



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 431 405 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **90122290.1**

(51) Int. Cl.⁵: **F01N 3/28**

(22) Anmeldetag: **22.11.90**

(30) Priorität: **02.12.89 DE 3939921**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.06.91 Patentblatt 91/24

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE IT LI

(71) Anmelder: **DEGUSSA AG**
Weissfrauenstrasse 9
W-6000 Frankfurt (Main)(DE)

(72) Erfinder: **Domesle, Rainer, Dr.**
Rannenbergring 56
W-8755 Alzenau(DE)
Erfinder: **Engler, Bernd, Dr.**
Treuenerstrasse 2
W-6450 Hanau 9(DE)
Erfinder: **Koberstein, Edgar, Dr.**
Wolfskernstrasse 8
W-8755 Alzenau(DE)
Erfinder: **Plotzke, Ulrich**
Klosterhofstrasse 16
W-6230 Frankfurt 80(DE)
Erfinder: **Völker, Herbert**
Johanniterstrasse 11
W-6721 Zeiskam(DE)

(54) **Anordnung zur katalytischen Reinigung der Auspuffgase von Verbrennungsmotoren, insbesondere nach dem Zweitaktprinzip.**

(57) Gegenstand der Erfindung ist eine Anordnung zur katalytischen Reinigung der Auspuffgase von Verbrennungsmotoren, insbesondere von Zweitaktmotoren, bestehend aus einem im Abgasweg angeordneten Mantelrohr(1), in welchem ein perforiertes Innenrohr(3) unter Ausbildung eines schmalen Ringraums(5) zwischen Mantelrohr und Innenrohr eingebaut ist. Das Innenrohr(3) ist mit einem Katalysator belegt.

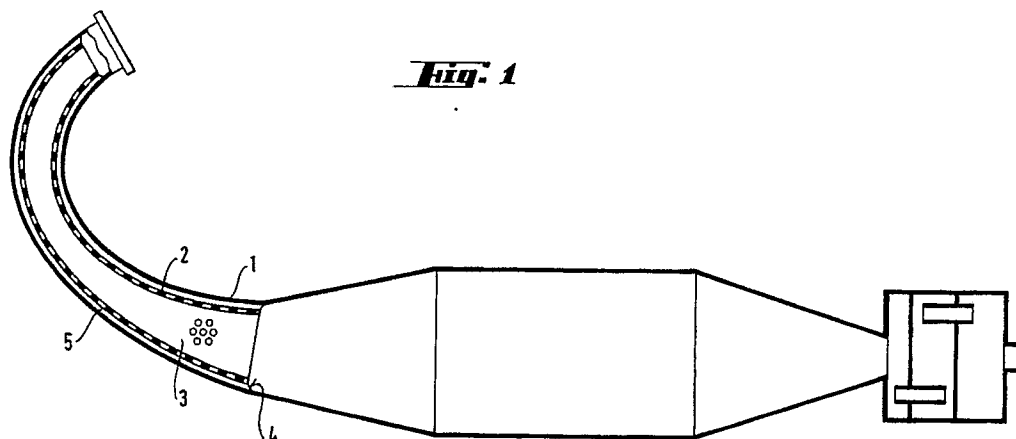


Fig. 1

EP 0 431 405 A1

ANORDNUNG ZUR KATALYTISCHEN REINIGUNG DER AUSPUFFGASE VON VERBRENNUNGSMOTOREN, INSBESONDERE NACH DEM ZWEITAKTPRINZIP

Die Erfindung betrifft eine Anordnung zur katalytischen Reinigung der Auspuffgase von Verbrennungsmotoren, insbesondere von Zweitaktmotoren.

Verbrennungsmotoren, insbesondere nach dem Zweitaktprinzip, erfordern zum Zwecke eines günstigen Ablaufs der Gaswechselvorgänge (Frischgasfüllungs- Spülungs- und Abgasausstoßvorgang) eine bestimmte Ausbildung der Abgasführung. Dafür spielen neben einer passenden Abstimmung des Schalldämpfers bestimmte konstruktive Maßnahmen im Bereich zwischen Abgasauslaß des Motors und dem Schalldämpfer eine leistungsrelevante Rolle. So werden z. B. im oder unmittelbar nach dem Auspuffkrümmer Reflexionsflächen und/oder Expansionsräume (sog. Auspuffbirnen) vorgesehen, um die Gasdynamik positiv zu beeinflussen.

