



(10) **DE 10 2012 222 801 B4** 2020.06.04

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2012 222 801.2**  
(22) Anmeldetag: **11.12.2012**  
(43) Offenlegungstag: **27.06.2013**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **04.06.2020**

(51) Int Cl.: **B01D 53/94 (2006.01)**  
**F01N 3/10 (2006.01)**  
**B01J 23/40 (2006.01)**  
**B01J 23/48 (2006.01)**

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

(30) Unionspriorität:

<b>61/569,523</b>	<b>12.12.2011</b>	<b>US</b>
<b>1200780.3</b>	<b>18.01.2012</b>	<b>GB</b>

(62) Teilung in:

**10 2012 025 746.5**

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

**BARDEHLE PAGENBERG Partnerschaft mbB  
Patentanwälte, Rechtsanwälte, 81675 München,  
DE**

(72) Erfinder:

**Blakeman, Philip, Philadelphia, Pa., US; Brown,  
Gavin Michael, Saffron Walden, Essex, GB;  
Chatterjee, Sougato, Wayne, Pa., US; Chiffey,**

**Andrew Francis, Ware, Hertfordshire, GB;**

**Gast, Jane, Spring City, Pa., US; Philips, Paul  
Richard, Royston, Hertfordshire, GB; Rajaram,  
Raj Rao, Slough, Berkshire, GB; Spreitzer, Glen,  
Collegeville, Pa., US; Walker, Andrew Peter, High  
Wycombe, Buckinghamshire, GB**

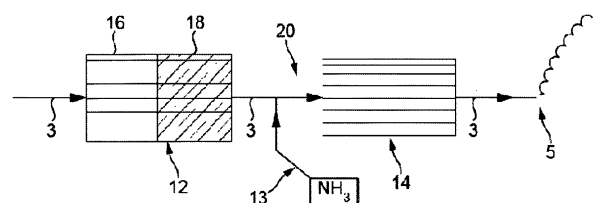
(56) Ermittelter Stand der Technik:

<b>DE</b>	<b>600 20 070</b>	<b>T2</b>
<b>US</b>	<b>2006 / 0 100 101</b>	<b>A1</b>
<b>US</b>	<b>2011 / 0 138 777</b>	<b>A1</b>
<b>US</b>	<b>2011 / 0 143 921</b>	<b>A1</b>
<b>US</b>	<b>2011 / 0 206 584</b>	<b>A1</b>
<b>US</b>	<b>2011 / 0 212 008</b>	<b>A1</b>
<b>US</b>	<b>4 774 069</b>	<b>A</b>
<b>EP</b>	<b>2 491 999</b>	<b>A1</b>
<b>WO</b>	<b>2009/ 136 206</b>	<b>A1</b>

(54) Bezeichnung: **Abgassystem und Verwendung einer Washcoatbeschichtung**

(57) Hauptanspruch: Abgassystem für einen mager verbrennenden Verbrennungsmotor, das einen ersten katalysierten Substratmonolith zur Verwendung bei der Behandlung von aus einem mager verbrennenden Verbrennungsmotor emittiertem Abgas und einen zweiten katalysierten Substratmonolith, der einen selektiven katalytischen Reduktions (SCR)-Katalysator umfasst, umfasst, wobei der zweite katalysierte Substratmonolith stromab des ersten katalysierten Substratmonoliths angeordnet ist; wobei der erste katalysierte Substratmonolith eine erste Washcoatbeschichtung, eine zweite Washcoatbeschichtung und einen Substratmonolith, der ein Filtersubstratmonolith mit Einlassoberflächen und Auslassoberflächen ist, wobei die Einlassoberflächen von den Auslassoberflächen durch eine poröse Struktur getrennt sind, umfasst, wobei die erste Washcoatbeschichtung eine Katalysatorzusammensetzung umfasst, die mindestens ein Metall der Platingruppe (PGM) und mindestens ein Trägermaterial für das mindestens eine Metall der Platingruppe (PGM) umfasst, wobei das mindestens eine Metall der Platingruppe (PGM)

in der ersten Washcoatbeschichtung Platin umfasst, wobei die zweite Washcoatbeschichtung so ausgerichtet ist, dass sie mit Abgas in Berührung gelangt, das mit der ersten Washcoatbeschichtung in Berührung gelangt ist, und die zweite Washcoatbeschichtung eine Katalysatorzusammensetzung umfasst, die aus einem Metall besteht, bei dem es sich um eine Kombination von Palladium und Gold handelt, und einem Metalloxid ...



**Beschreibung**

## GEBIET DER ERFINDUNG

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Abgas-system, das einen katalysierten Substratmonolith zur Verwendung bei der Behandlung von Abgas, das aus einem mager verbrennenden Verbrennungsmotor, insbesondere einem Fahrzeugverbrennungsmotor emittiert wird, umfasst, wobei der katalysierte Substratmonolith eine erste Washcoatbeschichtung und eine zweite Washcoatbeschichtung umfasst.

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

**[0002]** Allgemein gibt es vier Klassen von Schadstoffen, gegen die durch internationale Organisationen auf der ganzen Welt Gesetze erlassen wurden: Kohlenmonoxid (CO), nicht verbrannte Kohlenwasserstoffe (HC), Stickoxide (NO<sub>x</sub>) und Feinstaub (PM).

**[0003]** Da die Emissionsstandards für die zugelassene Emission von derartigen Schadstoffen in Abgasen aus Fahrzeugmotoren Schritt für Schritt verschärft werden, wurde eine Kombination eines Motor-managements und mehrerer Katalysatorabgasnachbehandlungssysteme vorgeschlagen und entwickelt, um diese Emissionsstandards zu erfüllen. Für Abgas-systeme, die ein Partikelfilter enthalten, ist es üblich, dass ein Motormanagement periodisch (beispielsweise alle 500 km) verwendet wird, um die Temperatur im Filter zu erhöhen, um im Wesentlichen den gesamten auf dem Filter zurückgehaltenen Ruß zu verbrennen, um dadurch das System auf ein Grundlinienniveau zurückzuführen. Diese durch den Motor gemanagten Rußverbrennungsvorgänge werden häufig als „Filterregeneration“ bezeichnet. Während ein primärer Fokus der Filterregeneration darauf gerichtet ist, den auf dem Filter gehaltenen Ruß zu verbrennen, ist eine nicht angestrebte Folge hiervon, dass eine oder mehrere Katalysatorbeschichtungen, die in dem Abgassystem vorhanden sind, beispielsweise eine Filterbeschichtung auf dem Filter selbst (ein sog. katalysiertes Rußfilter (CSF)), ein Oxidationskatalysator (beispielsweise ein Dieseloxidationskatalysator (DOC)) oder ein NO<sub>x</sub>-Adsorberkatalysator (NAC), der stromauf oder stromab des Filters angeordnet ist (beispielsweise ein erster DOC, gefolgt von einem Dieselpartikelfilter, gefolgt seinerseits von einem zweiten DOC und schließlich einem SCR-Katalysator), regelmäßig hohen Abgastemperaturen in Abhängigkeit von dem Niveau der Motormanagementsteuerung im System ausgesetzt werden können. Derartige Bedingungen können auch bei nicht angestrebten gelegentlichen Motorstörungsmodi oder nicht gesteuerten oder schlecht gesteuerten Regenerationsvorgängen auftreten. Einige Dieselmotoren, insbesondere Schwerlastdieselmotoren, die bei hoher Last arbeiten, können Katalysatoren jedoch signifikanten Tem-

peraturen beispielsweise von >600 °C sogar unter normalen Betriebsbedingungen aussetzen.

**[0004]** Da Fahrzeughersteller ihre Motoren und Motormanagementsysteme so entwickeln, dass diese die Emissionsstandards erfüllen, wird der Anmelder/Rechtsnachfolger durch die Fahrzeughersteller gebeten, katalytische Komponenten und Kombinationen von katalytischen Komponenten vorzuschlagen, die bei dem Ziel der Erfüllung der Emissionsstandards behilflich sind. Derartige Komponenten umfassen DOCs zum Oxidieren von CO, HCs und optional auch NO; CSFs zum Oxidieren von CO, HCs, optional auch zum Oxidieren von NO und zum Einfangen von Feinstaub für eine nachfolgende Verbrennung; NACs zum Oxidieren von CO und HC und zum Oxidieren von Stickstoffmonoxid (NO) und Absorbieren desselben aus einem mageren Abgas und Desorbieren von adsorbiertem NO<sub>x</sub> und zum Reduzieren desselben zu N<sub>2</sub> in einem fetten Abgas (siehe unten); und selektive katalytische Reduktions (SCR)-Katalysatoren zum Reduzieren von NO<sub>x</sub> zu N<sub>2</sub> in Gegenwart eines stickstoffhaltigen Reduktionsmittels wie Ammoniak (siehe unten).

**[0005]** In der Praxis sind Katalysatorzusammensetzungen, die in DOCs und CSFs verwendet werden, ziemlich ähnlich. Allgemein ist der prinzipielle Unterschied zwischen der Verwendung eines DOC und eines CSF jedoch der Substratmonolith, auf den die Katalysatorzusammensetzung aufgetragen wird: im Falle eines DOC ist der Substratmonolith typischerweise ein Durchfluss-Substratmonolith, der einen metallischen oder keramischen Wabenmonolith mit einer Abfolge von länglichen Kanälen, die sich durch diesen hindurch erstrecken, wobei die Kanäle an beiden Enden offen sind, umfasst; ein CSF-Substratmonolith ist ein filternder Monolith, wie beispielsweise ein Wandstromfilter, beispielsweise ein keramisches poröses Filtersubstrat, das eine Vielzahl von Einlasskanälen, die parallel zueinander angeordnet sind, mit einer Vielzahl von Auslasskanälen umfasst, wobei jeder Einlasskanal und jeder Auslasskanal teilweise durch eine keramische Wand einer porösen Struktur definiert ist, wobei jeder Einlasskanal abwechselnd von einem Auslasskanal durch eine keramische Wand einer porösen Struktur getrennt ist und umgekehrt. Mit anderen Worten ist das Wandstromfilter eine Wabenanordnung, die eine Vielzahl von ersten Kanälen, die am stromaufseitigen Ende verschlossen sind, und eine Vielzahl von zweiten Kanälen, die am stromaufseitigen Ende nicht verschlossen sind, jedoch am stromabseitigen Ende verschlossen sind, definiert. Kanäle, die vertikal und lateral zu einem ersten Kanal benachbart sind, sind am stromabseitigen Ende verschlossen. Bei Betrachtung von einem der Enden besitzen die wechselweise verschlossenen und offenen Enden der Kanäle das Aussehen eines Schachbretts.

**[0006]** In ziemlich komplizierter Weise können Mehrschichtkatalysatoranordnungen wie DOCs und NACs auf einen Durchfluss-Substratmonolith aufgetragen werden. Obwohl es möglich ist, eine Oberfläche eines Filtermonoliths, beispielsweise eine Einlasskanaloberfläche eines Wandstromfilters mit mehr als einer Schicht einer Katalysatorzusammensetzung zu beschichten, ist das Anliegen beim Beschichten von Filtermonolithen, einen nicht notwendigerweise ansteigenden Rückdruck bei Verwendung durch Überladen des Filtermonoliths mit einem Katalysator-Washcoat zu vermeiden, wodurch die Passage von Gas durch den Filtermonolith hindurch eingeschränkt würde. Obwohl somit die Beschichtung einer Oberfläche eines Filtersubstratmonoliths nacheinander mit einer oder mehreren unterschiedlichen Katalysatorschichten nicht unmöglich ist, ist es üblicher, dass unterschiedliche Katalysatorzusammensetzungen entweder in Zonen, beispielsweise in einer axialen Trennung in vordere und hintere Halbzonen eines Filtermonoliths, oder andernfalls durch Beschichten eines Einlasskanals eines Wandstromfiltersubstratmonoliths mit einer ersten Katalysatorzusammensetzung und eines Auslasskanals hiervon mit einer zweiten Katalysatorzusammensetzung getrennt sind. In speziellen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist der Filtereinlass jedoch mit einer oder mehreren Schichten beschichtet, die die gleiche oder eine unterschiedliche Katalysatorzusammensetzung aufweisen können. Es wurde auch vorgeschlagen, eine NAC-Zusammensetzung auf einen Filtersubstratmonolith aufzutragen (siehe beispielsweise EP 0 766 993 A).

**[0007]** In Abgassystemen, die mehrere Katalysator-komponenten umfassen, die jeweils einen getrennten Substratmonolith umfassen, ist der SCR-Katalysator typischerweise stromab eines DOC und/oder eines CSF und/oder eines NAC angeordnet, da es bekannt ist, dass durch Oxidieren von etwas Stickstoffmonoxid (NO) im Abgas zu Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) in einer derartigen Weise, dass etwa ein Verhältnis NO:NO<sub>2</sub> von 1:1 vorliegt, das den DOC und/oder den CSF und/oder den NAC verlässt, die stromabseitige SCR-Reaktion gefördert wird (siehe im Folgenden). Aus der EP 341 832 A (die sog. kontinuierlich regenerierende Falle oder CRT<sup>®</sup>) ist es auch bekannt, dass durch Oxidieren von NO im Abgas zu NO<sub>2</sub> erzeugtes NO<sub>2</sub> zum passiven Verbrennen von Ruß auf einem stromabseitigen Filter verwendet werden kann. In Abgassystemanordnungen, in denen das Verfahren der EP 341 832 A wichtig ist, wo der SCR-Katalysator stromauf des Filters angeordnet sein müsste, würde dies das Verfahren des Verbrennens von eingefangenen Ruß in NO<sub>2</sub> verringern oder verhindern, da ein Großteil des zum Verbrennen des Rußes verwendeten NO<sub>x</sub> auf dem SCR-Katalysator wahrscheinlich entfernt worden wäre.

**[0008]** Eine bevorzugte Systemanordnung für Leichtlastdieselfahrzeuge ist jedoch ein Dieseloxydationskatalysator (DOC), gefolgt von einem Injektor für ein stickstoffhaltiges Reduktionsmittel, anschließend ein SCR-Katalysator und schließlich ein katalysiertes Rußfilter (CSF). Eine Kurzform für eine derartige Anordnung ist „DOC/SCR/CSF“. Diese Anordnung ist für Leichtlastdieselfahrzeuge bevorzugt, da ein wichtiges Anliegen darin besteht, eine NO<sub>x</sub>-Umwandlung in einem Abgassystem so rasch wie möglich nach Starten eines Fahrzeugmotors zu erreichen, um zu ermöglichen, dass (i) Vorläufer der stickstoffhaltigen Reduktionsmittel wie Ammoniak injiziert/zersetzt werden, um Ammoniak für eine NO<sub>x</sub>-Umwandlung freizusetzen, und (ii) die NO<sub>x</sub>-Umwandlung möglichst hoch ist. Wenn ein großes thermisches Massenfilter stromauf des SCR-Katalysators angeordnet werden soll, d.h. zwischen dem DOC- und dem SCR-Katalysator („DOC/CSF/SCR“), würde es viel länger dauern, die Verfahren von (i) und (ii) zu erreichen und die NO<sub>x</sub>-Umwandlung des Emissionsstandard-Fahrzyklusses als Ganzes könnte verringert werden. Eine Entfernung von Teilchen kann unter Verwendung von Sauerstoff und einer gelegentlichen erzwungenen Regeneration des Filters unter Verwendung von Motormanagementtechniken erfolgen.

**[0009]** Es wurde auch vorgeschlagen, einen SCR-Katalysator-Washcoat auf einem Filtersubstratmonolith selbst aufzutragen (siehe beispielsweise WO 2005/016497 A). In diesem Fall kann ein Oxidationskatalysator stromauf des mit dem SCR beschichteten Filtersubstrats angeordnet sein (ungeachtet davon, ob der Oxidationskatalysator eine Komponente eines DOC, eines CSF oder eines NAC ist), um das NO/NO<sub>2</sub>-Verhältnis zur Förderung der NO<sub>x</sub>-Reduktionsaktivität auf dem SCR-Katalysator zu modifizieren. Es gab auch Vorschläge, einen NAC stromauf eines SCR-Katalysators, der auf einem Durchflusssubstratmonolith angeordnet ist, anzuordnen, wobei der NAC in situ während der Regeneration des NAC NH<sub>3</sub> erzeugen kann (siehe im Folgenden). Ein derartiger Vorschlag ist in der GB 2 375 059 A offenbart.

