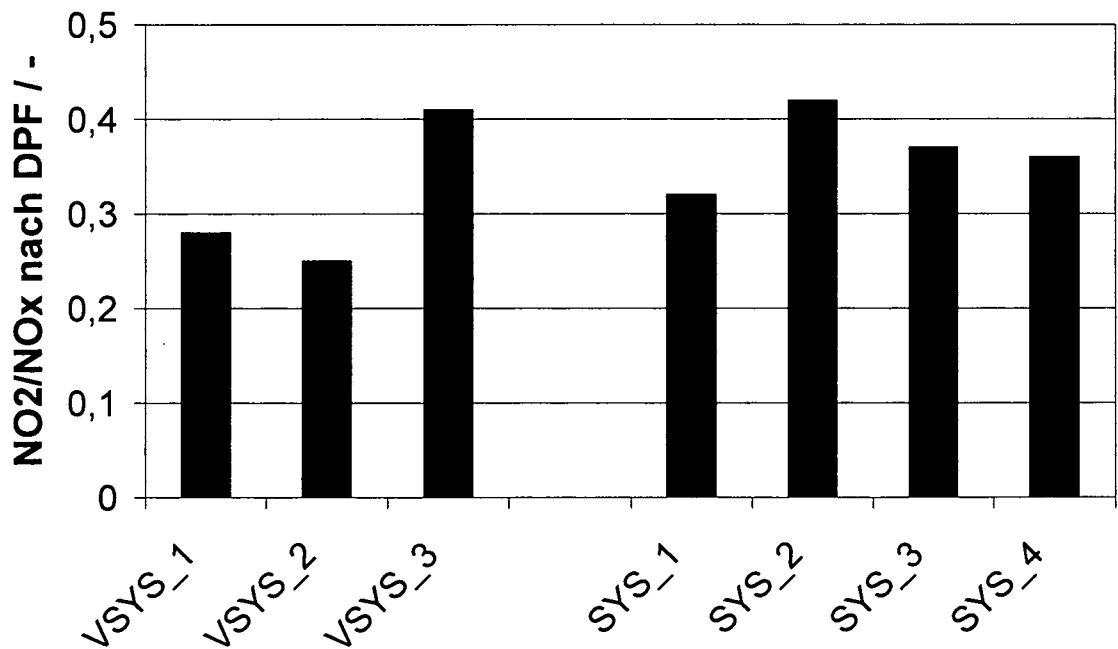
**Patentansprüche**

1. Vorrichtung zur Reinigung von Diesellabgasen, die in Strömungsrichtung des Abgases einen Oxidationskatalysator, ein Dieselpartikelfilter mit katalytisch aktiver Beschichtung, eine Einbringvorrichtung für ein Reduktionsmittel aus einer externen Reduktionsmittelquelle und einen SCR-Katalysator enthält, wobei der Oxidationskatalysator und die katalytisch aktive Beschichtung des Dieselpartikelfilters Palladium und Platin enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Gesamtmenge an Palladium zur Gesamtmenge an Platin zwischen 8 : 1 und 1 : 15 liegt, wobei zugleich das Verhältnis Platin : Palladium im Oxidationskatalysator nicht größer als 6 : 1 ist, während das Verhältnis Platin : Palladium in der katalytisch aktiven Beschichtung des Dieselpartikelfilters nicht geringer als 10 : 1 ist.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxidationskatalysator aus einer Platin und Palladium enthaltenden katalytisch aktiven Beschichtung auf einem keramischen oder metallischen Durchflußwabenkörper besteht, das Dieselpartikelfilter aus einer Platin und Palladium enthaltenden katalytisch aktiven Beschichtung und einem Filterkörper besteht und das Volumenverhältnis von Durchflußwabenkörper zu Filterkörper zwischen 1 : 1,5 und 1 : 5 liegt.
3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Filterkörper ausgewählt ist aus der Gruppe der Wandflußfiltersubstrate bestehend aus keramischem Material oder Siliciumcarbid.
4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Platin aufgebracht ist auf einem oder mehreren oxidischen Trägermaterialien ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumoxid, Lanthanoxid-stabilisiertes Aluminiumoxid, Alumosilikat, Siliciumdioxid, Titandioxid, Ceroxid, Cer-Zirkon-Mischoxid, Seltenerdmetall-Sesquioxid, Zeolith und Mischungen davon.

