

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Dezember 2007 (27.12.2007)

PCT

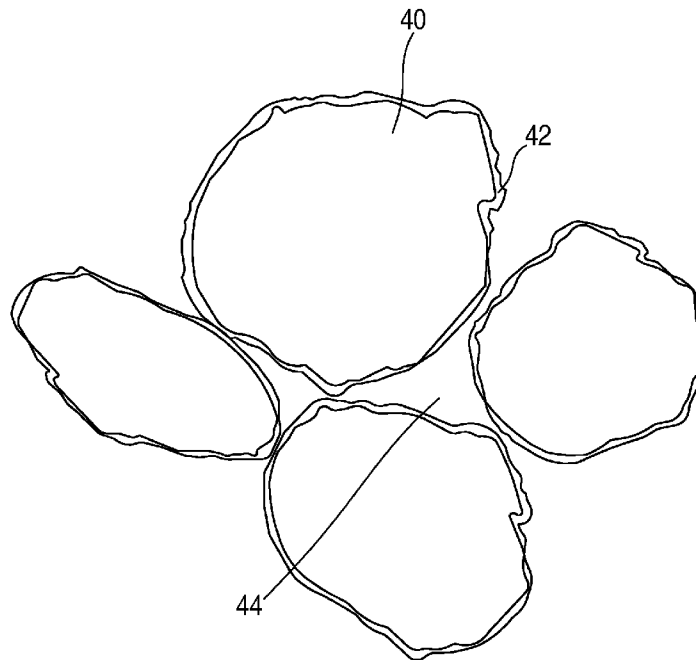
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/147669 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
B01D 53/94 (2006.01) **F01N 3/28** (2006.01) 76137 Karlsruhe (DE). **MARTIN, Alexander** [DE/DE]; Bertolt-Brecht-Str. 40, 70469 Stuttgart (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/054168 (74) **Gemeinsamer Vertreter: ROBERT BOSCH GMBH**; Postfach 30 02 20, 70442 Stuttgart (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 27. April 2007 (27.04.2007) (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102006028636.7 22. Juni 2006 (22.06.2006) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **ROBERT BOSCH GMBH** [DE/DE]; Postfach 30 02 20, 70442 Stuttgart (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **JOCKEL, Joerg** [DE/DE]; Gerteisenstr. 13, 70839 Gerlingen (DE). **MATTERN, Andreas** [DE/DE]; Rahel-Strauss-Str. 1,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: FILTER FOR PURIFYING A GAS FLOW CONTAINING PARTICLES AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: FILTER ZUR REINIGUNG EINES PARTIKEL ENTHALTENDEN GASSTROMES SOWIE VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG



(57) Abstract: The invention relates to a filter for purifying a gas flow containing particles, in particular an exhaust gas flow that contains soot of an internal combustion engine. A filter device (14) comprising a filter element (18) made of a ceramic filter substrate is accommodated in a housing (16). All free surfaces of the grains (40) of the filter substrate are provided with a coating (42). The invention also relates to a method for producing said filter.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2007/147669 A1



TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Filter zur Reinigung eines Partikel enthaltenden Gasstromes, insbesondere eines rußhaltigen Abgasstromes einer Verbrennungskraftmaschine, bei dem eine Filtereinrichtung (14) mit einem Filterelement (18) aus einem Filtersubstrat aus Keramik in einem Gehäuse (16) aufgenommen ist. Alle freien Oberflächen der Körner (40) des Filtersubstrates sind mit einer Beschichtung (42) versehen. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des Filters.

5 Beschreibung

Titel

Filter zur Reinigung eines Partikel enthaltenden Gasstromes sowie Verfahren zu seiner Herstellung

10

Stand der Technik

15

Die Erfindung betrifft einen Filter zur Reinigung eines Partikel enthaltenden Gasstromes, insbesondere eines rußhaltigen Abgasstromes einer Verbrennungskraftmaschine. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Filters.

20

Filterelemente für Partikelfilter von Dieselmotoren und die Trägerstrukturen von Katalysatoren von Brennkraftmaschinen werden häufig aus Magnesium-Aluminium-Silikaten, bevorzugt Cordierit, hergestellt. Reines Magnesium-Aluminium-Silikat, bevorzugt Cordierit, hat einen sehr kleinen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und weist somit eine gute Beständigkeit gegen plötzliche Temperaturänderungen (Thermoschocks) auf.

25

Bei der kontinuierlichen oder zyklischen Regeneration der Filterelemente können Temperaturen von über 1000° C auftreten, da die Regeneration von Ruß exotherm ist. Da die Rußverteilung innerhalb des Filterelementes nicht homogen ist und außerdem die Möglichkeiten der Wärmeabfuhr lokal unterschiedlich sind, entstehen bei der Regeneration lokale Temperaturunterschiede im Filterelement.