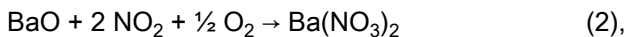
**[0010]** NACs sind beispielsweise aus der US 5 473 887 A bekannt und so ausgestaltet, dass sie NO<sub>x</sub> aus magerem Abgas ( $\lambda > 1$ ) adsorbieren und das NO<sub>x</sub> desorbieren, wenn die Sauerstoffkonzentration im Abgas verringert wird. Desorbiertes NO<sub>x</sub> kann mit einem geeigneten Reduktionsmittel, beispielsweise Motorenkraftstoff, unter einer Förderung mithilfe einer Katalysatorkomponente wie Rhodium des NAC selbst oder einer Katalysatorkomponente, die stromab des NAC angeordnet ist, zu N<sub>2</sub> reduziert werden. In der Praxis kann die Steuerung der Sauerstoffkonzentration auf eine gewünschte Redox-Zusammensetzung intermittierend in Reaktion auf eine berechnete verbliebene NO<sub>x</sub>-Adsorptionskapazität des NAC eingestellt werden, beispielsweise fetter als ein normaler Motorlaufbetrieb (jedoch noch ma-

ger der Stöchiometrie oder  $\lambda = 1$  Zusammensetzung), stöchiometrisch oder fett der Stöchiometrie ( $\lambda < 1$ ). Die Sauerstoffkonzentration kann durch eine Reihe von Maßnahmen, beispielsweise Drosseln, Injektion von weiterem Kohlenwasserstoffkraftstoff in einen Motorzylinder, beispielsweise während eines Abgasablassens, oder Injizieren von Kohlenwasserstoffkraftstoff direkt in das Abgasstromab eines Motorkrümmers, eingestellt werden.

**[0011]** Eine typische NAC-Formulierung umfasst eine katalytische Oxidationskomponente, wie beispielsweise Platin, eine signifikante Menge (d.h. wesentlich mehr als zur Verwendung als Promotor beispielsweise als Promotor in einem Dreiwegekatalysator erforderlich ist) einer  $\text{NO}_x$ -Speicherkomponente, wie beispielsweise Barium, und einen Reduktionskatalysator, beispielsweise Rhodium. Ein Mechanismus, wie er üblicherweise für eine  $\text{NO}_x$ -Speicherung aus einem mageren Abgas für diese Formulierung angegeben wird, ist:

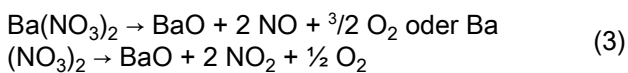


und



worin in der Reaktion (1) das Stickoxid mit Sauerstoff auf aktiven Oxidationsstellen auf dem Platin unter Bildung von  $\text{NO}_2$  reagiert. Die Reaktion (2) umfasst eine Adsorption des  $\text{NO}_2$  durch das Speichermaterial in Form eines anorganischen Nitrats.

**[0012]** Bei niedrigeren Sauerstoffkonzentrationen und/oder bei erhöhten Temperaturen wird die Nitratspezies thermodynamisch instabil und zersetzt sich, wobei  $\text{NO}$  oder  $\text{NO}_2$  nach der folgenden Reaktion (3) gebildet wird. In Gegenwart eines geeigneten Reduktionsmittels werden diese Stickstoffoxide nachfolgend durch Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe zu  $\text{N}_2$  reduziert, was auf dem Reduktionskatalysator erfolgen kann (siehe Reaktion 4).



und



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

**[0013]** In den oben hier dargestellten Reaktionen (1) bis einschließlich (4) ist die reaktive Bariumspezies als Oxid angegeben. Es ist jedoch selbstverständlich, dass in Gegenwart von Luft der größte Teil des Bari-

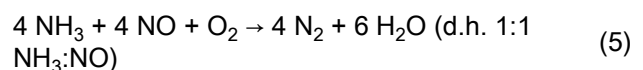
ums in Form des Carbonats oder möglicherweise des Hydroxids vorliegt. Ein Fachmann auf dem einschlägigen Fachgebiet kann die obigen Reaktionsschemata folglich für die von dem Oxid verschiedene Bariumspezies und die Abfolge der katalytischen Beschichtungen im Abgasstrom anpassen.

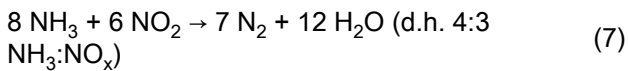
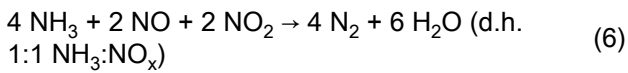
**[0014]** Oxidationskatalysatoren fördern die Oxidation von  $\text{CO}$  zu  $\text{CO}_2$  und von nicht verbrannten HCs zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Typische Oxidationskatalysatoren umfassen Platin und/oder Palladium auf einer großen Oberfläche aufweisenden Träger.

**[0015]** Die Anwendung der SCR-Technologie zur Behandlung von  $\text{NO}_x$ -Emissionen aus Fahrzeugverbrennungs (IC)-Motoren, speziell mager verbrennenden IC-Motoren ist gut bekannt. Beispiele für stickstoffhaltige Reduktionsmittel, die in der SCR-Reaktion verwendet werden können, umfassen Verbindungen wie Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen, beispielsweise Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) oder Hydrazin, oder einen  $\text{NH}_3$ -Vorläufer.

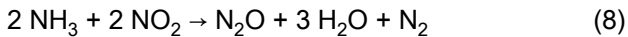
**[0016]**  $\text{NH}_3$ -Vorläufer sind eine oder mehrere Verbindungen, aus denen  $\text{NH}_3$  abgeleitet werden kann, beispielsweise durch Hydrolyse. Die Zersetzung des Vorläufers zu Ammoniak und weiteren Nebenprodukten kann durch hydrothermale Reaktion oder katalytische Hydrolyse erfolgen.  $\text{NH}_3$ -Vorläufer umfassen Harnstoff ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) in Form einer wässrigen Lösung oder in Form eines Feststoffs oder Ammoniumcarbamats ( $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ ). Wenn der Harnstoff in Form einer wässrigen Lösung verwendet wird, ist ein eutektisches Gemisch, beispielsweise eine 32, 5%ige  $\text{NH}_3$ -Lösung in Wasser, bevorzugt. Additive können in den wässrigen Lösungen zur Verringerung der Kristallisationstemperatur enthalten sein. Gegenwärtig ist Harnstoff die bevorzugte Quelle von  $\text{NH}_3$  für mobile Anwendungen, da es weniger toxisch als  $\text{NH}_3$  ist, es leicht zu transportieren und zu handhaben ist, es billig ist und allgemein verfügbar ist. Eine unvollständige Hydrolyse von Harnstoff kann zu erhöhten PM-Emissionen bei Tests zur Erfüllung des relevanten Emissionstestzyklus führen, da teilweise hydrolysierte Harnstofffeststoffe oder -tröpfchen durch das in dem durch den Gesetzgeber vorgegebenen Test für PM verwendete Filterpapier eingefangen werden und als PM-Masse gezählt werden. Des Weiteren ist die Freisetzung von bestimmten Produkten einer unvollständigen Harnstoffhydrolyse, wie beispielsweise Cyanursäure, unter Umweltsichtspunkten unerwünscht.

**[0017]** Die SCR weist drei Hauptreaktionen auf (im Folgenden dargestellt in den Reaktionen (5) bis einschließlich (7)), die  $\text{NO}_x$  zu elementarem Stickstoff reduzieren.



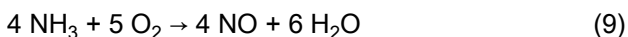


**[0018]** Eine relevante nicht erwünschte nicht selektive Nebenreaktion ist:



**[0019]** In der Praxis ist die Reaktion (7) im Vergleich zu Reaktion (5) relativ langsam und die Reaktion (6) ist die schnellste von allen. Aus diesem Grund wird vorzugsweise häufig, wenn sachkundige Verfahrenstechniker Abgasnachbehandlungssysteme für Fahrzeuge entwickeln, ein Oxidationskatalysatorelement (beispielsweise ein DOC und/oder ein CSF und/oder ein NAC) stromauf eines SCR-Katalysators angeordnet.

**[0020]** Wenn bestimmte DOCs und/oder NACs und/oder CSFs hohen Temperaturen ausgesetzt werden, die einem beispielsweise während der Filterregeneration und/oder einem Motorstörungsvorgang und/oder (bei bestimmten Schwerlastdieselanwendungen) bei normalem Abgas hoher Temperatur begegnen, ist es bei einem ausreichenden Zeitraum bei hohen Temperaturen möglich, dass sich geringe Mengen der Komponenten der Metalle der Platingruppe, insbesondere Pt, aus den DOC- und/oder den NAC- und/oder den CSF-Komponenten verflüchtigen und nachfolgend das Metall der Platingruppe auf dem stromab befindlichen SCR-Katalysator eingefangen wird. Dies kann eine sehr schädliche Wirkung auf die Leistungsfähigkeit des SCR-Katalysators haben, da die Gegenwart von Pt zu einer hohen Aktivität bei der konkurrierenden, nicht selektiven Ammoniakoxidation, wie beispielsweise bei der Reaktion (9) (die die vollständige Oxidation des  $\text{NH}_3$  zeigt) führt, wodurch sekundäre Emissionen entstehen und/oder  $\text{NH}_3$  nicht produktiv verbraucht wird.



**[0021]** Ein Fahrzeughersteller hat von der Beobachtung dieses Phänomens im SAE-Papier 2009-01-0627 mit dem Titel „Einfluss und Verhinderung einer ultraniedrigen Verunreinigung mit Metallen der Platingruppe auf SCR-Katalysatoren infolge einer DOC-Ausgestaltung“ berichtet, wobei das Papier Daten umfasst, die die  $\text{NO}_x$ -Umwandlungsaktivität gegen die Temperatur für einen Fe/Zeolith-SCR-Katalysator, der in Reihe hinter vier DOCs der Zulieferer, die Metalle der Platingruppe (PGM) enthalten, angeordnet ist, bei Inkontaktbringen mit einem fließenden Modellabgas über 16 Stunden bei  $850^\circ\text{C}$  vergleicht. Die dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die  $\text{NO}_x$ -Umwandlungsaktivität eines hinter einem 20Pt:Pd-DOC bei  $70 \text{ g/ft}^3$  Gesamt-PGM angeordneten Fe/Zeolith-

SCR-Katalysators bei höheren Bewertungstemperaturen im Vergleich zu niedrigeren Bewertungstemperaturen als Ergebnis einer Pt-Kontamination negativ verändert wurde. Zwei 2Pt:Pd-DOCs von unterschiedlichen Zulieferern bei  $105 \text{ g/ft}^3$  Gesamt-PGM wurden auch getestet. In einem ersten 2Pt:Pd-DOC war die SCR-Katalysatoraktivität in einem ähnlichen Ausmaß wie bei dem Test mit dem 20Pt:Pd-DOC beeinflusst, während bei dem zweiten 2Pt:Pd-DOC, der getestet wurde, die SCR-Katalysatoraktivität in einem geringeren Ausmaß kontaminiert wurde, obwohl der zweite 2Pt:Pd-DOC noch eine geringere  $\text{NO}_x$ -Umwandlungsaktivität im Vergleich zu der bloßen Kontrolle (kein DOC, nur ein blankes Substrat) zeigte. Die Autoren schlossen daraus, dass der Zulieferer des zweiten 2Pt:Pd-DOC, der eine moderatere  $\text{NO}_x$ -Umwandlungsverschlechterung zeigte, beim Stabilisieren der  $70 \text{ g/ft}^3$  Pt, die mit den  $35 \text{ g/ft}^3$  Pd vorhanden waren, erfolgreicher war. Ein lediglich Pd aufweisender DOC bei  $150 \text{ g/ft}^3$  zeigte keinen Einfluss auf den stromab gelegenen SCR im Vergleich zu der bloßen Kontrolle. Eine frühere Arbeit der Autoren des Papiers SAE 2009-01-0627 wurde in dem SAE-Papier Nr. 2008-01-2488 veröffentlicht.

**[0022]** Die EP 0 622 107 A offenbart einen Katalysator zur Reinigung von Abgas aus Dieselmotoren, wobei ein Platinkatalysator auf der stromaufseitigen Seite eines Abgasstroms und ein Palladiumkatalysator auf der weiter stromabseitigen Seite des Abgasstroms angeordnet sind. Kohlenwasserstoffe (HC) und die lösliche organische Fraktion (SOF) im Abgas kann durch den Platinkatalysator bei niedriger Temperatur verbrannt und entfernt werden.  $\text{SO}_2$  wird bei niedriger Temperatur nicht oxidiert. Das Abgas wird in dem stromaufseitigen Bereich auf hohe Temperatur erwärmt. HC und SOF werden durch den Palladiumkatalysator bei hoher Temperatur in wirksamer Weise oxidiert und entfernt.  $\text{SO}_2$  wird selbst bei höherer Temperatur nicht oxidiert. Die Offenbarung beansprucht, dass in dem abgasreinigenden Katalysator HC und SOF bei niedriger Temperatur entfernt werden können und  $\text{SO}_2$  nicht oxidiert wird.

**[0023]** DE 600 20 070 T2 betrifft ein Abgassystem für einen Verbrennungsmotor, welches ein katalytisches Wandstromfilter mit Wabenanordnung umfasst. US 2011 / 0 143 921 A1 offenbart einen Katalysator für Motorabgase, der eine erste Washcoatschicht mit einem Platin- und/oder Palladium-basierten Katalysator und eine zweite Washcoatschicht mit Kupfer-Ceroxid umfasst. US 2011 / 0 206 584 A1 ist auf einen Oxidationskatalysator mit zwei Zonen gerichtet, von denen jede Platin und Palladium in einem definierten Verhältnis enthält. US 2011 / 0 138 777 A1 offenbart ein Abgassystem für einen Dieselmotor, welches einen Dieseloxidationskatalysator und einen SCR-Katalysator und dazwischen eine Einfangvorrichtung für verflüchtigtes Platin umfasst, wobei diese Vorrichtung Ceroxide oder Perowskit-Materialien,

z.B.  $\text{CaTiO}_3$ , umfasst. US 4 774 069 A betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Stickstoffmonoxid (NO) durch Oxidation von Ammoniak in Gegenwart eines platinhaltigen Katalysators, der zusätzlich eine geringe Menge an Rhodium und/oder Palladium enthalten kann. US 2011 / 0 212 008 A1 beschreibt einen katalysierten Rußfilter für Dieselmotorabgase, wobei der Filter ein beschichtetes Wandstromsubstrat umfasst, welches in der Beschichtung Zonen mit unterschiedlichen Verhältnissen von Platin zu Palladium enthält. US 2006 / 0 100 101 A1 betrifft einen Filterkatalysator zur Feinstaubentfernung aus Dieselmotorabgasen und gleichzeitigen Reinigung der Abgase. EP 2 491 999 A1 beschreibt einen Abgasreinigungsfiter mit Wandstromstruktur, welcher eine platinhaltige Oxidationskatalysatorzone und eine silberhaltige Feinstauboxidationskatalysatorzone und dazwischen eine definierte Abstandszone umfasst. WO 2009 / 136 206 A1 ist auf eine katalytische Nachbehandlungskomponente gerichtet, die eine verbesserte Kohlenwasserstoff- und Stickstoffoxid-Reaktivität und Schwefeltoleranz im Vergleich zu einem Oxidationskatalysator mit nur Palladium aufweist und eine aus Palladium und Gold bestehende Legierung auf einem Metalloxydträger umfasst.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0024]** Fahrzeughersteller haben damit begonnen, den Anmelder/Rechtsnachfolger nach Maßnahmen zu fragen, um das Problem einer Verflüchtigung von relativ geringen Mengen an PGMs aus Komponenten stromauf der SCR-Katalysatoren zu lösen. Es wäre in hohem Maße wünschenswert, Strategien zu entwickeln, um diese PGM-Bewegung hin zu einem stromab gelegenen SCR-Katalysator bei hohen Temperaturen zu verhindern. Die vorliegenden Erfinder haben eine Reihe von Strategien entwickelt, um diesem Bedarf zu begegnen.

**[0025]** Die Erfinder haben festgestellt, dass eine Verflüchtigung von Platin aus einem Metalle der Platingruppe (PGM) enthaltenden Katalysator, der sowohl Platin als auch Palladium umfasst, unter extremen Temperaturbedingungen auftreten kann, wenn das Gewichtsverhältnis von Pt:Pd größer als etwa 2:1 ist. Es wird auch angenommen, dass, wenn das PGM aus Platin besteht, eine Verflüchtigung von Platin auch beobachtet werden kann. Die vorliegenden Erfinder haben einen katalysierten Substratmonolith, der PGM umfasst, zur Verwendung in Kombination mit einem stromabseitigen SCR-Katalysator ersonnen, der das Problem einer Wanderung von PGM, insbesondere Pt, aus einem stromauf gelegenen Katalysator mit relativ hoher Beladung an Pt zu einem stromab gelegenen SCR-Katalysator vermeidet oder verringert.