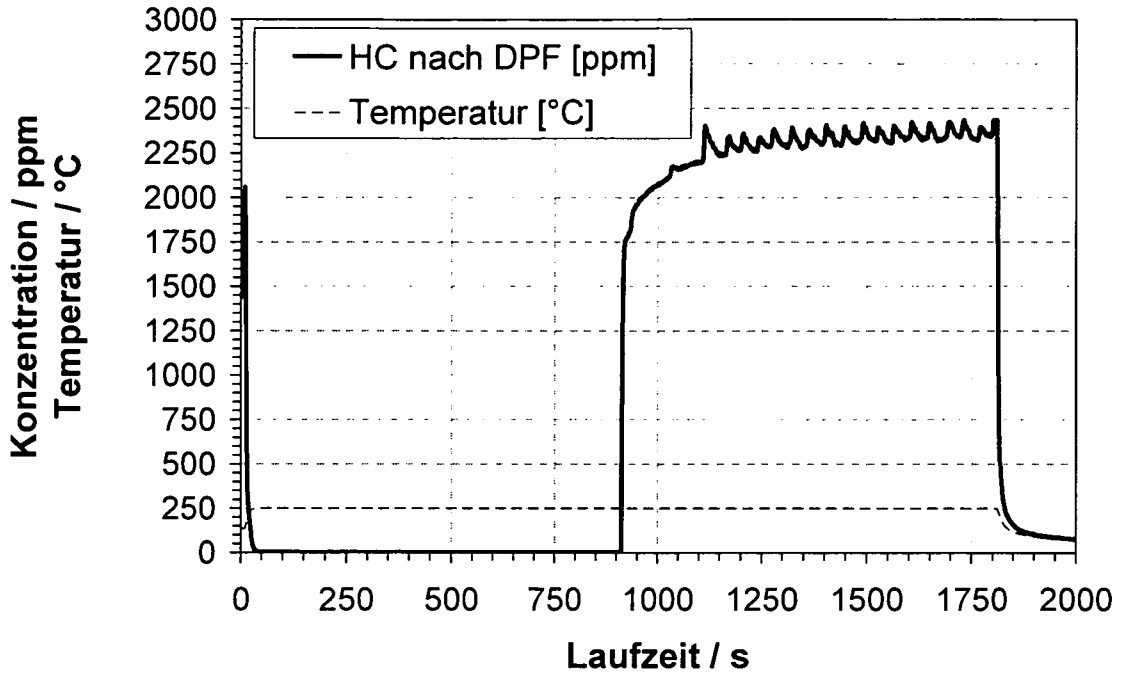
5. Vorrichtung nach Anspruch 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß Palladium aufgebracht ist auf einem oder mehreren oxidischen  
Trägermaterialien ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumoxid,  
5 Lanthanoxid-stabilisiertes Aluminiumoxid, Alumosilikat, Siliciumdioxid,  
Titandioxid, Ceroxid, Cer-Zirkon-Mischoxid, Seltenerdmetall-Sesquioxid, Zeolith  
und Mischungen davon.
6. Vorrichtung nach Anspruch 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
10 daß Platin und Palladium aufgebracht sind auf einem oder mehreren oxidischen  
Trägermaterialien ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumoxid,  
Lanthanoxid-stabilisiertes Aluminiumoxid, Alumosilikat, Siliciumdioxid,  
Titandioxid, Ceroxid, Cer-Zirkon-Mischoxid, Seltenerdmetall-Sesquioxid, Zeolith  
und Mischungen davon.
- 15 7. Verfahren zur Reinigung von Dieselabgasen,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die zu reinigenden Dieselabgase durch eine Vorrichtung nach einem der  
vorstehenden Ansprüche geleitet werden.