Herkömmliche katalytische Abgasreinigungsanlagen, wie Schüttbett- oder Monolithkatalysatoren, welche meist im motornahen Bereich der Auspuffanlage angeordnet werden müssen, haben sich bei Fahrzeugen mit Zweitaktmotoren auf Grund des durch sie bedingten Abgasgedrucks und der Störung der gasdynamischen Schwingungen als leistungsmindernd erwiesen.

Weiterhin können Verstopfungen durch Ölkohle auftreten; dies geschieht z. B. manchmal bei Monolithkatalysatoren unter bestimmten Betriebsbedingungen des Motors. Herkömmliche Monolithkatalysatoren erweisen sich überhaupt als nachteilig, da solche Katalysatoren bei Motoren mit hohen Emissionen aufgrund ihres sehr hohen Konvertierungspotentials auf kleinen Volumen hohen Exothermen ausgesetzt sind und daher die Gefahr einer thermischen Schädigung bis hin zum Verschmelzen des Katalysators besteht. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein für solche Motoren besser geeignetes katalytisches Abgasreinigungssystem zu schaffen. Diese Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen beschriebene Anordnung gelöst.

Die erfindungsgemäße Anordnung nach den Ansprüchen ist auch für Viertaktmotoren geeignet, da auch bei diesen eine Feinabstimmung der Auspuffanlage erforderlich ist.

Bei der erfindungsgemäßen Anordnung zur Abgasreinigung kann das Mantelrohr (1) beliebig geformt sein. Das Innenrohr (3) ist entsprechend geformt, um einen Ringraum (5) annähernd gleichbleibenden Querschnitts zu erhalten. Auch konisch zulaufende Ringräume sind Bestandteil der Erfindung.

Der Ringraum (5) nimmt aufgrund der vorgesehenen Dimensionierung nur einen Bruchteil des Volumens des Mantelrohrs (1) in Anspruch. Ringraum (5) und Perforation verstärken im Katalysatorbereich die Turbulenzen und damit den Gasaustausch. Dieser Effekt wird bei der Grundausführung der erfindungsgemäßen Anordnung durch den beidseitig offenen Ringspalt verstärkt, der eine Hinterströmung des katalytisch beschichteten Innenrohrs gewährleistet. Bei manchen Motorkonstruktionen ist eine zumindest einseitige Schließung des Ringraums an beliebiger Stelle zweckmäßig (Anspruch 2).

Bei Rundlöchern als Perforationen bewegen sich die Lochdurchmesser des Innenrohrs von 0.75 bis 10 mm, bei einem Lochabstand von 1.0 bis 15 mm. Bevorzugt sind Lochdurchmesser von 1.5 bis 6 mm und Lochabstände von 2.0 bis 7.5 mm (Anspruch 7). Das Innenrohr kann über den gesamten Mantel regelmäßig angeordnete Löcher unterschiedlichen Durchmessers aufweisen.

Neben den Rundlochanordnungen können auch Rechteck- und Schlitzlochanordnungen und solche beliebiger Form Anwendung finden sowie deren Kombination. Ebenso kann die Perforationsgröße oder -anzahl über die Länge des Innenrohrs variiert werden. Gegebenenfalls kann der Rohrkörper auch aus Streckmetall oder grobem Drahtgewebe bestehen.

Die relative freie Lochfläche (Gesamtlochfläche) beträgt bei den verschiedenen Ausführungsformen 5 bis 80%, bevorzugt 20-60% (Anspruch 8).

Die als Turbulatoren wirkenden Perforationen im Innenrohr können gemäß Anspruch 3 in ihrer Wirkung verstärkt werden.