**[0026]** Gemäß Patentanspruch 1 stellt die vorliegende Erfindung ein Abgassystem für einen mager ver-

brennenden Verbrennungsmotor bereit, das einen ersten katalysierten Substratmonolith zur Verwendung bei der Behandlung von Abgas, das aus einem mager verbrennenden Verbrennungsmotor emittiert wird, und einen zweiten katalysierten Substratmonolith umfasst. Der erste katalysierte Substratmonolith umfasst eine erste Washcoatbeschichtung, eine zweite Washcoatbeschichtung und ein Filtersubstratmonolith. Die erste Washcoatbeschichtung umfasst eine Katalysatorzusammensetzung, die mindestens ein Metall der Platingruppe (PGM) und mindestens ein Trägermaterial umfasst, wobei das mindestens ein PGM in der ersten Washcoatbeschichtung Platin umfasst und für eine Verflüchtigung anfällig ist, wenn der erste Washcoat relativ extremen Bedingungen einschließlich relativ hoher Temperaturen ausgesetzt wird. Der zweite Washcoat umfasst eine Kombination von Palladium und Gold und ein Metalloxyd zum Einfangen von verflüchtigtem PGM, wobei der zweite Washcoat so ausgerichtet ist, dass er mit Abgas in Berührung gelangt, das mit der ersten Washcoatbeschichtung in Berührung gelangt ist.

**[0027]** Gemäß Patentanspruch 12 betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung einer zweiten Washcoatbeschichtung, um ein Vergiften eines selektiven katalytischen Reduktions (SCR)-Katalysators durch Platin in einem Abgassystem eines mager verbrennenden Verbrennungsmotors zu verringern oder zu verhindern.

**[0028]** Hierin beschrieben wird ein mager verbrennender Verbrennungsmotor, insbesondere für ein Fahrzeug, der ein Abgassystem gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst, sowie ein Fahrzeug, das einen solchen Motor umfasst.

**[0029]** Hierin beschreiben wird auch ein Verfahren zur Verringerung oder Verhinderung einer Vergiftung eines selektiven katalytischen Reduktions (SCR)-Katalysators in einem Abgassystem eines mager verbrennenden Verbrennungsmotors durch ein Metall der Platingruppe (PGM), das aus einer Katalysatorzusammensetzung verflüchtigt werden kann, die mindestens ein auf mindestens einem Trägermaterial geträgertes PGM umfasst und auf einem Substratmonolith angeordnet ist, der sich stromauf des SCR-Katalysators befindet, wenn die das PGM umfassende Katalysatorzusammensetzung relativ extremen Bedingungen einschließlich relativ hohen Temperaturen ausgesetzt wird, wobei das Verfahren ein Einfangen von verflüchtigtem PGM in einer mindestens ein Metalloxyd umfassenden Washcoatbeschichtung, die auf dem gleichen Substratmonolith wie die das PGM umfassende Katalysatorzusammensetzung angeordnet ist, umfasst.

## Figurenliste

**[0030]** Um die Erfindung vollständiger verstehen zu können, wird auf die folgenden Beispiele lediglich zur Veranschaulichung und unter Bezugnahme auf die beigefügten Figuren Bezug genommen.

**Fig. 1** ist eine schematische Darstellung eines Laborreaktors, der zum Testen einer Platinkontamination bei einem Fe/Beta-Zeolith-SCR-Katalysator oder einem Cu/CHA-Zeolith-SCR-Katalysator verwendet wird.

**Fig. 2** ist ein Graph, der die  $\text{NO}_x$ -Umwandlungsaktivität als Funktion der Temperatur von vier gealterten SCR-Katalysatorkernen vergleicht, die jeweils in einer Labormaßstab-Abgassystemkonfiguration mit Kernproben der Beispiele 3, 5 und 6 oder gemäß Vergleichsbeispiel 2 gealtert wurden. Die Ergebnisse der SCR-Aktivität der gealterten Proben sind gegen die Aktivität eines frischen, d.h. nicht gealterten SCR-Katalysators aufgetragen.

**Fig. 3** ist ein Graph, der die  $\text{NO}_x$ -Umwandlungsaktivität als Funktion der Temperatur dreier weiterer gealterter SCR-Katalysatorkerne vergleicht, die jeweils in einer Labormaßstab-Abgassystemkonfiguration mit Kernproben der Beispiele 4 und 7 oder gemäß Vergleichsbeispiel 2 gealtert wurden. Die Ergebnisse der SCR-Aktivität der gealterten Proben sind gegen die Aktivität eines frischen, d.h. nicht gealterten SCR-Katalysators aufgetragen.

**Fig. 4** ist ein Graph, der die  $\text{NO}_x$ -Umwandlungsaktivität als Funktion der Temperatur von drei gealterten SCR-Katalysatorkernen vergleicht, die jeweils in einer Labormaßstab-Abgassystemkonfiguration mit einem katalysierten Wandstromfilter, das stromauf des Fe/Beta-Zeolith-SCR-Katalysators angeordnet ist, gealtert wurden, wobei ein System ein sowohl auf den Einlass- als auch auf den Auslasskanälen mit Pt:Pd in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 beschichtetes Filter umfasst (Beispiel 7); ein zweites System ein sowohl auf den Einlass- als auch auf den Auslasskanälen mit Pt:Pd in einem Gewichtsverhältnis von 5:1 beschichtetes Filter umfasst (Beispiel 8) und ein drittes Vergleichssystem ein sowohl auf den Einlass- als auch auf den Auslasskanälen mit einem lediglich Pt umfassenden Katalysator beschichtetes Filter umfasst. Die Ergebnisse der SCR-Aktivität der gealterten Proben sind gegen die Aktivität eines frischen, d.h. nicht gealterten SCR-Katalysators aufgetragen.

**Fig. 5** ist ein Balkendiagramm, das die  $\text{NO}_x$ -Umwandlungsaktivität als Funktion der Temperatur von zwei gealterten SCR-Katalysatorkernen vergleicht, die jeweils in einem in **Fig. 1** dargestellten Labormaßstab-Abgassystem mit Kernproben des Dieseloxydationskatalysators von Bei-

spiel 11, der in einem Röhrenofen 2 Stunden bei 900 °C in einem strömenden synthetischen Abgas erwärmt wurde, wobei der Cu/CHA-Zeolith-SCR-Katalysatorkern, der stromab angeordnet war, bei 300 °C gehalten wurde, gealtert wurden.

Die **Fig. 6A** und **Fig. 6B** sind schematische Darstellungen von Ausführungsformen eines Abgassystems, das katalysierte Substratmonolithen umfasst.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0031]** Allgemein umfasst das mindestens eine PGM in der ersten Washcoatbeschichtung Platin. Wenn das mindestens eine PGM in der ersten Washcoatbeschichtung Platin ist, ist das Platin das für eine Verflüchtigung anfällige PGM, wenn die erste Washcoatbeschichtung relativ extremen Bedingungen einschließlich relativ hohen Temperaturen ausgesetzt wird. Die relativ extremen Bedingungen einschließlich der relativ hohen Temperaturen sind beispielsweise Temperaturen von  $\geq 700$  °C, vorzugsweise von  $\geq 800$  °C oder stärker bevorzugt von  $\geq 900$  °C.

**[0032]** Typischerweise umfasst das PGM in der ersten Washcoatbeschichtung sowohl Platin als auch Palladium. Das Platin und/oder das Palladium kann/können das für eine Verflüchtigung anfällige PGM sein, wenn die erste Washcoatbeschichtung relativ extremen Bedingungen einschließlich relativ hohen Temperaturen ausgesetzt wird. Wenn jedoch sowohl Platin als auch Palladium vorhanden sind, ist normalerweise Platin mit höherer Wahrscheinlichkeit das für eine Verflüchtigung anfällige PGM, wenn die erste Washcoatbeschichtung relativ extremen Bedingungen einschließlich relativ hohen Temperaturen ausgesetzt wird.

**[0033]** Es ist möglich, dass in der ersten Washcoatbeschichtung höhere Pt:Pd-Gewichtsverhältnisse zu Zwecken verwendet werden, um beispielsweise  $\text{NO}_2$  zu erzeugen, um die stromabseitige Verbrennung von abfiltriertem Feinstaub zu fördern, da jegliches PGM, das aus der ersten Washcoatbeschichtung bei der Verwendung verflüchtigt werden kann, in der zweiten Washcoatbeschichtung eingefangen werden kann. Typischerweise umfasst die erste Washcoatbeschichtung ein Gewichtsverhältnis Pt:Pd von  $\leq 10$ :1, beispielsweise 8:1, 6:1, 5:1 oder 4:1.

**[0034]** Wenn der katalysierte Substratmonolith unmittelbar stromauf eines SCR-Katalysators (d.h. ohne jeglichen dazwischenliegenden Substratmonolith zwischen dem katalysierten Substratmonolith und dem SCR-Katalysator gemäß der vorliegenden Erfindung) angeordnet ist, ist es bevorzugt, dass das Gewichtsverhältnis von Pt:Pd  $\leq 2$  beträgt, vorzugsweise in der ersten Washcoatbeschichtung oder in dem katalysierten Substratmonolith als Ganzes (d.h. über-

all). Wenn das mindestens eine PGM in der ersten Washcoatbeschichtung sowohl Platin als auch Palladium umfasst, beträgt das Gewichtsverhältnis von Pt:Pd vorzugsweise  $\leq 2$ , beispielsweise  $\leq 1,5:1$ , beispielsweise etwa  $1:1$ . Die Bedeutung dieses Merkmals ist in den Beispielen dargestellt: die Erfinder haben durch empirisches Testen festgestellt, dass die bevorzugten Pt:Pd-Gewichtsverhältnisse einer geringeren Verflüchtigung unterliegen als ein ähnlicher Katalysator mit einem Pt:Pd-Gewichtsverhältnis von  $4:1$ . In geschichteten Katalysatoranordnungen ist es bevorzugt, dass die äußere Schicht ein Pt:Pd-Gewichtsverhältnis von  $\leq 2$  aufweist, oder optional, dass das Gesamt-Pt:Pd-Gewichtsverhältnis aller Schichten in Kombination  $\leq 2$  ist.

**[0035]** Typischerweise beträgt das Gewichtsverhältnis Pt:Pd in der ersten Washcoatbeschichtung oder insgesamt  $\geq 35:65$  (beispielsweise  $\geq 7:13$ ). Es ist bevorzugt, dass das Gewichtsverhältnis Pt:Pd  $\geq 40:60$  (beispielsweise  $\geq 2:3$ ), stärker bevorzugt  $\geq 45:55$  (beispielsweise  $\geq 9:11$ ), insbesondere  $\geq 50:50$  (beispielsweise  $\geq 1:1$ ), beispielsweise  $\geq 1,25:1$  und noch stärker bevorzugt  $\geq 1,5:1$  (beispielsweise  $\geq 1,6:1$ ) ist. Das Gewichtsverhältnis von Pt:Pd entweder in der ersten Washcoatbeschichtung oder insgesamt beträgt typischerweise  $10:1$  bis  $7:13$ . Es ist bevorzugt, dass das Gewichtsverhältnis von Pt:Pd  $8:1$  bis  $2:3$ , stärker bevorzugt  $6:1$  bis  $9:11$ , noch stärker bevorzugt  $5:1$  bis  $1:1$ , beispielsweise  $4:1$  bis  $1,25:1$  und noch stärker bevorzugt  $2:1$  bis  $1,25:1$  (beispielsweise  $2:1$  bis  $1,6:1$ ) beträgt.

**[0036]** Allgemein beträgt die Gesamtmenge des Metalls der Platingruppe (PGM) (beispielsweise die Gesamtmenge an Pt und/oder Pd)  $1$  bis  $500 \text{ g/ft}^3$ . Vorzugsweise beträgt die Gesamtmenge des PGM  $5$  bis  $400 \text{ g/ft}^3$ , stärker bevorzugt  $10$  bis  $300 \text{ g/ft}^3$ , noch stärker bevorzugt  $25$  bis  $250 \text{ g/ft}^3$  und noch stärker bevorzugt  $35$  bis  $200 \text{ g/ft}^3$ .

**[0037]** Der katalysierte Substratmonolith gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst Platin und im Allgemeinen ist das Platin nicht mit Wismut und/oder Mangan dotiert. Stärker bevorzugt umfasst der katalysierte Substratmonolith kein Wismut und/oder Mangan.

**[0038]** Im Allgemeinen umfasst das Metalloxid (d.h. der mindestens eine Metalloxidträger der zweiten Washcoatbeschichtung) ein Metalloxid, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus optional stabilisiertem Aluminiumoxid, amorphem Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, optional stabilisiertem Zirconiumoxid, Ceroxid, Titanoxid, einem optional stabilisierten Ceroxid-Zirconiumoxid-Mischoxid und Gemischen von beliebigen zwei oder mehr hiervon besteht. Geeignete Stabilisatoren umfassen einen oder mehrere aus Siliciumdioxid und Seltenerdmetallen.

**[0039]** Das Metalloxid der zweiten Washcoatbeschichtung und das mindestens eine Trägermaterial der ersten Washcoatbeschichtung können gleich oder verschieden sein. Es ist bevorzugt, dass das Metalloxid der zweiten Washcoatbeschichtung und das mindestens Trägermaterial der ersten Washcoatbeschichtung verschieden sind.

**[0040]** Die zweite Washcoatbeschichtung kann typischerweise das Metalloxid in einer Gesamtmenge von  $0,1$  bis  $5 \text{ g/Zoll}^3$ , vorzugsweise  $0,2$  bis  $4 \text{ g/Zoll}^3$  (beispielsweise  $0,5$  bis  $3,5 \text{ g/Zoll}^3$ ), stärker bevorzugt  $1$  bis  $2,5 \text{ g/Zoll}^3$  umfassen.

**[0041]** Die Erfinder haben festgestellt, dass insbesondere Aluminiumoxid und Ceroxid enthaltende Metalloxide per se in der Lage sind, verflüchtigte PGMs einzufangen, insbesondere Ceroxid, das eine besondere Affinität für Pt aufweist. Es ist bevorzugt, dass das Metalloxid der zweiten Washcoatbeschichtung aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus optional stabilisiertem Aluminiumoxid, Ceroxid und einem optional stabilisierten Ceroxid-Zirconiumoxid-Mischoxid besteht. Stärker bevorzugt ist das Metalloxid aus der Gruppe ausgewählt, die aus einem optional stabilisierten Aluminiumoxid und einem optional stabilisierten Ceroxid-Zirconiumoxid-Mischoxid besteht.

**[0042]** Die zweite Washcoatbeschichtung umfasst eine Katalysatorzusammensetzung, die aus einem Metall besteht, bei dem es sich um eine Kombination von Palladium und Gold handelt, wobei das mindestens eine Metalloxid das Metall trägt. Es ist bevorzugt, dass der zweite Washcoat eine geträgerte Kombination von Palladium und Gold beispielsweise in Form einer Legierung gemäß Beschreibung in der WO 2009/13206 A der Anmelder/Rechtsnachfolger umfasst.

**[0043]** In der zweiten Washcoatbeschichtung, die eine Katalysatorzusammensetzung umfasst, die Palladium und Gold (beispielsweise in Form einer Legierung) umfasst, sind das Palladium und das Gold typischerweise nicht mit Wismut und/oder Mangan dotiert. Stärker bevorzugt umfasst die zweite Washcoatbeschichtung kein Wismut und/oder Mangan.

**[0044]** Typischerweise beträgt die Gesamtmenge des Metalls in der zweiten Washcoatbeschichtung  $10$  bis  $350 \text{ g/ft}^3$ . Es ist bevorzugt, dass die Gesamtmenge  $20$  bis  $300 \text{ g/ft}^3$ , stärker bevorzugt  $30$  bis  $250 \text{ g/ft}^3$ , noch stärker bevorzugt  $45$  bis  $200 \text{ g/ft}^3$  und noch stärker bevorzugt  $50$  bis  $175 \text{ g/ft}^3$  beträgt.

**[0045]** Im Allgemeinen ist die zweite Washcoatbeschichtung im Wesentlichen frei von (d.h. sie umfasst kein) Kupfer und/oder Rhodium.