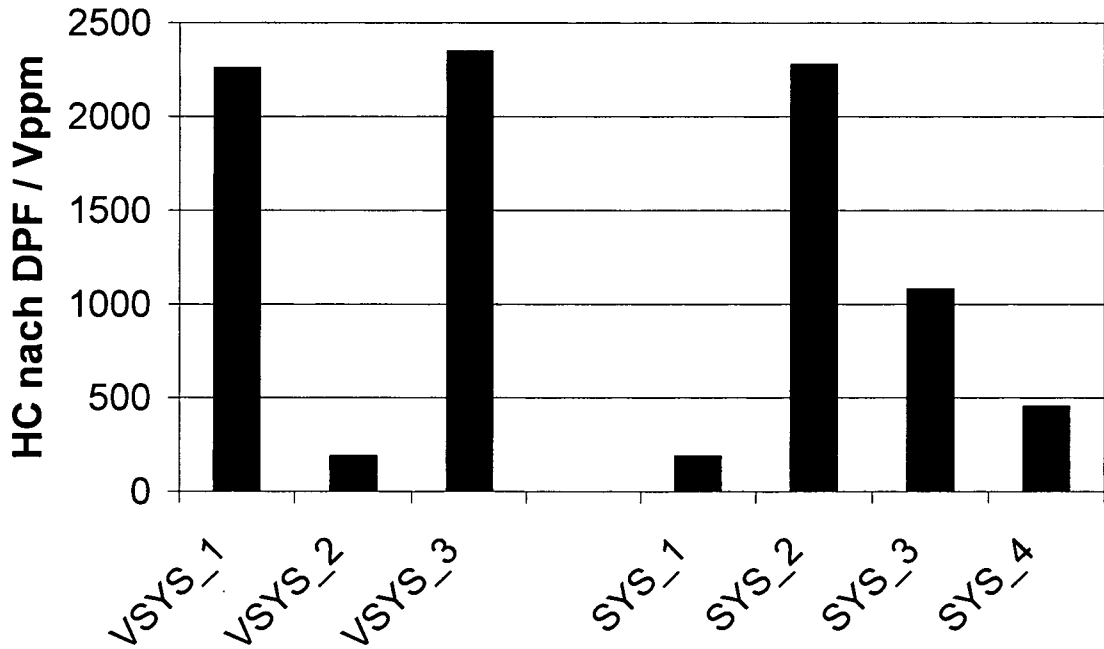
Figur 1



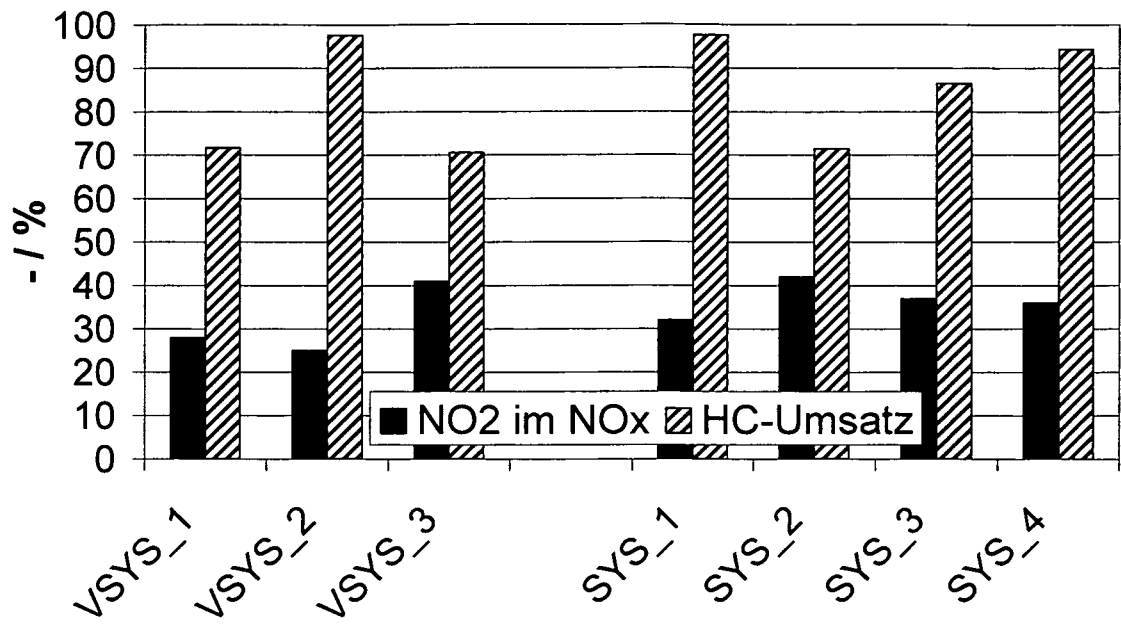
Figur 2



Figur 3



Figur 4



Figur 5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2008/008995

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. B01D53/94 F01N3/023 F01N3/035 F01N3/20