Das Innenrohr kann gegebenenfalls, insbesondere aus fertigungstechnischen Gründen, aus 2 gegebenenfalls miteinander verbundenen Halbschalen ausgebildet sein (Anspruch 4). Dadurch kann sich eine Teilung des Ringraumes in zwei Hälften ergeben.

Die geometrische Oberfläche kann durch Umgeben mit einem Drahtnetz, Streckmetall oder einem weiteren perforierten Rohr erhöht werden, um erhöhte Konvertierungsraten für die Schadstoffe zu erzielen (Anspruch 5).

Die erfindungsgemäße Anordnung eignet sich sowohl als Hauptkatalysator wie als Startkatalysator für einen nachgeschalteten Hauptkatalysator (6) beliebiger Bauart (Anspruch 6). Durch Verwendung als Startkatalysator ergibt sich durch Teilumsatz von Schadstoffen eine Temperaturerhöhung, welcher das Anspringen eines gegebenenfalls in einem kühleren Teil der Abgasanlage nachgeschalteten Hauptkatalysators erleichtert.

tert oder erst ermöglicht. Bei Auftreten hoher Schadstoffkonzentrationen und gleichzeitig hohen Abgastemperaturen wirkt sich ein Teilumsatz insofern günstig aus, als er die Temperaturbelastung wegen der zwischen Start- und Hauptkatalysator erfolgenden Abgaskühlung vermindert und den Hauptkatalysator vor vorzeitiger Zerstörung oder thermischer Deaktivierung bewahrt. Die Umsatzraten der erfindungsgemäßen

- 5 Anordnung liegen, wie die nachfolgenden Ausführungsbeispiele zeigen, bei Verwendung als Hauptkatalysator überraschend hoch. Auch bei Verwendung als Hauptkatalysator lassen sich bei Einsatz an Zweirädern heute bereits gültige und zukünftige Grenzwerte erfüllen.
- Als Katalysator können alle üblichen von der Abgasreinigung von Ottomotoren her bekannten edelmetall- und/oder nichtedelmetallhaltigen Formulierungen zum Einsatz gelangen.
- 10 Besonders geeignet sind Pt, Pd und/oder Rh-haltige Edelmetallkatalysatoren auf hitzebeständigem, oxidischen Trägermaterial (Al_2O_3 , SiO_2 , Aluminiumsilikaten). Zur Aktivierung und Verbesserung der thermischen Stabilität kann das Trägermaterial mit oxidischen Zusätzen wie CeO_2 , ZrO_2 , Erdalkalimetalloxid und/oder Seltenerdoxiden versehen sein.

- Gegebenenfalls wird vor der Aufbringung des oxidischen Trägermaterials eine Vorbehandlung durch
- 15 Sandstrahlen, Flammstrahlen, Aluminieren durchgeführt, um die Temperaturbeständigkeit des perforierten Rohrkörpers und die Haftung der Beschichtung zu verbessern.

Beispiel 1

- 20 Ein perforierter, konisch zulaufender Rohrbogen mit Durchmessern von 30 mm bzw. 55 mm, einer gestreckten Rohrlänge von 345 mm, 2 mm Lochdurchmesser und 3,15 mm Lochabstand aus hochtemperaturbeständigem Stahl 1.4841 wird zunächst 3 h bei 900°C an Luft getempert.

- Anschließend wird der Rohrbogen mit einer ca. 40% Dispersion aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (150 m^2/g), Ceracetat und Zirkonylacetat belegt, bei 120°C getrocknet und bei 600°C 2 h calciniert. Die Beschichtungsmenge betrug
- 25 7,5 g Al_2O_3 , 2 g CeO_2 , 0,5 g ZrO_2 pro Teil. Anschließend wird der Rohrkörper mit einer Lösung von $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ und $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ (Gewichtsverhältnis Pt:Rh = 5:1) imprägniert, getrocknet und im Formiergas ($\text{N}_2:\text{H}_2 = 95:5$) bei 400°C reduziert. Die Edelmetallbeladungsmenge beträgt 0,24 g/Teil.