**[0046]** Das alleinige in der zweiten Washcoatbeschichtung vorhandene PGM ist allgemein Palladium.

**[0047]** Die erste Washcoatbeschichtung umfasst eine Katalysatorzusammensetzung, die mindestens ein Metall der Platingruppe (PGM) und mindestens ein Trägermaterial für das mindestens eine PGM umfasst. Der Katalysator wird typischerweise in Form einer Washcoataufschlammung, die mindestens ein PGM-Salz und ein oder mehrere Trägermaterialien in der fertigen Katalysatorbeschichtung umfasst, auf den Substratmonolith appliziert, worauf das beschichtete Filter getrocknet und anschließend calciniert wird. Das eine oder die mehreren Trägermaterialien kann/können als „Washcoatkomponente“ bezeichnet werden. Es ist auch möglich, dass das mindestens eine PGM an ein oder mehrere Trägermaterialien vor einem Aufschlammern vorfixiert wird oder dass eine Kombination aus Trägermaterialteilchen, an die das PGM vorfixiert wird, in einer Lösung eines PGM-Salzes aufgeschlämmt wird.

**[0048]** Unter mindestens einem „Trägermaterial“ verstehen wir ein Metalloxid, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus optional stabilisiertem Aluminiumoxid, amorphem Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, optional stabilisiertem Zirconiumoxid, Ceroxid, Titanoxid, einem optional stabilisierten Ceroxid-Zirconiumoxid-Mischoxid, einem Molekularsieb und Gemischen oder Kombinationen von beliebigen zwei oder mehr hiervon besteht.

**[0049]** Typischerweise ist das mindestens eine Trägermaterial der ersten Washcoatbeschichtung aus der Gruppe ausgewählt, die aus optional stabilisiertem Aluminiumoxid, amorphem Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, optional stabilisiertem Zirconiumoxid, Ceroxid, Titanoxid, einem optional stabilisierten Ceroxid-Zirconiumoxid-Mischoxid, einem Molekularsieb und Gemischen oder Kombinationen von beliebigen zwei oder mehr hiervon besteht. Es ist bevorzugt, dass die erste Washcoatbeschichtung mindestens ein Trägermaterial umfasst, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus optional stabilisiertem Aluminiumoxid, amorphem Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Ceroxid und Gemischen oder Kombinationen von beliebigen zwei oder mehr hiervon besteht.

**[0050]** Das mindestens eine Trägermaterial kann ein oder mehrere Molekularsiebe beispielsweise einen Alumosilicatzeolith umfassen. Die primäre Aufgabe des Molekularsiebs in dem PGM-Katalysator zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung besteht darin, die Kohlenwasserstoffumwandlung über einen Arbeitszyklus durch Speichern von Kohlenwasserstoff nach Kaltstart oder während kalter Phasen eines Arbeitszyklusses und Freisetzen von gespeichertem Kohlenwasserstoff bei höheren Temperaturen, wenn assoziierte Platingruppenmetall-Kata-

lysatorkomponenten für eine HC-Umwandlung aktiver sind, zu verbessern (siehe beispielsweise die EP 0 830 201 A des Anmelders/Rechtsnachfolgers). Molekularsiebe werden typischerweise in Katalysatorzusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung für Leichtlastdieselfahrzeuge verwendet, während sie in Katalysatorzusammensetzungen für Schwerlastdieselanwendungen selten verwendet werden, da die Abgastemperaturen in Schwerlastdieselmotoren bedeuten, dass eine Kohlenwasserstoff-einfangfunktionalität allgemein nicht erforderlich ist.

**[0051]** Molekularsiebe wie Alumosilicatzeolithe sind jedoch keine besonders guten Träger für Platingruppenmetalle, da sie hauptsächlich aus Siliciumdioxid-Molekularsieben, insbesondere Molekularsieben mit einem relativ hohen Verhältnis von Siliciumoxid zu Aluminiumoxid bestehen, die aufgrund ihrer höheren thermischen Haltbarkeit begünstigt sind: sie können sich während der Alterung thermisch abbauen, so dass eine Struktur des Molekularsiebs kollabieren kann und/oder das PGM sintern kann, was zu einer geringeren Dispersion und folglich einer geringeren HC- und/oder CO-Umwandlungsaktivität führt. Folglich ist es bevorzugt, dass die erste Washcoatbeschichtung und/oder die zweite Washcoatbeschichtung ein Molekularsieb in Mengen von  $\leq 30$  Gew.-% (beispielsweise  $\leq 25$  Gew.-%,  $\leq 20$  Gew.-%, beispielsweise  $\leq 15$  Gew.-%) der individuellen Washcoatbeschichtungsschicht umfasst/umfassen. Das restliche mindestens eine Trägermaterial der ersten Washcoatbeschichtung und/oder der zweiten Washcoatbeschichtung kann ein Metalloxid umfassen, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus optional stabilisiertem Aluminiumoxid, amorphem Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, optional stabilisiertem Zirconiumoxid, Ceroxid, Titanoxid und einem optional stabilisierten Ceroxid-Zirconiumoxid-Mischoxid und Gemischen von beliebigen zwei oder mehr hiervon besteht.

**[0052]** Bevorzugte Molekularsiebe zur Verwendung als Trägermaterialien/Kohlenwasserstoffadsorber sind Zeolithe mit mittlerer Porengröße, vorzugsweise Alumosilicatzeolithe, d.h. die mit einer maximalen Ringgröße von acht tetraedrischen Atomen, und Zeolithe mit großer Porengröße (maximal zehn tetraedrische Atome), vorzugsweise Alumosilicatzeolithe, einschließlich natürlichen oder synthetischen Zeolithen wie Faujasit, Clinoptilolit, Mordenit, Silicalit, Ferrierit, Zeolith X, Zeolith Y, ultrastabiler Zeolith Y, ZSM-5 Zeolith, ZSM-12 Zeolith, SSZ-3 Zeolith, SAPO-5 Zeolith, Offretit oder ein beta-Zeolith, vorzugsweise ZSM-5-, beta- und Y-Zeolithe. Bevorzugte Zeolithadsorptionsmittelmateriale weisen ein hohes Siliciumdioxid-zu-Aluminiumoxid-Verhältnis im Hinblick auf eine bessere hydrothermale Stabilität auf. Der Zeolith kann ein Molverhältnis Siliciumdioxid/Aluminiumoxid von mindestens etwa 25/1, vorzugsweise von mindestens etwa 50/1 mit geeigneten Bereichen von

etwa 25/1 bis 1000/1, 50/1 bis 500/1 sowie etwa 25/1 bis 100/1, 25/1 bis 300/1 oder von etwa 100/1 bis 250/1 aufweisen.

**[0053]** Die erste Washcoatbeschichtung kann in einer Reihe von Konfigurationen relativ zu der zweiten Washcoatbeschichtung angeordnet sein. Die erste Washcoatbeschichtung kann in einer ersten Washcoatzone des Substratmonolithen angeordnet sein und der zweite Washcoat kann in einer zweiten Washcoatzone des Substratmonolithen angeordnet sein, wobei es im Wesentlichen keine Überlappung zwischen der ersten Washcoatzone und der zweiten Washcoatzone gibt (d.h. es gibt keine Überlappung zwischen der ersten Washcoatbeschichtung und der zweiten Washcoatbeschichtung). Allgemein ist die erste Washcoatzone am Einlassende des katalysierten Substratmonolithen angeordnet und die zweite Washcoatzone ist am Auslassende des katalysierten Substratmonolithen angeordnet.

**[0054]** Zusätzlich kann die zweite Washcoatbeschichtung in einer Schicht oberhalb der ersten Washcoatbeschichtung angeordnet sein. Wenn die erste Washcoatbeschichtung und die zweite Washcoatbeschichtung auf einem Filter angeordnet sind, ist selbstverständlich Sorgfalt auf jede beliebige Schichtanordnung zu legen, so dass das erfindungsgemäße Merkmal erfüllt ist, dass „die zweite Washcoatbeschichtung so ausgerichtet ist, dass sie mit Abgas in Berührung gelangt, das mit der ersten Washcoatbeschichtung in Berührung gelangt ist“, beispielsweise kann es notwendig sein, die Ausrichtung der auf die Auslasskanäle eines Wandstromfilters applizierten ersten und zweiten Washcoatbeschichtungsschichten umzukehren.

**[0055]** Der Substratmonolith zur Verwendung gemäß der vorliegenden Erfindung ist ein Filtersubstratmonolith. Die zweite Washcoatbeschichtung ist allgemein so ausgerichtet, dass sie mit Abgas in Berührung gelangt, das mit dem ersten Washcoat in Berührung gelangt ist. Dies gewährleistet, dass die erste Washcoatbeschichtung mit dem Abgas zuerst in Berührung gelangt. Das Abgas und jegliches verflüchtigte PGM aus der ersten Washcoatbeschichtung wird anschließend mit der zweiten Washcoatbeschichtung, die ein Metalloxid zum Einfangen des verflüchtigten PGM umfasst, in Berührung gebracht.

**[0056]** Ein Filtersubstratmonolith weist Einlassoberflächen und Auslassoberflächen auf, wobei die Einlassoberflächen von den Auslassoberflächen durch eine poröse Struktur getrennt sind. Es ist bevorzugt, dass der Filtersubstratmonolith ein Wandstromfilter ist, d.h. ein keramisches poröses Filtersubstrat mit einer Vielzahl von Einlasskanälen, die parallel zu einer Vielzahl von Auslasskanälen angeordnet sind, wobei jeder Einlasskanal und jeder Auslasskanal teilweise durch eine keramische Wand einer porösen

Struktur definiert ist, wobei jeder Einlasskanal alternierend von einem Auslasskanal durch eine keramische Wand einer porösen Struktur getrennt ist und umgekehrt. Mit anderen Worten ist das Wandstromfilter eine Wabenanordnung, die eine Vielzahl von ersten Kanälen, die an einem stromaufseitigen Ende verschlossen sind, und eine Vielzahl von zweiten Kanälen, die am stromaufseitigen Ende nicht verschlossen sind, jedoch am stromabseitigen Ende verschlossen sind, definiert. Kanäle, die zu einem ersten Kanal vertikal und lateral benachbart sind, sind am stromabseitigen Ende verschlossen. Bei Betrachtung von einem der Enden nehmen die alternierend verschlossenen und offenen Enden der Kanäle das Aussehen eines Schachbretts an.

**[0057]** Katalysierte Filter, vorzugsweise Wandstromfilter, können unter Verwendung des in der WO 2011/080525 A offenbarten Verfahrens des Anmelders/Rechtsnachfolgers beschichtet werden. d.h. ein Verfahren zum Beschichten eines Wabenmonolithsubstrats, das eine Vielzahl von Kanälen umfasst, mit einer eine Katalysatorkomponente umfassenden Flüssigkeit, wobei das Verfahren die folgenden Stufen umfasst: (i) Halten des Wabenmonolithsubstrats in einer im Wesentlichen senkrechten Weise; (ii) Einführen eines vorbestimmten Volumens der Flüssigkeit in das Substrat über offene Enden der Kanäle an einem unteren Ende des Substrats; (iii) Versiegeln des Halten der eingeführten Flüssigkeit in dem Substrat; (iv) Umkehren des die festgehaltene Flüssigkeit enthaltenden Substrats; und (v) Anlegen eines Vakuums an offene Enden der Kanäle des Substrats an dem umgekehrten unteren Ende des Substrats, um die Flüssigkeit entlang der Kanäle des Substrats zu ziehen. Die Katalysatorzusammensetzung kann auf Filterkanäle von einem ersten Ende aufgetragen werden, worauf das beschichtete Filter getrocknet werden kann.

**[0058]** Verfahren zur Herstellung von katalysierten Substratmonolithen einschließlich eine einzelne Schicht aufweisender Washcoatbeschichtungen und zwei Schichten umfassender Anordnungen (eine Washcoatbeschichtungsschicht oberhalb einer weiteren Washcoatbeschichtungsschicht) sind auf dem einschlägigen Fachgebiet bekannt und umfassen die WO 99/47260 A des Anmelders/Rechtsnachfolgers, d.h. ein Verfahren, das die Stufen (a) Anordnen eines Einschlussmittels auf dem oberen ersten Ende eines Substratmonoliths, (b) Eindosieren einer vorgegebenen Menge einer ersten Washcoatbeschichtungskomponente in das Einschlussmittel, entweder in der Reihenfolge (a) dann (b) oder (b) dann (a), und (c) Ziehen der ersten Washcoatbeschichtungskomponente durch Anlegen von Druck oder Vakuum in mindestens einem Bereich des Substratmonoliths und Halten von im Wesentlichen der gesamten Menge in dem Substratmonolith umfasst. In einer ersten Stufe kann eine Beschichtung von dem

ersten Ende der Applikation getrocknet werden und der getrocknete Substratmonolith kann um 180° gedreht werden und das gleiche Verfahren kann bei dem oberen zweiten Ende des Substratmonoliths bei im Wesentlichen keiner Überlappung der Schichten zwischen den Applikationen von dem ersten und dem zweiten Ende des Substratmonoliths erfolgen. Das erhaltene Beschichtungsprodukt wird anschließend getrocknet und dann calciniert. Das Verfahren wird mit einer zweiten Washcoatbeschichtungs-komponente wiederholt, um einen katalysierten (zweischichtigen) Substratmonolith bereitzustellen.

**[0059]** Die Verwendung eines derartigen Verfahrens kann unter Verwendung beispielsweise der Vakuumstärke, der Vakuumdauer, der Washcoatviskosität, der Washcoatfeststoffe, der Beschichtungsteilchengröße oder Agglomeratgröße und der Oberflächenspannung gesteuert werden, so dass der Katalysator vorwiegend auf die Einlassoberflächen, jedoch auch optional in der porösen Struktur, jedoch nahe der Einlassoberflächen aufgetragen wird. Alternativ können die Washcoatkomponenten auf eine Größe von beispielsweise D90 < 5 µm vermahlen werden, so dass sie die poröse Struktur des Filters „durchdringen“ (siehe WO 2005/016497 A).

**[0060]** Der katalysierte Substratmonolith umfasst einen Filtersubstratmonolith (beispielsweise ist der katalysierte Substratmonolith ein katalysierter Filtersubstratmonolith) und bevorzugt eine in Zonen aufgeteilte Anordnung der ersten Washcoatbeschichtung und der zweiten Washcoatbeschichtung. Stärker bevorzugt umfasst eine erste Washcoatzone Einlassoberflächen des Filtersubstratmonoliths und die zweite Washcoatzone umfasst Auslassoberflächen des Filtersubstratmonoliths. In diesem Kontext bezeichnen die Einlassoberflächen allgemein die Wände der Kanäle des Filtersubstratmonoliths, in die das Abgas eintritt, und die Auslassoberflächen bezeichnen allgemein die Wände der Kanäle des Filtersubstratmonoliths, durch die das Abgas austritt. So definiert beispielsweise die poröse Struktur oder die Wände, die die Einlass- und die Auslassoberflächen trennt bzw. trennen, einen Übergang zwischen der ersten Washcoatzone und der zweiten Washcoatzone.

**[0061]** Die erste Washcoatbeschichtung kann einen Oxidationskatalysator oder einen NO<sub>x</sub>-Adsorberkatalysator (NAC) gemäß Beschreibung im Hintergrund der Erfindung oben umfassen. Ein NAC enthält signifikante Mengen an Erdalkalimetallen und/oder Alkalimetallen relativ zu einem Oxidationskatalysator. Der NAC umfasst typischerweise auch Ceroxid oder ein Ceroxid enthaltendes Mischoxid, beispielsweise ein Mischoxid aus Cer und Zirconium, wobei das Mischoxid optional des Weiteren ein oder mehrere weitere Lanthaniden oder Seltenerdmetallelemente umfasst.

**[0062]** Zusätzlich zu der ersten Washcoatbeschichtung und der zweiten Washcoatbeschichtung kann der erfindungsgemäße katalysierte Substratmonolith des Weiteren weitere Washcoatbeschichtungen umfassen. Es ist jedoch bevorzugt, dass der erfindungsgemäße katalysierte Substratmonolith lediglich zwei Washcoatbeschichtungen aufweist, die erste Washcoatbeschichtung und die zweite Washcoatbeschichtung. So besteht der katalysierte Substratmonolith aus einer ersten Washcoatbeschichtung und einer zweiten Washcoatbeschichtung.