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
B01D F01N B01J

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

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

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2008/119353 A1 (JIA JIFEI [US] ET AL) 22 May 2008 (2008-05-22) paragraphs [0003], [0036], [0037], [0040], [0042] - [0044], [0066] - [0068]; figure 4b -----	1-7
A	DE 10 2004 040549 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]) 23 February 2006 (2006-02-23) abstract paragraphs [0006], [0007], [0010] - [0012], [0015], [0016], [0033] -----	1-7
A	WO 2007/048971 A (PEUGEOT CITROEN AUTOMOBILES SA; TRONEL FREDERIC [FR]) 3 May 2007 (2007-05-03) abstract; figure 1 page 2, line 5 - page 5, line 34 ----- -/--	1-7

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

\* Special categories of cited documents :

<p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*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)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>*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</p> <p>*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</p> <p>*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.</p> <p>*&amp;* document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 Februar 2009	17/02/2009

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Howe, Patrick
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2008/008995

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2004/110628 A1 (KASAHARA KOICHI [JP] ET AL) 10 June 2004 (2004-06-10) abstract paragraphs [0002], [0019], [0020], [0075] - [0082], [0099] - [0104] -----	1-7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2008/008995
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008119353 A1	22-05-2008	WO 2008064152 A2	29-05-2008
DE 102004040549 A1	23-02-2006	BR PI0514502 A	17-06-2008
		CA 2577621 A1	02-03-2006
		CN 101043930 A	26-09-2007
		EP 1789161 A1	30-05-2007
		WO 2006021337 A1	02-03-2006
		JP 2008510605 T	10-04-2008
		KR 20070068348 A	29-06-2007
WO 2007048971 A	03-05-2007	EP 1966469 A2	10-09-2008
		FR 2892765 A1	04-05-2007
US 2004110628 A1	10-06-2004	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2008/008995

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
INV. B01D53/94 F01N3/023 F01N3/035 F01N3/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
B01D F01N B01J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2008/119353 A1 (JIA JIFEI [US] ET AL) 22. Mai 2008 (2008-05-22) Absätze [0003], [0036], [0037], [0040], [0042] - [0044], [0066] - [0068]; Abbildung 4b	1-7
A	DE 10 2004 040549 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]) 23. Februar 2006 (2006-02-23) Zusammenfassung Absätze [0006], [0007], [0010] - [0012], [0015], [0016], [0033]	1-7
A	WO 2007/048971 A (PEUGEOT CITROEN AUTOMOBILES SA; TRONEL FREDERIC [FR]) 3. Mai 2007 (2007-05-03) Zusammenfassung; Abbildung 1 Seite 2, Zeile 5 - Seite 5, Zeile 34	1-7
	-/--	

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\* älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
10. Februar 2009	17/02/2009
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Howe, Patrick

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2008/008995

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2004/110628 A1 (KASAHARA KOICHI [JP] ET AL) 10. Juni 2004 (2004-06-10) Zusammenfassung Absätze [0002], [0019], [0020], [0075] - [0082], [0099] - [0104] -----	1-7

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/008995

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2008119353 A1	22-05-2008	WO 2008064152 A2	29-05-2008
DE 102004040549 A1	23-02-2006	BR PI0514502 A	17-06-2008
		CA 2577621 A1	02-03-2006
		CN 101043930 A	26-09-2007
		EP 1789161 A1	30-05-2007
		WO 2006021337 A1	02-03-2006
		JP 2008510605 T	10-04-2008
		KR 20070068348 A	29-06-2007
WO 2007048971 A	03-05-2007	EP 1966469 A2	10-09-2008
		FR 2892765 A1	04-05-2007
US 2004110628 A1	10-06-2004	KEINE	