Beispiel 2

- 30 Der Katalysator nach Beispiel 1 wurde gemäß der Versuchsanordnung in Fig. 1 getestet. Der Ringspalt zwischen Innenrohr-Außendurchmesser und Mantelrohr-Innendurchmesser betrug 1 mm. Als Versuchsträger diente ein zweirädriges Motorrad mit einem luftgeköhlten Zweitakt-Einzylindermotor mit einem Hubraum von 148 cm^3 . Die Leistung des Zweirades betrug 14 KW bei einer Nenndrehzahl von 8100 min^{-1} . Ein
- 35 Öl/Benzin-Gemisch von 1:50 kam zum Einsatz.

Das Fahrzeug wurde auf einem Rollenprüfstand gemäß der Testvorschrift ECE R40 vermessen. Die Abgastemperaturen am Katalysatoreintritt variierten im Testzyklus von $250\text{--}650^\circ\text{C}$. Die Abgasanalyse erfolgte nach dem CVS-Prinzip.

Folgende Emissionswerte wurden ermittelt:

	CO	HC+NO _x
	g / km	g / km
ohne Katalysator	3,25	5,86
45 mit Katalysator	1,13	2,56

Die Konvertierungsarten betrugen somit 68% für CO und 56% für (HC+NO_x).

- 50 Durch den Einsatz dieses speziell ausgebildeten Katalysators ist es möglich, die ab 01.10.1990 geltenden Schweizer Grenzwerte (CO = 8,0 g/km, HC+NO_x = 3,1 g/km) zu unterschreiten, ohne daß es zu einer starken Beeinträchtigung der gasdynamischen Vorgänge kommt, die zu einem Leistungsabfall des Zweitaktmotors führen.

55 Beispiel 3

Ein konisches Rohr aus hitzebeständigem Stahl 1.4828 mit der Blechstärke 1 mm mit Durchmessern von 39 mm bzw. 61 mm und einer Länge von 150 mm, das eine Schlitzlochung (1,5 mm Lochbreite x 6

mm Lochlänge, Stegbreite 1,3 mm) aufweist, wird durch Flammsspritzen mit einer festhaftenden, rauen Oxidschicht auf Al_2O_3 -Basis belegt. Das so vorbehandelte Metallrohr wird in eine 42%ige Suspension aus La_2O_3 -stabilisiertem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (130 m^2/g) und Ceroxid getaucht, überschüssiges Beschichtungsmaterial durch Ausblasen entfernt, getrocknet und 2 h bei 500 °C getempert. Nach der Beschichtung befanden sich auf dem Rohr 3,3 g Al_2O_3 , 0,2 g La_2O_3 und 1,0 g CeO_2 . Anschließend wurde die Katalysatorvorstufe mit einer salpetersauren Lösung von $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ und $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (Gewichtsverhältnis Pt:Pd = 2:1) imprägniert, getrocknet und bei 300 °C in Luft calciniert. Die Edelmetallmenge betrug 125 mg/Teil.

Beispiel 4

Der Katalysator nach Beispiel 3 wurde gemäß der Versuchsanordnung in Fig. 2 getestet. Der Ringspalt zwischen Innenrohr-Außendurchmesser und Mantelrohr-Innendurchmesser betrug im Durchschnitt 1,5 mm. Als Versuchsträger diente ein zweirädriges Motorrad mit einem luftgekühlten Zweitakt-Einzylindermotor mit einem Hubraum von 134 cm^3 . Die Leistung des Motors betrug 12 KW bei einer Nenndrehzahl von 8100 min^{-1} . Es kam eine Öl/Benzin-Gemisch von 1:30 zum Einsatz.

Das Fahrzeug wurde auf einem Rollenprüfstand gemäß der Testvorschrift ECE R40 vermessen. Die Abgastemperatur am Katalysatoreintritt betrug 150-420 °C. Die Abgasanalyse erfolgte nach dem CVS-Prinzip. Folgende Emissionswerte wurden ermittelt:

	CO	HC	NO _x
	g/km	g/km	g/km
ohne Katalysator	6,86	10,15	0,016
mit Katalysator	3,16	5,96	0,014

Die Konvertierungsarten betrugen somit 53 % für CO, 41% für HC und 13 % für NO_x.