**[0063]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Abgassystem. Das Abgassystem umfasst des Weiteren einen zweiten katalysierten Substratmonolith, der einen selektiven katalytischen Reduktions (SCR)-Katalysator umfasst, wobei der zweite katalysierte Substratmonolith stromab des ersten katalysierten Substratmonoliths angeordnet ist. Ein optional katalysierter Filtersubstratmonolith (d.h. ein dritter optional katalysierter Substratmonolith) kann stromab des zweiten katalysierten Substratmonoliths angeordnet sein (beispielsweise ein Abgassystem in einer DOC/SCR/CSF-Anordnung, die in Verbindung mit dem Hintergrund der Erfindung oben diskutiert wurde). Der Filtersubstratmonolith (d.h. der dritte optional katalysierte Substratmonolith) ist vorzugsweise ein Wandstromfilter. Wenn katalysiert, ist der Katalysator zur Verwendung in Verbindung mit dem Filtersubstratmonolith ein Oxidationskatalysator, in alternativen Ausführungsformen kann er jedoch eine NAC-Zusammensetzung sein. Alternativ kann der Filtersubstratmonolith nicht katalysiert sein.

**[0064]** Typischerweise umfasst das erfindungsgemäße Abgassystem einen Injektor zum Injizieren eines stickstoffhaltigen Reduktionsmittels in Abgas zwischen dem ersten katalysierten Substratmonolith und dem zweiten katalysierten Substratmonolith. Alternativ (d.h. ohne dass ein Mittel zum Injizieren eines stickstoffhaltigen Reduktionsmittels wie Ammoniak oder eines Vorläufers hiervon, wie Harnstoff zwischen dem ersten katalysierten Substratmonolith und dem zweiten katalysierten Substratmonolith angeordnet ist) oder zusätzlich zu dem Mittel zum Injizieren eines stickstoffhaltigen Reduktionsmittels (beispielsweise Ammoniak oder eines Vorläufers hiervon, wie Harnstoff) kann ein Motormanagementmittel zum Anreichern von Abgas in einer derartigen Weise bereitgestellt werden, dass Ammoniakgas in situ durch Reduzieren von NO<sub>x</sub> auf der Katalysatorzusammensetzung der ersten Washcoatbeschichtung erzeugt wird, und/oder kann ein einen DOC oder NAC umfassender Substratmonolith, der stromauf des ersten Substratmonoliths oder stromab des ersten Substratmonoliths angeordnet ist, bereitgestellt werden. Wenn der den DOC oder den NAC umfassende Substratmonolith stromab des Filters angeordnet ist, ist er vorzugsweise stromauf des Mittels zum Injizieren von

Ammoniak oder eines Vorläufers hiervon angeordnet.

**[0065]** Stickstoffhaltige Reduktionsmittel und Vorläufer hiervon zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung umfassen beliebige der hier oben in Verbindung mit dem Abschnitt Hintergrund der Erfindung genannten. So ist beispielsweise das stickstoffhaltige Reduktionsmittel vorzugsweise Ammoniak oder Harnstoff.

**[0066]** In Kombination mit einem geeignet gestalteten und gemanagten Dieselmotorkompressionszündungsmotor kommt angereichertes Abgas, d.h. Abgas, das höhere Mengen an Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoff relativ zu dem normalen mageren Laufmodus enthält, mit dem NAC in Kontakt. Komponenten in einem NAC wie beispielsweise PGM-gefördertes bzw. -katalysiertes Ceroxid oder Ceroxid-Zirconiumoxid, können die CO-Konvertierungsreaktion, d.h.  $\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(v)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$  unter Entweichen von  $\text{H}_2$  fördern. Aus der Fußnote der Nebenreaktion zu den Reaktionen (3) und (4), die oben angegeben sind, beispielsweise  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 8 \text{H}_2 \rightarrow \text{BaO} + 2 \text{NH}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$ , kann  $\text{NH}_3$  in situ erzeugt und für eine  $\text{NO}_x$ -Reduktion auf dem stromab gelegenen SCR-Katalysator gespeichert werden.

**[0067]** Der erste katalysierte Substratmonolith ist ein Filtersubstratmonolith (beispielsweise ein katalysiertes Wandstromfilter) und das Abgassystem umfasst vorzugsweise des Weiteren einen dritten katalysierten Substratmonolith, wobei der dritte katalysierte Substratmonolith ein Durchflusssubstratmonolith ist, der einen Oxidationskatalysator, beispielsweise einen DOC oder einen NAC umfasst, wobei der dritte katalysierte Substratmonolith stromauf des ersten katalysierten Substratmonoliths angeordnet ist.

**[0068]** Der zweite katalysierte Substratmonolith umfasst einen Katalysator zum selektiven Katalysieren der Reduktion von Stickoxiden zu  $\text{N}_2$  mit einem stickstoffhaltigen Reduktionsmittel, auch bekannt als selektiver katalytischer Reduktions (SCR)-Katalysator. Der SCR-Katalysator kann in Form einer Beschichtung auf einen Substratmonolith beispielsweise gemäß obiger Beschreibung aufgetragen sein. Alternativ kann der SCR-Katalysator in Form eines Extrudats (auch bekannt als „Katalysatorkörper“) bereitgestellt werden, d.h. der Katalysator wird mit Komponenten der Substratmonolithstruktur vermischt, worauf beide Bestandteile extrudiert werden, so dass der Katalysator Teil der Wände des Substratmonoliths ist.

**[0069]** Der SCR-Katalysator des zweiten Substratmonoliths umfasst typischerweise einen Filtersubstratmonolith oder einen Durchflusssubstratmonolith. Es ist auch möglich, aus einem extrudierten SCR-Katalysator einen Wandstromfilter herzustellen (siehe WO 2009/093071 A und WO 2011/092521 A

des Anmelders/Rechtsnachfolgers). SCR-Katalysatoren können aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus mindestens einem Bestandteil von Cu, Hf, La, Au, In, V, Lanthaniden und Übergangsmetallen der Gruppe VIII wie Fe besteht, die auf ein Feuerfestoxid oder Molekularsieb geträgert sind. Geeignete Feuerfestoxide umfassen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  und Mischoxide, die zwei oder mehr hiervon enthalten. Ein Nicht-Zeolithkatalysator kann auch Wolframoxid umfassen, beispielsweise  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ . Bevorzugte Metalle von besonderem Interesse sind aus der Gruppe ausgewählt, die aus Ce, Fe und Cu besteht. Molekularsiebe können mit den obigen Metallen ionenaustauscht sein.

**[0070]** Es ist bevorzugt, dass das mindestens eine Molekularsieb ein Alumosilicatzeolith oder ein SAPO ist. Das mindestens eine Molekularsieb kann beispielsweise ein Molekularsieb mit kleiner, mittlerer oder großer Porengröße sein. Unter einem „Molekularsieb mit kleiner Porengröße“ versteht man hier Molekularsiebe mit einer maximalen Ringgröße von 8 tetraedrischen Atomen wie CHA; unter „Molekularsieben mit mittlerer Porengröße“ versteht man hier ein Molekularsieb mit einer maximalen Ringgröße von 10 tetraedrischen Atomen wie ZSM-5; und unter „Molekularsieben mit großer Porengröße“ verstehen wir hier ein Molekularsieb mit einer maximalen Ringgröße von 12 tetraedrischen Atomen wie beta. Molekularsiebe mit kleiner Porengröße sind zur Verwendung in SCR-Katalysatoren möglicherweise von Vorteil, siehe beispielsweise WO 2008/132452 A des Anmelders/Rechtsnachfolgers. Molekularsiebe zur Verwendung in SCR-Katalysatoren gemäß der vorliegenden Erfindung umfassen ein oder mehrere Metalle, die in ein Gerüst des Molekularsiebs eingearbeitet sind, beispielsweise Fe „im Gerüst“ Beta und Cu „im Gerüst“ CHA.

**[0071]** Spezielle Molekularsiebe mit einer Anwendbarkeit in der vorliegenden Erfindung sind aus der Gruppe ausgewählt, die aus AEI, ZSM-5, ZSM-20, ERI einschließlich ZSM-34, Mordenit, Ferrierit, BEA einschließlich Beta, Y, CHA, LEV einschließlich Nu-3, MCM-22 und EU-1 besteht, wobei CHA-Molekularsiebe, beispielsweise Alumosilicat CHA, gegenwärtig bevorzugt sind, insbesondere in Kombination mit Cu als Promotor, beispielsweise in einer ionenaustauschten Form.

**[0072]** Hierin beschrieben wird auch ein mager verbrennender Verbrennungsmotor. Der mager verbrennende Verbrennungsmotor kann ein Motor mit positiver Zündung beispielsweise Funkenzündung sein, der typischerweise mit Benzinkraftstoff oder Mischungen von Benzinkraftstoff und anderen Komponenten wie Ethanol betrieben wird, vorzugsweise ist es jedoch ein Motor mit Kompressionszündung beispielsweise ein Motor vom Dieseltyp. Mager verbrennende Verbrennungsmotoren umfassen Motoren mit

homogener Ladungskompressionszündung (HCCI), die entweder durch Benzin usw. als Kraftstoff oder Dieselmotorkraftstoff angetrieben werden.

**[0073]** Ein Abgassystem ist in **Fig. 6A** dargestellt. Das Abgassystem **10** umfasst in serieller Anordnung von stromauf nach stromab einen katalysierten Wandstromfilter **2**, und einen Wandstromfilter-substratmonolith **4**, der mit einem Cu/CHA-SCR-Katalysator beschichtet ist. Jeder Substratmonolith **2**, **4** ist in einem Metallbehälter oder einem „Kanister“ einschließlich kegelförmigen Diffusern angeordnet und sie sind durch eine Reihe von Leitungen **3** mit einer geringeren Querschnittsfläche als die Querschnittsfläche eines beliebigen der Substratmonolithen **2**, **4** verbunden. Die kegelförmigen Diffuser wirken dahingehend, dass sie den Strom des in ein Gehäuse eines „kanisterförmigen“ Substratmonoliths eintretenden Abgases so verteilen, dass das Abgas als Ganzes durch im Wesentlichen die gesamte Vorder„fläche“ eines jeden Substratmonoliths geführt wird. Den Substratmonolith **4** verlassendes Abgas wird am „Endrohr“ **5** in die Atmosphäre emittiert.

**[0074]** Der katalysierte Wandstromfilter **2** ist mit einer NO<sub>x</sub>-Absorberkatalysator (NAC)-Zusammensetzung in einer Zone **6** auf den Einlasskanälen hiervon und mit auf teilchenförmiges Aluminiumoxid geträgertem Platin in einer Zone **8** auf den Auslasskanälen hiervon beschichtet. In Kombination mit einem geeigneten gesteuerten und gemanagten Dieselmotorkompressionszündungsmotor (stromauf des Substratmonoliths **2**, nicht dargestellt) kommt angereichertes Abgas, d.h. Abgas, das höhere Mengen an Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoff relativ zu dem normalen mageren Laufmodus enthält, mit dem NAC in Kontakt. Die Komponenten in einem NAC wie PGM-gefördertes bzw. katalysiertes Ceroxid oder Ceroxid-Zirconiumoxid können die CO-Konvertierungsreaktion, d.h.  $\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(v)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$  unter Entweichen von H<sub>2</sub> fördern. Aus der Fußnote der Nebenreaktion zu den Reaktionen **(3)** und **(4)**, die oben dargestellt sind, beispielsweise  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 8 \text{H}_2 \rightarrow \text{BaO} + 2 \text{NH}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$ , kann NH<sub>3</sub> in situ erzeugt und für eine NO<sub>x</sub>-Reduktion auf dem stromab gelegenen SCR-Katalysator gespeichert werden.

**[0075]** **Fig. 6B** zeigt eine alternative Ausführungsform eines Abgassystems **20**, das in serieller Reihenfolge von stromauf nach stromab einen katalysierten Durchflusssubstratmonolith **12**, eine Ammoniakquelle **13**, die einen Injektor für einen Ammoniakvorläufer, Harnstoff umfasst, und einen Durchflusssubstratmonolith **14**, der mit einem Fe/Beta-SCR-Katalysator beschichtet ist, umfasst. Jeder Substratmonolith **12**, **14** ist in einem Metallbehälter oder „Kanister“ angeordnet, einschließlich kegelförmigen Diffusern, und sie sind durch eine Reihe von Leitungen **3** einer kleineren Querschnittsfläche als der Querschnittsfläche eines jeden der Substratmonolithen **12**, **14** verbun-

den. Aus dem Substratmonolith **14** austretendes Abgas wird am „Endrohr“ **5** in die Atmosphäre emittiert.

**[0076]** Der katalysierte Durchflusssubstratmonolith **12** umfasst eine erste Zone **16**, die teilweise durch ein stromaufseitiges Ende hiervon definiert ist, das mit einem Katalysator mit einem Gewichtsverhältnis Pt:Pd = 4:1 beschichtet ist, wobei das Pt und das Pd auf ein Trägermaterial geträgert sind, und eine zweite Zone **18** mit einer Länge von etwa 50 % der Gesamtlänge des Durchflusssubstratmonoliths bei im Wesentlichen keiner Überlappung mit der ersten Zone **16**, wobei die zweite Zone **18** eine zweischichtige Anordnung umfasst, wobei eine erste (oder Boden-) Schicht auf Aluminiumoxid geträgertes Platin umfasst und eine zweite (oder obere) Schicht auf Aluminiumoxid geträgertes Palladium umfasst. Der katalysierte Durchflusssubstratmonolith ist für einen Zweck ausgestaltet, um die Reaktion **(1)** und dadurch die Reaktion **(6)** auf dem stromabseitigen SCR-Katalysator zu fördern bzw. katalysieren.

**[0077]** Die nachfolgenden Beispiele 1 und 3 bis 12 sind Referenzbeispiele.

## BEISPIELE

BEISPIEL 1: Herstellung eines mit 5 Gew.-% Fe/Beta-Zeolith beschichteten Substratmonoliths

**[0078]** Im Handel erhältlicher Beta-Zeolith wurde zu einer wässrigen Lösung von Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> unter Rühren zugegeben. Nach dem Vermischen wurden Bindemittel und Rheologiemodifizierungsmittel zugegeben, um eine Washcoatbeschichtung herzustellen.

**[0079]** Ein **400** Zellen pro Quadratzoll (cps) umfassender Cordierit-Durchflusssubstratmonolith wurde mit einer wässrigen Aufschlämmung der 5 Gew.-% Fe/Beta-Zeolithprobe unter Verwendung des in der WO 99/47260 A offenbarten Verfahrens des Anmelders/Rechtsnachfolgers, d.h. eines Verfahrens, das die Stufen (a) Anordnen eines Einschlussmittels auf der Oberseite eines Trägers, (b) Eindosieren einer vorgegebenen Menge einer flüssigen Komponente in das Einschlussmittel, entweder in der Reihenfolge (a) dann (b) oder (b) dann (a) und (c) Ziehen der flüssigen Komponente durch Anlegen von Druck oder Vakuum in mindestens einen Bereich des Trägers und Halten im Wesentlichen der gesamten Menge in dem Träger umfasst, beschichtet. Dieses beschichtete Produkt (beschichtet lediglich von einem Ende) wird getrocknet und anschließend calciniert und dieses Verfahren wird vom anderen Ende so wiederholt, dass im Wesentlichen der gesamte Substratmonolith beschichtet wird bei einer minimalen Überlappung in axialer Richtung an der Verbindung zwischen den beiden Beschichtungen. Ein Kern mit einem Durchmesser von 1 Zoll (2,54 cm) x einer Länge von 3 Zoll

(7,62 cm) wurde aus dem fertigen Artikel herausgeschnitten.