30

35

Bislang wird die Lebensdauer von Partikelfiltern aus Magnesium-Aluminium-Silikaten unter anderem dadurch begrenzt, dass das Magnesium-Aluminium-Silikat mit den im Abgas enthaltenen Alkalien, insbesondere Natrium und Kalium, oder Erdalkalien, reagiert. Bei dieser Reaktion entstehen zusätzliche Phasen, wie z.B. Nephelin, die einen größeren Wärmeausdehnungskoeffizienten als Magnesium-Aluminium-Silikat haben. Dadurch entstehen in Folge der lokalen Temperaturunterschiede im Filterelement Wärmespannungen, die zu Rissen im Filterelement und damit zu dessen Zerstörung führen können.

Offenbarung der Erfindung

Vorteile der Erfindung

5

Bei einem erfindungsgemäß ausgebildeten Filter zur Reinigung eines Partikel enthaltenden Gasstromes, insbesondere eines rußhaltigen Abgasstromes einer Verbrennungskraftmaschine, ist ein Filtersubstrat aus Keramik in einem Gehäuse aufgenommen. Erfindungsgemäß sind alle freien Oberflächen des Filtersubstrates mit einer Beschichtung versehen. Dadurch, dass alle freien Oberflächen des Filtersubstrates mit der Beschichtung versehen sind, wird vermieden, dass Fremdionen, beispielsweise Alkali- oder Erdalkaliionen in die Keramik eindringen können. Hierdurch wird die mechanische und thermochemische Festigkeit des Filtermaterials erhöht. Durch die Beschichtung aller freien Oberflächen, d.h. auch der Oberflächen im Inneren der Poren des Filtersubstrats wird die chemische Resistenz der Keramik gegenüber den Verfahren, bei denen lediglich die Außenflächen beschichtet werden, weiter erhöht. Da alle Oberflächen des Filtersubstrates beschichtet werden, ist es weiterhin ausreichend, dass die Beschichtung nur in sehr dünnen Schichten erfolgt. Hierdurch treten keine oder nur geringe Einflüsse auf das Innendruckverhalten des Filtersubstrates auf.

Das Filtersubstrat ist vorzugsweise ein Magnesium-Aluminium-Silikat, insbesondere Cordierit.

Das Beschichtungsmaterial ist vorzugsweise ausgewählt aus einem Metalloxid oder einem Mischmetalloxid eines Elementes der 4., 5., 6., 7. oder 8. Nebengruppe, einem Alumosilikat, einem Borosilikat, einem Magnesiumsilikat, einem Lithiumalumosilikat und einem Oxid des Lanthan oder eines Lanthanoiden.

Weiterhin ist es bevorzugt, dass das Beschichtungsmaterial ein Perowskit der Struktur ABO_3 , $A_{1-x}A'_xB_3O_3$, $AB_{1-y}B'_yO_3$ oder $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$ ist. Der Wert für x und y liegt zwischen 0 und 1, wobei jeder beliebige Wert in diesem Bereich angenommen werden kann.

A ist ausgewählt aus Sr^{2+} , Ba^{2+} oder Ca^{2+} oder einem Ion eines Seltenerdmetalls, insbesondere La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Ga^{3+} oder Nb^{3+} .

B ist ausgewählt aus Ti^{2+} , Ti^{4+} , Cr^{4+} , Hf^{4+} , Sn^{4+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{3+} , Co^{3+} und Al^{3+} .

5 A' ist ausgewählt aus Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , La^{2+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Pr^{3+} und Nd^{3+} , insbesondere Sr^{2+} , Ba^{2+} und Ca^{2+} .

B' schließlich ist ausgewählt aus Zr^{4+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , V^{4+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Gd^{3+} , Hf^{4+} , Al^{3+} oder Ni^{2+} .

10 Weiterhin ist es bevorzugt, dass das Beschichtungsmaterial ein Spinell der Struktur AB_2O_4 ist, wobei

A ausgewählt ist aus Mg^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} oder V^{4+} und

15 B ausgewählt ist aus Al^{3+} , In^{3+} , Ti^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mg^{2+} oder Zn^{4+} .

Vorteil der Oxide der Lanthanoiden, der Perowskite und der Spinelle ist, dass diese als Sauerstoffspeicher für katalytisch unterstützte Reaktionen dienen können.