Durch den Einsatz dieses speziell ausgebildeten Katalysators ist es möglich, die ab 30.09.1991 in Österreich geltenden Grenzwerte (CO = 8g/km, HC = 7,5 g/km, NO_x = 0,1 g/km) für Zweitaktmotorräder einzuhalten.

Beispiel 5

Ein monolithischer Metallträger mit 60 mm Durchmesser, 75 mm Länge und einer Zelldichte von 31 Zellen/ cm^2 wird durch Eintauchen in eine wässrige Suspension aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Ceracetat und Zirkonylacetat belegt und überschüssiges Beschichtungsmaterial durch Ausblasen entfernt. Nach dem Trocknen bei 120 °C und einstündigem Calzinieren bei 700 °C liegen 25 g Al_2O_3 , 5 g CeO_2 , und 1g ZrO_2 auf dem Träger vor. Die Katalysatorvorstufe wird anschließend mit einer Lösung von $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ und $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ imprägniert und bei 300 °C getrocknet. Nach der Beschichtung befanden sich 0,36 g Edelmetall im Gewichtsverhältnis Pt:Rh = 5:1 auf dem Katalysator.

Beispiel 6

Die Katalysatoren nach Beispiel 3 und 5 werden gemäß Fig. 3 in den Auspuff eines Zweitaktmotorrades integriert. Die Tests erfolgen entsprechend Beispiel 4.

Folgende Emissionswerte wurden gemessen:

	CO	HC	NO _x
	g/km	g/km	g/km
ohne Katalysator	6,86	10,15	0,016
mit Katalysator	1,10	1,45	0,014

Im Vergleich zu dem Beispiel 4 ergaben sich deutlich erhöhte Konvertierungsarten von 84% für CO und

86% für HC, bei nahezu gleichen Stickoxidemissionen. Ein solches Konzept eignet sich daher besonders, wenn zukünftige, schärfere Grenzwerte zu erfüllen sind.

Bei alleiniger Verwendung des Katalysators nach Beispiel 5 bei einer Anordnung gemäß Fig. 3 können die hohen Konvertierungsarten nicht erzielt werden, da das Temperaturniveau ohne konischen Vorkatalysator zu niedrig ist.

Ein motornäherer Einbau des Katalysators nach Beispiel 5 im Bereich des Vorkatalysators (Fig. 3) würde zu einer Störung der gasdynamischen Vorgänge und somit zu unakzeptablen Leistungsverlusten führen und ist daher nicht angezeigt.

10 Ansprüche

1. Anordnung zur katalytischen Reinigung der Auspuffgase von Verbrennungsmotoren, insbesondere von Zweitaktmotoren,
gekennzeichnet durch
ein Mantelrohr (1), welches gegebenenfalls einen Abschnitt des Auspuffrohrs oder einen im Auspuffrohr angeordneten Expansionsraum bildet, ein innerhalb des Mantelrohrs und im Abstand von diesem angeordnetes, mit der Form des Mantelrohrs gegebenenfalls korrespondierendes und mit einem Abgasreinigungskatalysator (2) ein- oder beidseitig beschichtetes perforiertes Innenrohr (3), wobei der Abstand zwischen Mantelrohr und Innenrohr durch mindestens einen mit beiden Rohren verbundenen Steg (4) unter Ausbildung eines Ringraums (5), der durch Nasen oder Sicken im Innenrohr unterbrochen sein kann, hergestellt ist und in einem Bereich, gegeben durch das Verhältnis zwischen Mantelrohr-Innendurchmesser zu Innenrohr-Außendurchmesser, von 1,01 bis 1,20 liegt.
2. Anordnung nach Anspruch 1
dadurch gekennzeichnet,
daß der Ringraum (5) zumindest einseitig an beliebiger Stelle, vorzugsweise durch Aufweitung der Innenrohrenden oder durch Schweiß- oder Löttauftrag geschlossen ist.
3. Anordnung nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Perforation als tiefgezogene auf- und/oder abwärts gerichtete Ausbuchtungen vorliegen.
4. Anordnung nach den Ansprüchen 1 bis 3
dadurch gekennzeichnet,
daß das Innenrohr (3) aus zwei, gegebenenfalls miteinander verbundenen Halbschalen besteht.
5. Anordnung nach den Ansprüchen 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Innenrohr bündig mit einem ebenfalls katalysatorbeschichteten Drahtnetz, Streckmetall oder weiterem perforiertem Rohr umgeben ist.
6. Anordnung nach den Ansprüchen 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie als Vorkatalysator vor einen gegebenenfalls monolithischen Hauptkatalysator (6) geschaltet ist.
7. Anordnung nach den Ansprüchen 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Perforationen als Rundloch mit Lochdurchmessern von 0,75 bis 10, bevorzugt 1,5 bis 6 mm, vorliegen.
8. Anordnung nach den Ansprüchen 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Gesamtlöchlfläche 5 bis 80, bevorzugt 20 bis 60% beträgt.