VERGLEICHBSBEISPIEL 2: Herstellung  
eines lediglich Pt umfassenden  
katalysierten Wandstromfilters

**[0080]** Eine Washcoatzusammensetzung, die ein Gemisch von Aluminiumoxidteilchen, die auf eine relativ hohe Teilchengröße-Verteilung vermahlen worden waren, Platinnitrat, Bindemittel und Rheologie-modifizierungsmittel in entionisiertem Wasser umfasst, wurde hergestellt. Ein Aluminiumtitanat-Wandstromfilter wurde mit der Katalysatorzusammensetzung bei einer Washcoatbeladung von 0,2 g/Zoll<sup>3</sup> auf eine finale Gesamt-Pt-Beladung von 5 g/ft<sup>3</sup> unter Verwendung des Verfahrens und der Vorrichtung, die in der WO 2011/080525 A der Anmelder/Rechtsnachfolger offenbart sind, beschichtet, wobei Kanäle an einem ersten Ende, die für eine Orientierung zur stromauf gelegenen Seite vorgesehen sind, über 75 % ihrer Gesamtlänge mit einem Washcoat, der Platinnitrat und teilchenförmiges Aluminiumoxid umfasst, von dem angestrebten stromaufseitigen Ende hiervon beschichtet wurden, und Kanäle am entgegengesetzten Ende, die zu der stromabseitigen Seite hin orientiert sein sollen, über 25 % ihrer Gesamtlänge mit dem gleichen Washcoat wie die Einlasskanäle beschichtet wurden. Das heißt das Verfahren umfasste die Stufen: (i) Halten eines Wabenmonolithsubstrats im Wesentlichen senkrecht; (ii) Einführen eines vorgegebenen Volumens der Flüssigkeit in das Substrat über die offenen Enden der Kanäle an einem unteren Ende des Substrats; (iii) verschließendes Halten der eingeführten Flüssigkeit in dem Substrat; (iv) Umkehren des die festgehaltene Flüssigkeit enthaltenden Substrats und (v) Anlegen eines Vakuums an die offenen Enden der Kanäle des Substrats an dem umgekehrten unteren Ende des Substrats, um die Flüssigkeit entlang der Kanäle des Substrats zu ziehen. Die Katalysatorzusammensetzung wurde auf die Filterkanäle aus einem ersten Ende aufgetragen, worauf das beschichtete Filter getrocknet wurde. Das von dem ersten Ende beschichtete getrocknete Filter wurde anschließend gedreht und das Verfahren wiederholt, um den gleichen Katalysator auf Filterkanäle aus dem zweiten Ende aufzutragen, worauf sich ein Trocknen und Calciniieren anschloss.

**[0081]** Ein Kern mit einem Durchmesser von 1 Zoll (2,54 cm) x einer Länge von 3 Zoll (7,62 cm) wurde aus dem fertigen Artikel herausgeschnitten. Der erhaltene Teil kann als „frisch“, d.h. nicht gealtert, beschrieben werden.

BEISPIEL 3: Herstellung eines Pt auf den Einlasskanälen/Pd auf den Auslasskanälen enthaltenden katalysierten Wandstromfilters

**[0082]** Ein beschichtetes Filter wurde unter Verwendung des gleichen Verfahrens wie in Vergleichsbeispiel 2 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 100 % der Gesamtkanallänge der für eine Ausrichtung hin zur Einlassseite des Gaskontakts vorgesehenen Kanäle mit einem Platinnitrat und Aluminiumoxid enthaltenden Washcoat beschichtet wurden, bevor das beschichtete Filter getrocknet wurde, und 35 % der Gesamtlänge der Kanäle des mit Pt beschichteten Filters, die für eine Ausrichtung hin zur Auslassseite vorgesehen waren, mit einem Palladiumnitrat und Aluminiumoxid enthaltenden Washcoat beschichtet wurden. Das erhaltene voll beschichtete Filter wurde anschließend getrocknet, dann calciniert. Die Gesamtbeladung mit Pt bei dem beschichteten Filter betrug 5 g/ft<sup>3</sup> und die Gesamtbeladung mit Pd bei dem beschichteten Filter betrug 1,75 g/ft<sup>3</sup>.

**[0083]** Ein Kern mit einem Durchmesser von 1 Zoll (2,54 cm) x einer Länge von 3 Zoll (7,62 cm) wurde aus dem fertigen Artikel herausgeschnitten. Der erhaltene Teil kann als „frisch“, d.h. nicht gealtert, beschrieben werden.

BEISPIEL 4: Herstellung eines Pt auf den Einlasskanälen/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf den Auslasskanälen enthaltenden katalysierten Wandstromfilters

**[0084]** Ein beschichtetes Filter wurde unter Verwendung des gleichen Verfahrens wie in Beispiel 3 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 35 % der Gesamtlänge der für eine Ausrichtung hin zur Auslassseite vorgesehenen Kanäle mit einem lediglich Aluminiumoxid enthaltenden Washcoat beschichtet wurden. Das erhaltene beschichtete Filter wurde anschließend getrocknet, dann calciniert. Die Gesamtbeladung mit Pt auf den Einlasskanälen des beschichteten Filters betrug 5 g/ft<sup>3</sup>.

**[0085]** Ein Kern mit einem Durchmesser von 1 Zoll (2,54 cm) x einer Länge von 3 Zoll (7,62 cm) wurde aus dem Endartikel ausgeschnitten. Der erhaltene Teil kann als „frisch“, d.h. nicht gealtert, beschrieben werden.

BEISPIEL 5: Herstellung eines Pt auf den Einlasskanälen/eine einzelne Schicht aus Pt:Pd auf den Auslasskanälen enthaltenden katalysierten Wandstromfilters

**[0086]** Ein beschichtetes Filter wurde unter Verwendung des gleichen Verfahrens wie in Vergleichsbeispiel 2 hergestellt, mit der Ausnahme, dass der auf die Auslasskanäle des Filters applizierte Washcoat Palladiumnitrat zusätzlich zu dem Platinnitrat umfasste. Die Washcoatbeladung in den Einlass-

und Auslasskanälen wurde in einer derartigen Weise durchgeführt, dass eine Beladung von 5 g/ft<sup>3</sup> Pt, 1,2 5g /ft<sup>3</sup> Pd sowohl auf den Einlassoberflächen als auch auf den Auslassoberflächen erhalten wurde, d.h. eine Gesamt-PGM-Beladung von 6,25 g/ft<sup>3</sup>.

**[0087]** Ein Kern mit einem Durchmesser von 1 Zoll (2,54 cm) x einer Länge von 3 Zoll (7,62 cm) wurde aus dem Endartikel ausgeschnitten. Der erhaltene Teil kann als „frisch“, d.h. nicht gealtert, beschrieben werden.

BEISPIEL 6: Herstellung eines Pt auf den Einlasskanälen/schichtförmiges Pt/Pd auf den Auslasskanälen enthaltenden katalysierten Wandstromfilters

**[0088]** Ein katalysiertes Filter wurde unter Verwendung des gleichen Verfahrens wie in Vergleichsbeispiel 2 hergestellt, mit der Ausnahme, dass zwei Washcoatschichten auf die 25%ige Gesamtzonenlänge der Auslasskanäle appliziert wurden. In der ersten (oder Boden-) Schicht enthielt der Washcoat Platinnitrat und Aluminiumoxid. Das beschichtete Filter wurde anschließend getrocknet und calciniert, bevor die zweite (oder obere) Washcoatschicht appliziert wurde, die Palladiumnitrat und Aluminiumoxid umfasste. Die Washcoatbeladung in den Einlass- und Auslasskanälen erfolgte in einer derartigen Weise, dass eine Gesamtkombinationsbeladung auf den Einlasskanälen und den Auslasskanälen von 5 g/ft<sup>3</sup> Pt, 1,25 g/ft<sup>3</sup> Pd, d.h. eine Gesamt-PGM-Beladung von 6,25 g/ft<sup>3</sup> erhalten wurde.

**[0089]** Ein Kern mit einem Durchmesser von 1 Zoll (2,54 cm) x einer Länge von 3 Zoll (7,62 cm) wurde aus dem Endartikel ausgeschnitten. Der erhaltene Teil kann als „frisch“, d.h. nicht gealtert, beschrieben werden.

BEISPIEL 7: Herstellung eines katalysierten Wandstromfilters, das 1:1 Gew.-% Pt:Pd enthält

**[0090]** Ein beschichtetes Filter wurde unter Verwendung des gleichen Verfahrens wie in Vergleichsbeispiel 2 hergestellt, mit der Ausnahme, dass der sowohl auf die Einlasskanäle als auch auf die Auslasskanäle des Filters applizierte Washcoat Palladiumnitrat zusätzlich zu Platinnitrat umfasste. Die Washcoatbeladung in den Einlass- und Auslasskanälen wurde in einer derartigen Weise durchgeführt, dass eine Beladung von 5 g/ft<sup>3</sup> Pt, 5 g/ft<sup>3</sup> Pd sowohl auf den Einlassoberflächen als auch auf den Auslassoberflächen, d.h. eine Gesamt-PGM-Beladung von 10 g/ft<sup>3</sup> erreicht wurde.

**[0091]** Ein Kern mit einem Durchmesser von 1 Zoll (2,54 cm) x einer Länge von 3 Zoll (7,62 cm) wurde aus dem Endartikel ausgeschnitten. Der erhaltene

Teil kann als „frisch“, d.h. nicht gealtert, beschrieben werden.

BEISPIEL 8: Herstellung eines katalysierten Wandstromfilters, der 5:1 Gew.-% Pt:Pd enthält

**[0092]** Ein beschichtetes Filter wurde unter Verwendung des gleichen Verfahrens wie in Vergleichsbeispiel 2 hergestellt, mit der Ausnahme, dass der sowohl auf die Einlasskanäle als auch auf die Auslasskanäle des Filters applizierte Washcoat Palladiumnitrat zusätzlich zu Platinnitrat umfasste. Die Washcoatbeladung in den Einlass- und Auslasskanälen wurde in einer derartigen Weise durchgeführt, dass eine Beladung von 5 g/ft<sup>3</sup> Pt, 1 g/ft<sup>3</sup> Pd sowohl auf den Einlassoberflächen als auch den Auslassoberflächen, d.h. eine Gesamt-PGM-Beladung von 6 g/ft<sup>3</sup> erreicht wurde.

**[0093]** Ein Kern mit einem Durchmesser von 1 Zoll (2,54 cm) x einer Länge von 3 Zoll (7,62 cm) wurde aus dem Endartikel ausgeschnitten. Der erhaltene Teil kann als „frisch“, d.h. nicht gealtert, beschrieben werden.

BEISPIEL 9: Systemtests

**[0094]** Die Tests wurden auf einem in Fig. 1 veranschaulichten Laborreaktor für einen ersten synthetischen Katalysatoraktivitätstest (SCAT) durchgeführt, wobei ein frischer Kern des beschichteten Fe/Beta-Zeolith-SCR-Katalysators von Beispiel 1 in einer Leitung stromab eines Kerns entweder des katalysierten Wandstromfilters von Vergleichsbeispiel 2 oder von Beispiel 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 angeordnet wurde. Ein synthetisches Gasgemisch wurde durch die Leitung bei einem Katalysatorstromvolumen von 3000 h<sup>-1</sup> geführt. Ein Ofen wurde verwendet, um die katalysierte Wandstromfilterprobe bei einer Steady-State-Temperatur auf eine Filtereinlass-Temperatur von 900 °C 60 Minuten zu erwärmen (oder zu „altern“), während eine Einlass-SCR-Katalysator-Temperatur von 300 °C verwendet wurde. Ein Luft (Wärmeaustauscher)- oder Wasser-Kühlmechanismus wurde verwendet, um den Temperaturabfall zwischen dem Filter und dem SCR-Katalysator zu bewirken. Das Gasgemisch während des Alterns war 10 % O<sub>2</sub>, 6 % H<sub>2</sub>O, 6 % CO<sub>2</sub>, 100 ppm CO, 400 ppm NO, 100 ppm HC als C1, zum Rest N<sub>2</sub>.

**[0095]** Nach dem Altern wurden die gealterten SCR-Katalysatoren aus dem ersten SCAT-Reaktor entfernt und in einen zweiten SCAT-Reaktor eingefügt, um speziell die NH<sub>3</sub>-SCR-Aktivität der gealterten Proben zu untersuchen. Die gealterten SCR-Katalysatoren wurden anschließend bezüglich SCR-Aktivität bei 150, 200, 250, 300, 350, 450, 550 und 650 °C unter Verwendung eines synthetischen Gasgemisches (O<sub>2</sub> = 14 %, H<sub>2</sub>O = 7 %, CO<sub>2</sub> = 5 %, NH<sub>3</sub> = 250 ppm, NO = 250 ppm, NO<sub>2</sub> = 0 ppm, N<sub>2</sub> = zum Rest) getes-

tet und die erhaltene NO<sub>x</sub>-Umwandlung für die Beispiele 3, 5 und 6 wurde gegen die Temperatur für jeden Temperaturdatenpunkt in **Fig. 2** gegen die Aktivität des frischen SCR-Katalysators und gegen einen hinter Vergleichsbeispiel **2** gealterten SCR-Katalysator aufgetragen. Der in **Fig. 3** dargestellte Graph stellt graphisch die erhaltene NO<sub>x</sub>-Umwandlung für die Beispiele 4 und 7 unter Verwendung der gleichen Vergleiche dar. Diese Auftragung misst im Wesentlichen die Konkurrenz zwischen Reaktion **(9)** und Reaktion **(5)** und somit wie stark Reaktion **(9)** die NO<sub>x</sub>-Umwandlung durch Verbrauch des für die SCR-Reaktion (Reaktion **(5)**) erforderlichen, verfügbaren NH<sub>3</sub> beeinflusst.

**[0096]** Die Ergebnisse sind in den **Fig. 2** und **Fig. 3** dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die SCR-Katalysatoren zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen Abgassystem mehr Aktivität beibehalten als der SCR-Katalysator in Vergleichsbeispiel **2**, obwohl sie weniger SCR-Aktivität als ein frischer Katalysator beibehalten. Die Erfinder interpretieren dieses Ergebnis dahingehend, dass es zeigt, dass der Verlust an SCR-Aktivität teilweise durch die Abscheidung von geringen Mengen von Pt aus dem stromauf gelegenen katalysierten Wandstromfilter auf dem stromab gelegenen SCR-Katalysator bedingt ist. Im Wesentlichen kein Aktivitätsverlust wurde zwischen einem frischen Fe/Beta-Katalysator und einem eine Stunde bei 300 °C gealterten Fe/Beta-Katalysator ohne jeglichen stromauf vorhandenen Katalysator beobachtet (Ergebnisse nicht dargestellt).

BEISPIEL 10: Herstellung eines Substratmonoliths, der mit 3 Gew.-% Cu/CHA-Zeolith beschichtet ist

**[0097]** Im Handel erhältlicher Alumosilicat-CHA-Zeolith wurde zu einer wässrigen Lösung von Cu (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> unter Rühren zugegeben. Die Aufschlammung wurde filtriert, anschließend gewaschen und getrocknet. Das Verfahren kann wiederholt werden, um die gewünschte Metallbeladung zu erreichen. Das Endprodukt wurde calciniert. Nach dem Vermischen wurden Bindemittel und Rheologiemodifizierungsmittel zugegeben, um eine Washcoatzusammensetzung herzustellen.

**[0098]** Ein 400 cpsi Cordierit-Durchflusssubstratmonolith wurde mit einer wässrigen Aufschlammung einer 3 Gew.-% Cu/CHA-Zeolithprobe unter Verwendung des in der WO 99/47260 A der Anmelder/Rechtsnachfolger offenbarten Verfahrens, das in Beispiel 1 oben beschrieben ist, beschichtet. Der beschichtete Substratmonolith wurde in einem Ofen an Luft bei 500 °C 5 Stunden gealtert. Ein Kern mit einem Durchmesser von 1 Zoll (2,54 cm) und einer Länge von 3 Zoll (7,62 cm) wurde aus dem Endartikel ausgeschnitten.

#### BEISPIEL 11: Weitere Pt:Pd-Gewichtsverhältnis-Studien

**[0099]** Zwei Dieseloxydationskatalysatoren wurden wie folgt hergestellt:

##### Dieseloxydationskatalysator A

**[0100]** Ein einschichtiger DOC wurde wie folgt hergestellt: Platinnitrat und Palladiumnitrat wurden zu einer Aufschlammung von Siliciumdioxid-Aluminiumoxid zugegeben. Beta-Zeolith wurde zu der Aufschlammung in einer derartigen Weise zugegeben, dass die Aufschlammung <30 Masse-% des Feststoffgehalts in Form von Zeolith umfasste. Die Washcoataufschlammung wurde unter Verwendung des Verfahrens von Beispiel 1 oben zu einem 400 cpsi Durchflusssubstrat zudosiert. Der zudosierte Teil wurde getrocknet und anschließend bei 500 °C calciniert. Die Gesamtplatingruppenmetallbeladung in der Washcoatbeschichtung betrug 60 g/ft<sup>3</sup> und das Gesamt-Pt:Pd-Gewichtsverhältnis betrug 4:1. Ein Kern mit einem Durchmesser von 1 Zoll (2,54 cm) und einer Länge von 3 Zoll (7,62 cm) wurde aus dem Endartikel ausgeschnitten. Der erhaltene Teil kann als „frisch“, d.h. nicht gealtert, beschrieben werden.

##### Dieseloxydationskatalysator B

**[0101]** Ein einschichtiger DOC wurde wie folgt hergestellt: Platinnitrat und Palladiumnitrat wurden zu einer Aufschlammung von Siliciumdioxid-Aluminiumoxid zugegeben. Beta-Zeolith wurde zu der Aufschlammung in einer derartigen Weise zugegeben, dass sie <30 Masse-% des Feststoffgehalts in Form von Zeolith umfasste. Die Washcoataufschlammung wurde unter Verwendung des gleichen Verfahrens wie es für DOC A verwendet wurde, zu einem 400 cpsi Durchflusssubstrat zudosiert. Der zudosierte Teil wurde getrocknet und anschließend bei 500 °C calciniert. Die Gesamt-PGM-Beladung in dem einschichtigen DOC betrug 120 g/ft<sup>3</sup> und das Pt:Pd-Gewichtsverhältnis betrug 2:1. Ein Kern mit einem Durchmesser von 1 Zoll (2,54 cm) und einer Länge von 3 Zoll (7,62 cm) wurde aus dem Endartikel ausgeschnitten. Der erhaltene Teil kann als „frisch“, d.h. nicht gealtert, beschrieben werden.

**[0102]** Beide Katalysatoren wurden nach den in Beispiel 12 dargestellten Protokollen getestet. Die Ergebnisse sind in **Fig. 5** unter Bezug auf eine Kontrolle dargestellt (gealterter SCR-Katalysator, der nicht des Weiteren stromab entweder von DOC A oder DOC B gealtert wurde).

#### BEISPIEL 12: Systemtests

**[0103]** Die Tests wurden auf einem in **Fig. 1** veranschaulichten Laborreaktor für einen ersten synthetischen Katalysatoraktivitätstest (SCAT) durchgeführt,



wobei ein gealterter Kern des beschichteten Cu/CHA-Zeolith-SCR-Katalysators von Beispiel 10 in einer Leitung stromab eines Kerns entweder des Dieseloxidationskatalysators (DOC) A oder B (gemäß Beispiel 11) angeordnet wurde. Ein synthetisches Gasgemisch wurde durch die Leitung bei einer Rate von 6 Liter pro Minute geführt. Ein Ofen wurde verwendet, um die DOC-Proben bei einer Steady-State-Temperatur auf eine Katalysatorauslasstemperatur von 900 °C 2 Stunden zu erwärmen (oder zu „altern“). Der SCR-Katalysator wurde stromab der DOC-Probe angeordnet und wurde bei einer Katalysatortemperatur von 300 °C während des Alterungsprozesses durch Einstellen der Länge des Rohrs zwischen dem Ofenauslass und dem SCR-Einlass gehalten, obwohl ein wassergekühlter Wärmeaustauschermantel auch, falls geeignet, verwendet werden kann. Die Temperaturen wurden unter Verwendung von geeignet positionierten Thermoelementen ( $T_1$  und  $T_2$ ) bestimmt. Das während des Alterns verwendete Gasgemisch war 40 % Luft, 50 %  $N_2$ , 10 %  $H_2O$ .

**[0104]** Nach dem DOC-Altern wurden die SCR-Katalysatoren aus dem ersten SCAT-Reaktor entfernt und in einen zweiten SCAT-Reaktor eingefügt, um speziell die  $NH_3$ -SCR-Aktivität der gealterten Proben zu untersuchen. Die gealterten SCR-Katalysatoren wurden anschließend hinsichtlich SCR-Aktivität bei 500 °C unter Verwendung eines synthetischen Gasgemisches ( $O_2 = 10\%$ ,  $H_2O = 5\%$ ,  $CO_2 = 7,5\%$ ,  $CO = 330$  ppm,  $NH_3 = 400$  ppm,  $NO = 500$  ppm,  $NO_2 = 0$  ppm,  $N_2 =$  zum Rest, d.h. ein alpha-Wert von 0,8 wurde verwendet (Verhältnis von  $NH_3:NO_x$ ), so dass die verfügbare maximal mögliche  $NO_x$ -Umwandlung 80 % betrug) getestet und die erhaltene  $NO_x$ -Umwandlung wurde gegen die Temperatur in dem beigefügten Balkendiagramm in **Fig. 5** aufgetragen. Diese Auftragung misst im Wesentlichen die Konkurrenz zwischen der Reaktion (9) und der Reaktion (5) und somit, wie stark Reaktion (9) die  $NO_x$ -Umwandlung durch Verbrauch des für die SCR-Reaktion (Reaktion (5)) erforderlichen, verfügbaren  $NH_3$  beeinflusst.

#### Studium des Pt:Pd-Gewichtsverhältnisses - Schlussfolgerungen

**[0105]** Insgesamt zeigen die Ergebnisse von Beispiel 9, die in **Fig. 4** dargestellt sind, in Verbindung mit den Beispielen 7 und 8 und Vergleichsbeispiel 2, dass ein Pt:Pd-Gewichtsverhältnis zwischen 1:1 und 5:1 bei der Verringerung des Problems eines Verlusts der  $NO_x$ -Umwandlungsaktivität durch Verflüchtigen eines Platingruppenmetalls, speziell Platin, aus einem ein Platingruppenmetall enthaltenden Katalysator zu einem stromab gelegenen SCR-Katalysator günstig ist.

**[0106]** Die Ergebnisse von Beispiel 12, die in **Fig. 5** dargestellt sind, in Verbindung mit den Dieseloxidationskatalysatoren A und B zeigen, dass für ei-

nen SCR-Katalysator, der stromab eines DOC mit einem Gesamtgewichtsverhältnis Pt:Pd von 2:1 gealtert wurde, der Verlust der  $NO_x$ -Umwandlungsaktivität bei einer  $NO_x$ -Umwandlungsaktivität von 67 % relativ gering ist im Vergleich zu einer Kontrolle mit einer  $NO_x$ -Umwandlungsaktivität von 72 % (ein hinter einem DOC mit einem Gesamtgewichtsverhältnis von Pt:Pd von 1:1 gealterter SCR-Katalysator (hier nicht beschrieben) unter Verwendung des gleichen Protokolls wies eine  $NO_x$ -Umwandlungsaktivität von 69 % auf). Wenn das Gesamt-Pt:Pd-Gewichtsverhältnis jedoch auf 4:1 erhöht wurde, verringerte sich die SCR-Aktivität signifikant auf 48 %.

**[0107]** Die Erfinder schließen folglich, dass es eine Grenze bei etwa einem Gesamtgewichtsverhältnis Pt:Pd von etwa 2:1 gibt, oberhalb dessen eine Pt-Verflüchtigung mit größerer Wahrscheinlichkeit auftritt. Somit ist es durch Einschränken des Gesamtgewichtsverhältnisses Pt:Pd auf 2:1 in dem DOC insgesamt und auf ein Gewichtsverhältnis Pt:Pd von  $\leq 2$ :1 in der zweiten Washcoatbeschichtungsschicht weniger wahrscheinlich, dass das Pt in dem DOC sich verflüchtigt und zu einem stromab gelegenen SCR-Katalysator wandert.

**[0108]** Zur Vermeidung jeglichen Zweifels wird der gesamte Inhalt eines jeglichen und aller hier zitierten Dokumente durch Inbezugnahme in die vorliegende Anmeldung aufgenommen.

#### Patentansprüche

1. Abgassystem für einen mager verbrennenden Verbrennungsmotor, das einen ersten katalysierten Substratmonolith zur Verwendung bei der Behandlung von aus einem mager verbrennenden Verbrennungsmotor emittiertem Abgas und einen zweiten katalysierten Substratmonolith, der einen selektiven katalytischen Reduktions (SCR)-Katalysator umfasst, umfasst, wobei der zweite katalysierte Substratmonolith stromab des ersten katalysierten Substratmonoliths angeordnet ist; wobei der erste katalysierte Substratmonolith eine erste Washcoatbeschichtung, eine zweite Washcoatbeschichtung und einen Substratmonolith, der ein Filtersubstratmonolith mit Einlassoberflächen und Auslassoberflächen ist, wobei die Einlassoberflächen von den Auslassoberflächen durch eine poröse Struktur getrennt sind, umfasst, wobei die erste Washcoatbeschichtung eine Katalysatorzusammensetzung umfasst, die mindestens ein Metall der Platingruppe (PGM) und mindestens ein Trägermaterial für das mindestens ein Metall der Platingruppe (PGM) umfasst, wobei das mindestens ein Metall der Platingruppe (PGM) in der ersten Washcoatbeschichtung Platin umfasst, wobei die zweite Washcoatbeschichtung so ausgerichtet ist, dass sie

mit Abgas in Berührung gelangt, das mit der ersten Washcoatbeschichtung in Berührung gelangt ist, und die zweite Washcoatbeschichtung eine Katalysatorzusammensetzung umfasst, die aus einem Metall besteht, bei dem es sich um eine Kombination von Palladium und Gold handelt, und einem Metalloxid zum Einfangen eines verflüchtigten Metalls der Platingruppe (PGM) besteht, wobei das Metalloxid das Metall trägt und aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus optional stabilisiertem Aluminiumoxid, amorphem Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, optional stabilisiertem Zirconiumoxid, Ceroxid, Titanoxid, einem optional stabilisierten Ceroxid-Zirconiumoxid-Mischoxid und Gemischen von beliebigen zwei oder mehr hiervon besteht.

2. Abgassystem nach Anspruch 1, wobei das mindestens eine Metall der Platingruppe (PGM) in der ersten Washcoatbeschichtung sowohl Platin als auch Palladium umfasst.

3. Abgassystem nach Anspruch 2, wobei die erste Washcoatbeschichtung ein Gewichtsverhältnis Pt:Pd von  $\leq 10:1$  umfasst.

4. Abgassystem nach Anspruch 3, wobei das Gewichtsverhältnis von Pt:Pd  $\leq 2$  ist.

5. Abgassystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die erste Washcoatbeschichtung in einer ersten Washcoatzone des Substratmonoliths angeordnet ist und die zweite Washcoatbeschichtung in einer zweiten Washcoatzone des Substratmonoliths angeordnet ist, wobei es keine Überlappung zwischen der ersten Washcoatzone und der zweiten Washcoatzone gibt und wobei die erste Washcoatzone Einlassoberflächen des Filtersubstratmonoliths umfasst und die zweite Washcoatzone Auslassoberflächen des Filtersubstratmonoliths umfasst, wobei die poröse Struktur einen Übergang zwischen der ersten Washcoatzone und der zweiten Washcoatzone definiert.

6. Abgassystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei mindestens eine erste Washcoatbeschichtung einen Oxidationskatalysator oder einen  $\text{NO}_x$ -Adsorberkatalysator umfasst.

7. Abgassystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Filtersubstratmonolith ein Wandstromfilter ist.

8. Abgassystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das ferner einen Injektor zum Injizieren eines stickstoffhaltigen Reduktionsmittels im Abgas zwischen dem ersten katalysierten Substratmonolith und dem zweiten katalysierten Substratmonolith umfasst.

9. Abgassystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das ferner einen dritten katalysierten Substratmonolith umfasst, wobei der dritte katalysierte Substratmonolith ein Durchflusssubstratmonolith ist, der einen Oxidationskatalysator oder einen  $\text{NO}_x$ -Absorberkatalysator umfasst, wobei der dritte katalysierte Substratmonolith stromauf des ersten katalysierten Substratmonoliths angeordnet ist.

10. Abgassystem nach einem der Ansprüche 1 bis 8, das ferner einen dritten Substratmonolith umfasst, wobei der dritte Substratmonolith ein Filtersubstratmonolith ist, wobei der dritte Substratmonolith stromab des zweiten katalysierten Substratmonoliths angeordnet ist.

11. Abgassystem nach Anspruch 10, wobei der dritte Substratmonolith einen Oxidationskatalysator umfasst.

12. Verwendung einer zweiten Washcoatbeschichtung zum Verringern oder Verhindern eines Vergiftens eines selektiven katalytischen Reduktions (SCR)-Katalysators in einem Abgassystem eines mager verbrennenden Verbrennungsmotors durch Platin, das sich aus einer ersten Washcoatbeschichtung verflüchtigen kann, die eine Katalysatorzusammensetzung umfasst, die Platin umfasst, das auf mindestens einem Trägermaterial geträgert ist, und auf einem Substratmonolith stromauf des SCR-Katalysators angeordnet ist, wenn die Katalysatorzusammensetzung, die Platin umfasst, Temperaturen von  $\geq 700$  °C ausgesetzt wird, durch Einfangen von verflüchtigtem Platin in der zweiten Washcoatbeschichtung, die auf dem gleichen Substratmonolith wie die das Platin umfassende Katalysatorzusammensetzung angeordnet ist, und so ausgerichtet ist, dass sie mit Abgas in Berührung gelangt, das mit der ersten Washcoatbeschichtung in Berührung gelangt ist, und wobei die zweite Washcoatbeschichtung eine Katalysatorzusammensetzung umfasst, die aus einem Metall, bei dem es sich um eine Kombination aus Palladium und Gold handelt, und einem Metalloxid zum Einfangen eines verflüchtigten Metalls der Platingruppe (PGM) besteht, wobei das Metalloxid das Metall trägt und aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus optional stabilisiertem Aluminiumoxid, amorphem Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, optional stabilisiertem Zirconiumoxid, Ceroxid, Titanoxid, einem optional stabilisierten Ceroxid-Zirconiumoxid-Mischoxid und Gemischen von beliebigen zwei oder mehr hiervon besteht, wobei der Substratmonolith ein Filtersubstratmonolith mit Einlassoberflächen und Auslassoberflächen ist, wobei die Einlassoberflächen von den Auslassoberflächen durch eine poröse Struktur getrennt sind.

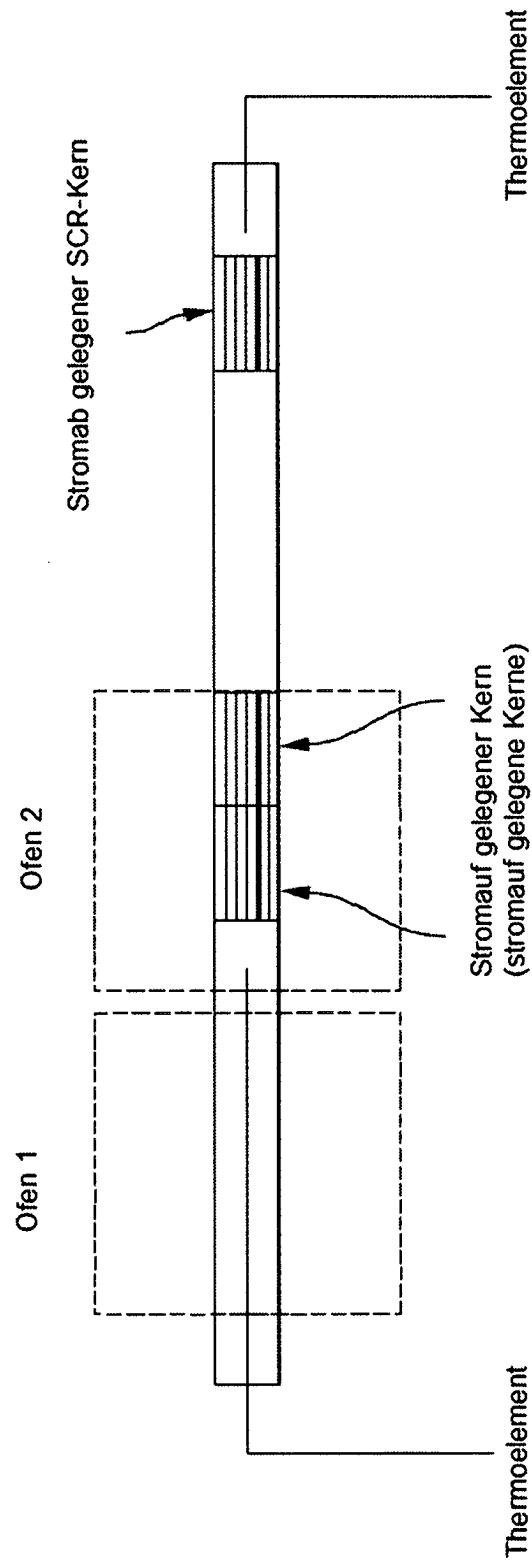
13. Verwendung nach Anspruch 12, wobei die erste Washcoatbeschichtung sowohl Platin als auch Palladium umfasst.

14. Verwendung nach Anspruch 13, wobei die erste Washcoatbeschichtung ein Gewichtsverhältnis Pt: Pd von  $\leq 10:1$  umfasst.