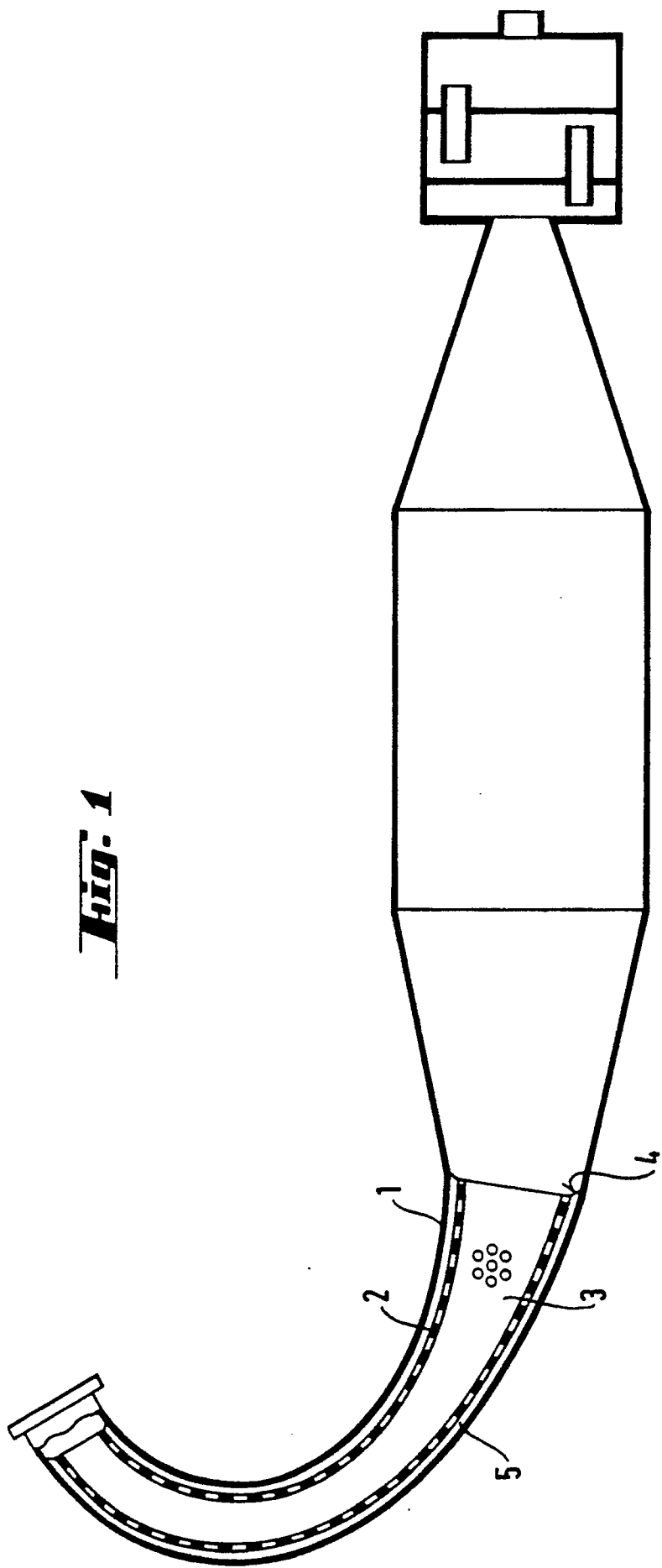


Fig. 1

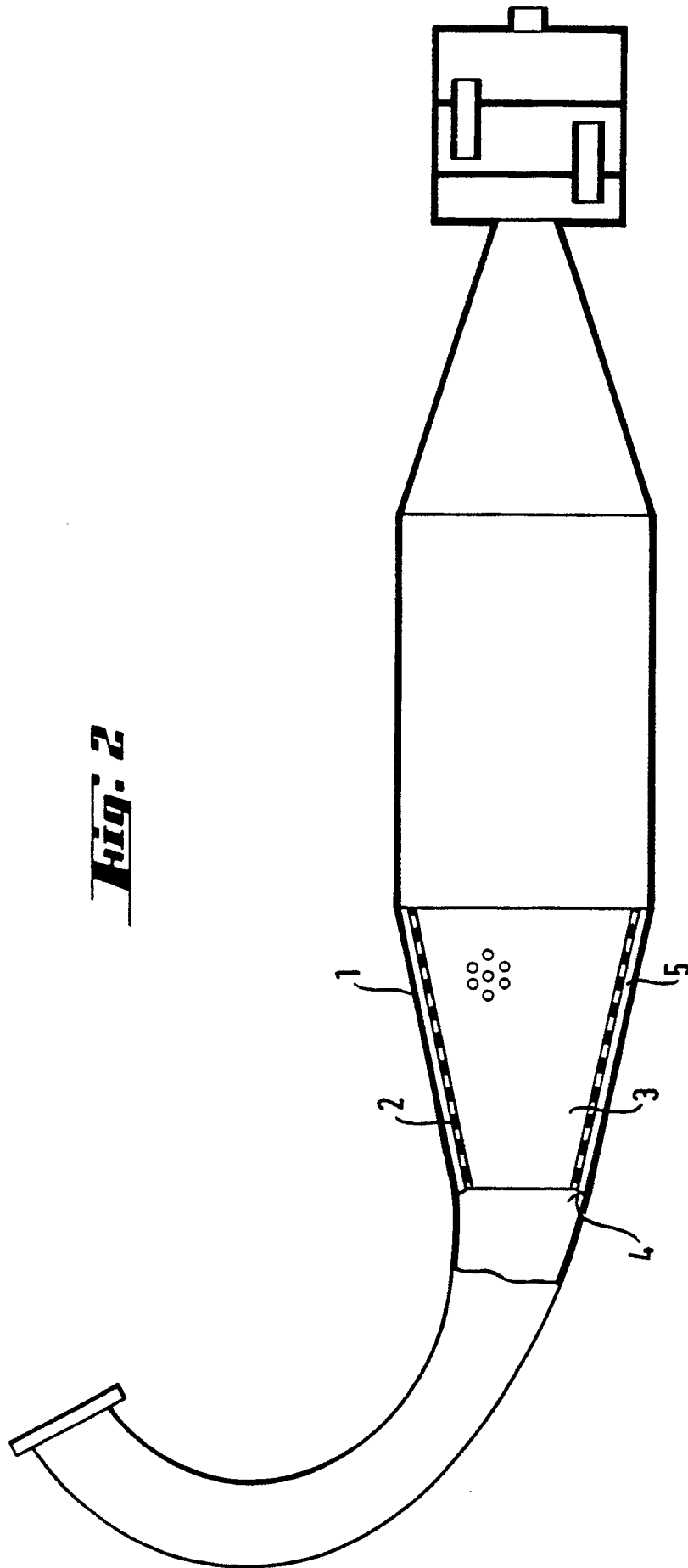


Fig. 2

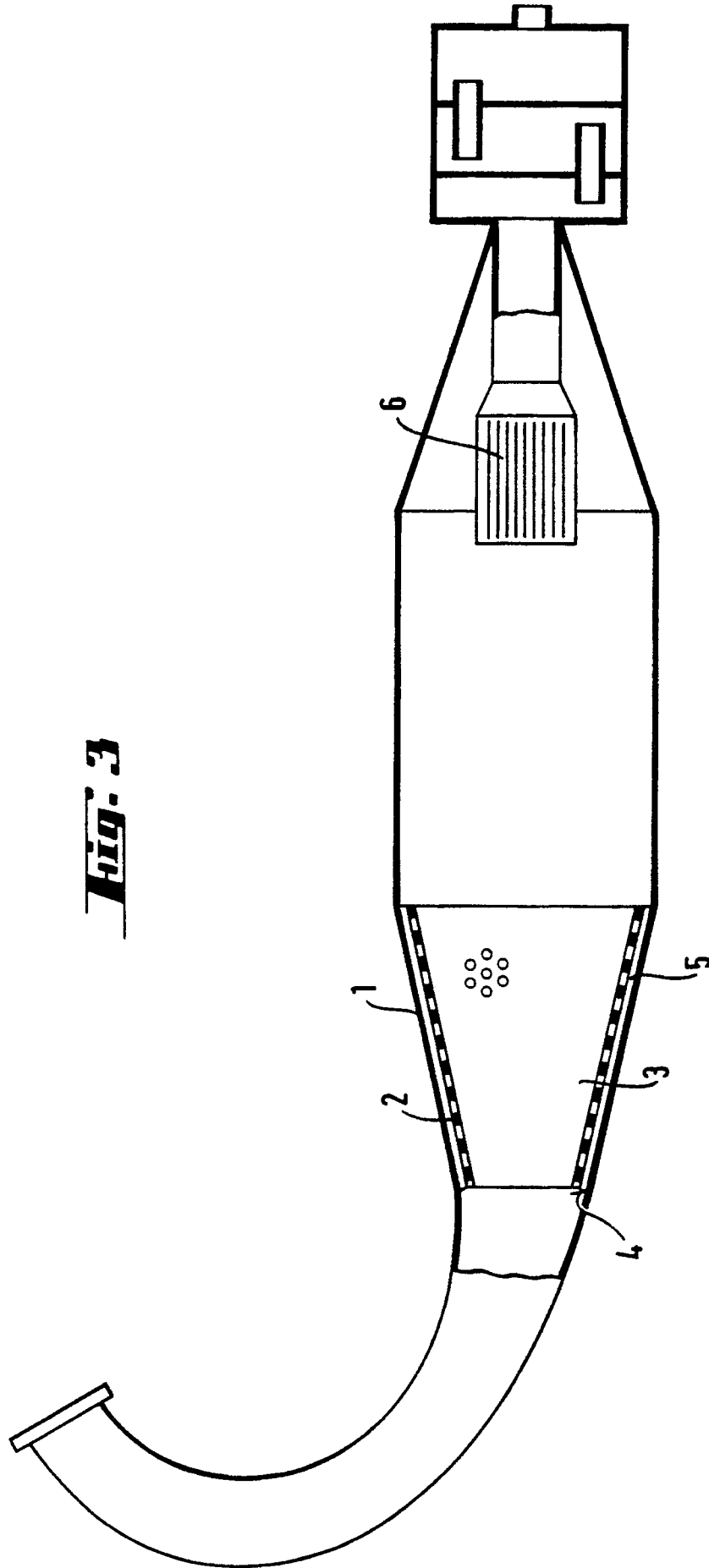


Fig. 3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 12 2290

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	DE-A-2 942 728 (BREMSHEY AG) * das ganze Dokument * - - -	1,2	F 01 N 3/28
A	US-A-3 061 416 (G.P. KAZOKAS) * Spalte 2, Zeilen 14 - 36; Figur 2 * - - - - -	1,5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			F 01 N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 05 März 91	Prüfer HAKHVERDI M.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			