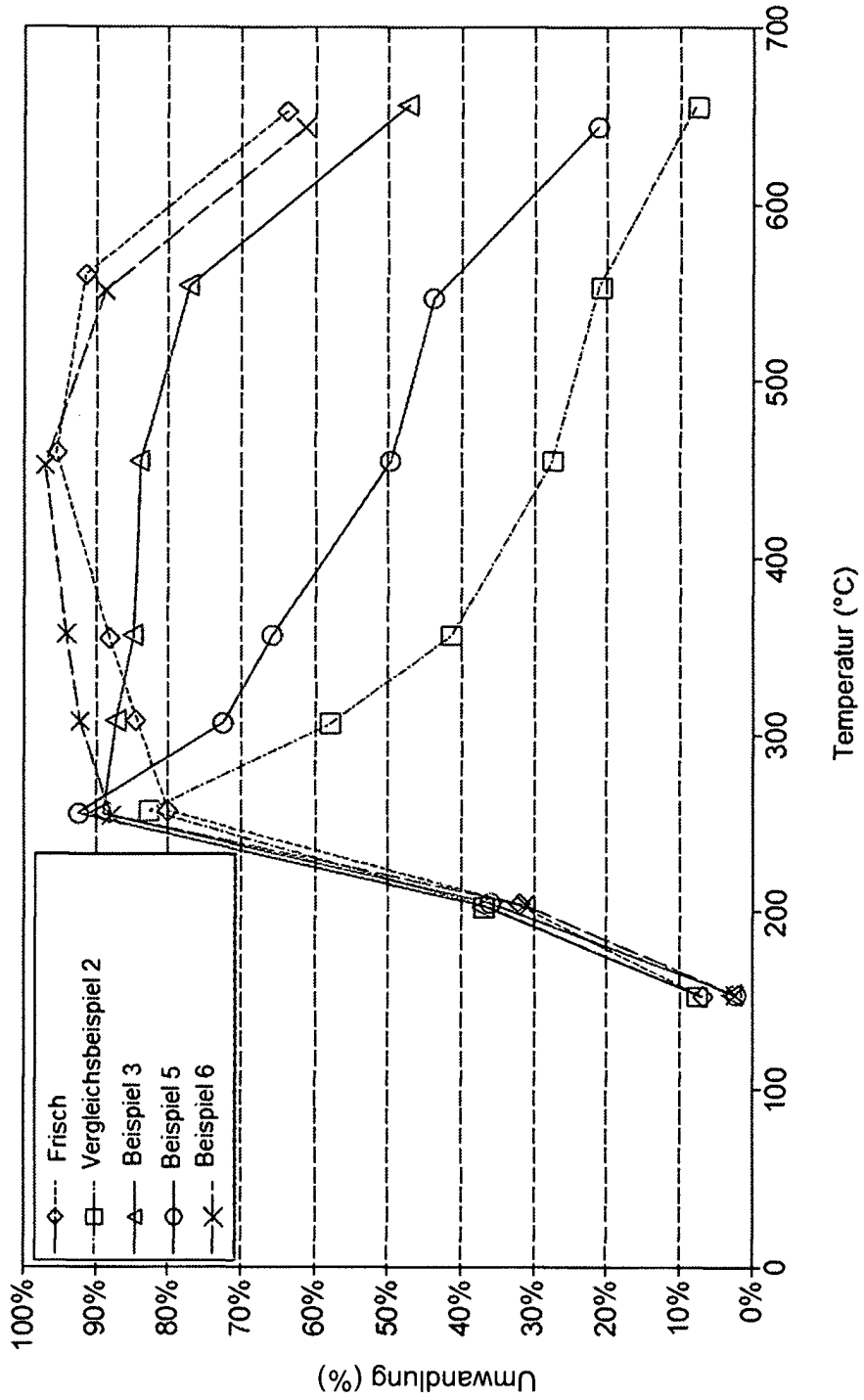
15. Verwendung nach Anspruch 14, wobei das Gewichtsverhältnis von Pt:Pd  $\leq 2$  ist.

Es folgen 6 Seiten Zeichnungen

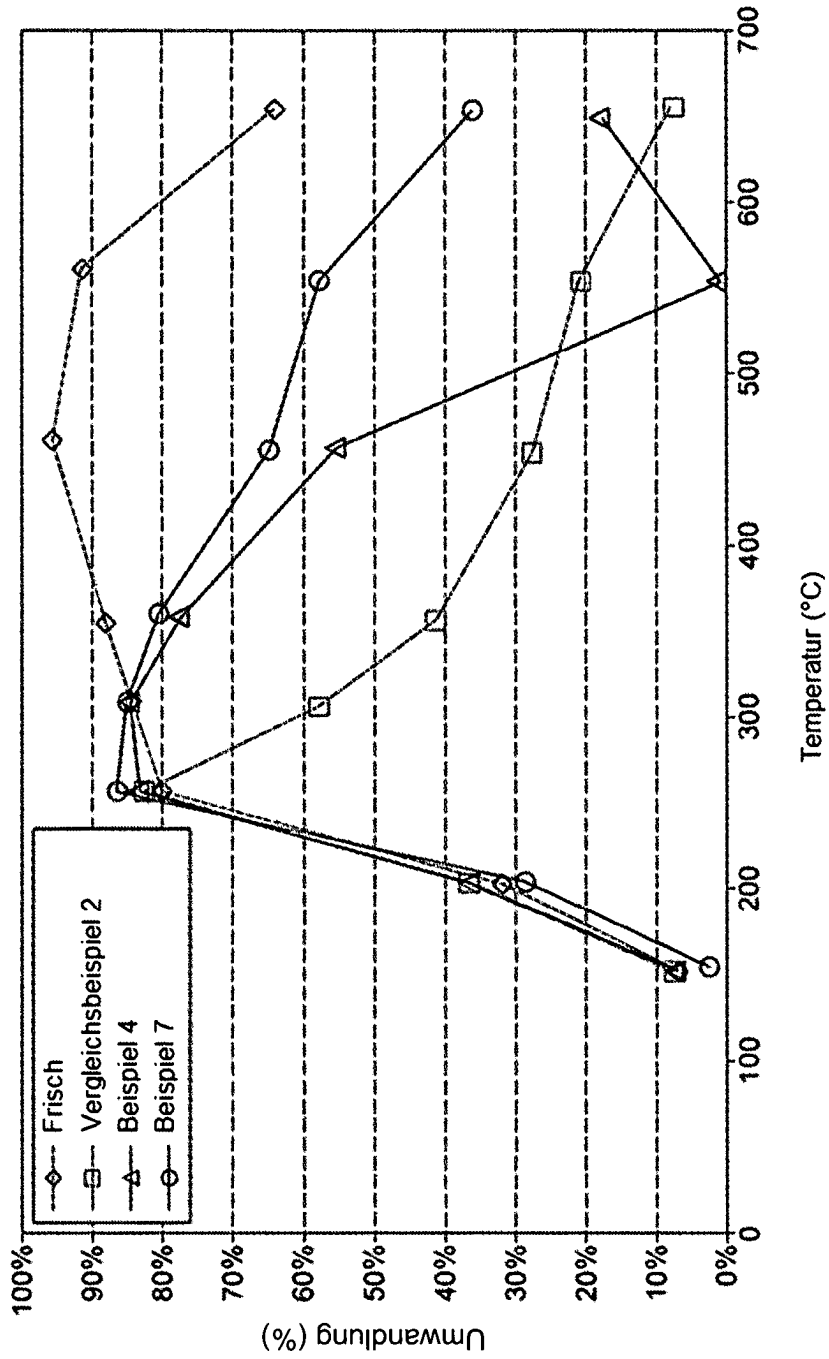
Anhängende Zeichnungen



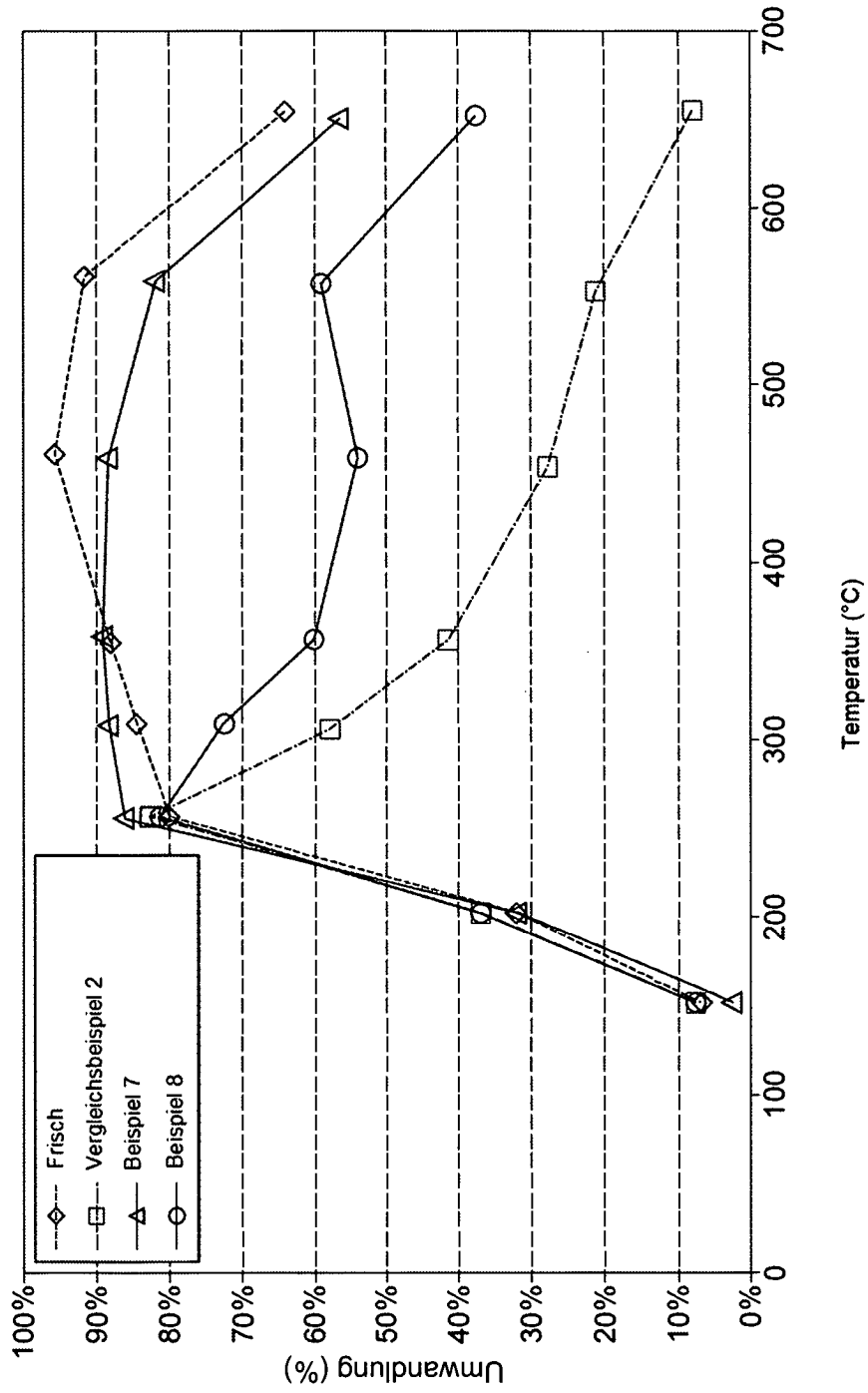
Figur 1



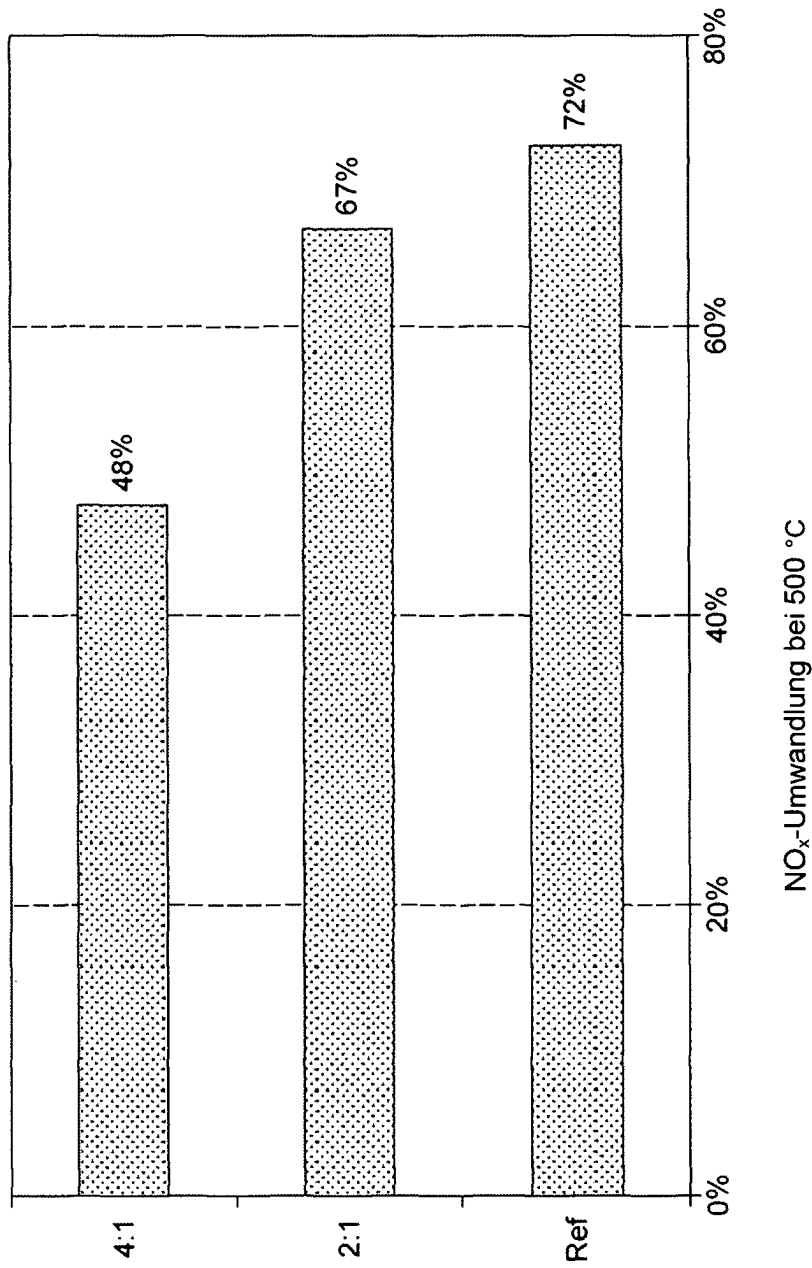
Figur 2



Figur 3

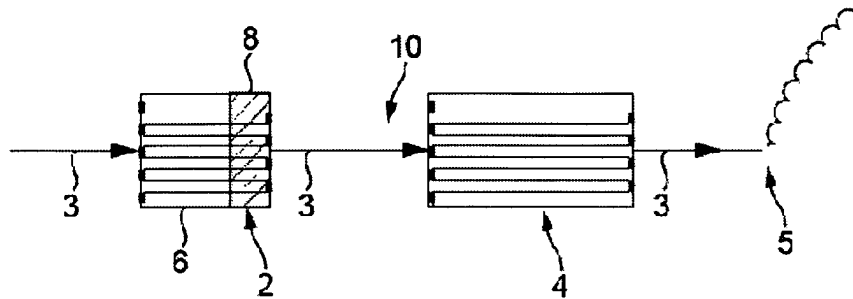


Figur 4

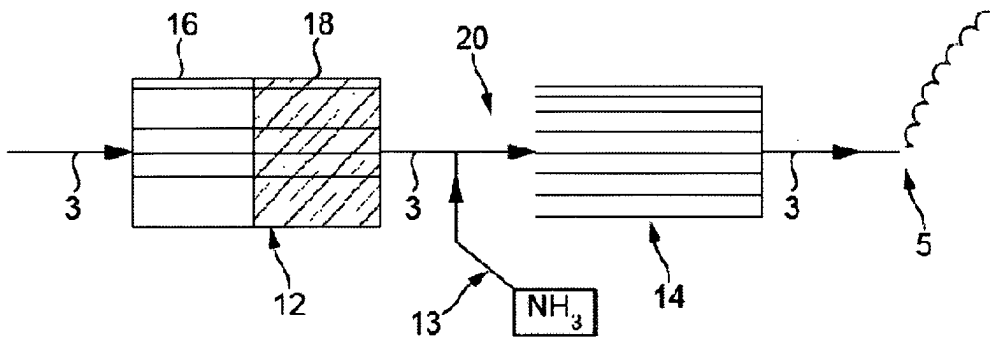


Figur 5





Figur 6A



Figur 6B