20 Weiterhin ist es bevorzugt, dass das Beschichtungsmaterial ein Phosphat des Lanthan und/oder eines oder mehrerer Lanthanoiden ein Alkalizirkonphosphat, ein Erdalkalizirkonphosphat oder eine Mischung daraus ist. Bevorzugte Phosphate des Lanthan und/oder eines Lanthanoiden sind Lanthanphosphat, Cerphosphat, Neodym-
25 dymphosphat, Samariumphosphat und Gadoliniumphosphat. Besonders bevorzugt sind Alkalizirkonphosphate und Erdalkalizirkonphosphate sowie die in der Natur als Monazit vorkommenden Cerphosphate. Diese verfügen über einen ähnlich niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten wie die Keramik des Filtersubstrates. Zudem werden die Alkalizirkonphosphate und Erdalkalizirkonphosphate aufgrund der in
30 diesen bereits enthaltenen Alkali- bzw. Erdalkaliionen von diesen nicht weiter angegriffen.

Um die chemischen Eigenschaften der Beschichtungsmaterialien zu verbessern, insbesondere des Alumosilikats, des Borosilikats oder des Magnesiumsilikats, können diese mit einem oder mehreren Oxiden eines Elementes der 4. bis 6. Neben-
35 gruppe, bevorzugt ZrO_2 , dotiert sein. Hierbei beträgt der Anteil des Oxides, mit dem das Alumosilikat, Borosilikat oder Magnesiumsilikat dotiert ist, maximal 10 Gew.-%.

Durch die Dotierung mit ZrO_2 lassen sich z.B. die mechanischen Festigkeitswerte erhöhen.

5 Damit durch die Beschichtung aller Oberflächen des Filtersubstrates das Gegendruckverhalten des Filters nicht oder nur gering beeinflusst wird, beträgt die Schichtdicke vorzugsweise maximal $1\mu\text{m}$, besonders bevorzugt maximal $0,5\mu\text{m}$.

10 Damit alle Oberflächen des Filtersubstrates beschichtet werden, erfolgt die Beschichtung z.B. durch nasschemische Prozesse, Bildung von Aerosolen und durch Imprägnierung mit Wasser und/oder alkohollöslichen Metallsalzen. Hierdurch bildet sich eine homogene Beschichtung auf dem Filtersubstrat aus.

15 Bevorzugt wird das Beschichtungsmaterial in Form eines löslichen Precursors in einem Lösungsmittel gelöst, anschließend das Filterbasismaterial mit der Lösung getränkt, bei Bedarf mit Druckluft ausgeblasen und das getränkte Filterbasismaterial abschließend einer Wärmebehandlung oder einem Energieeintrag durch Erzeugung eines mikrowellengestützten Plasmas unterzogen, bei der das Metallsalz in ein Metalloxid umgewandelt wird. Durch das Lösen des Metallsalzes im Lösungsmittel liegt das Metallsalz in ionischer Form und nicht in Form von Partikeln vor, so
20 dass die Metallionen auch in die Poren des Filtersubstrates eindringen können.

Die Wärmebehandlung, durch die das Metallsalz in ein Metalloxid umgewandelt wird, ist z.B. Kalzinieren oder Sintern. Das Kalzinieren kann z.B. über einen oder mehrere Temperaturschritte erfolgen, wobei eine oder mehrere für die Beschichtung angepasste Kalzinierungstemperaturen gewählt werden. Die dabei maximal mögliche Temperatur kann bis zu 1.460°C betragen. Diese Temperatur liegt unterhalb des Schmelzpunktes des Cordierit-Filtermaterials. Während des Kalzinierens ist es möglich Gase zuzuführen. Im Hinblick auf die gewählte Beschichtung kann es sich hierbei um eine inerte Gaszufuhr, z.B. reinen Stickstoff, aber auch Luft, getrocknete Luft oder reinen Sauerstoff handeln.
25
30

Auch ist es bevorzugt, die Wärmebehandlung in Gegenwart eines Gasstromes mit einem Sauerstoffgehalt im Bereich von 19 bis 100 Vol.-% durchzuführen. Vorzugsweise ist der Gasstrom Luft, die mit zusätzlichem Sauerstoff angereichert sein kann.
35

Die löslichen Metallsalze, die in dem Lösungsmittel gelöst sind, liegen vorzugsweise als Nitrat, Halogenid, Carbonat, Phosphat, Acetat oder Carbonsäurederivat vor.

Das Lösungsmittel mit den darin gelösten Metallsalzen kann einen beliebigen pH-Wert aufweisen. So ist es möglich, dass die Lösung sauer, neutral oder basisch vorliegt. Auch ist es möglich, dass der pH-Wert während des Tauchens des Filtersubstrates in die Lösung, z.B. von sauer nach basisch geändert wird, wodurch eine
5 Fällung der entsprechenden Hydroxide durch Zugabe von Basen oder der Carbonate durch Zugabe von Carbonatreagenzien durchgeführt werden kann.

Die Dicke der Beschichtung, die auf das Filtersubstrat aufgebracht wird, kann z.B. durch die Konzentration der Lösung und/oder durch wiederholtes Tränken des Filters mit sich daran anschließender Wärmebehandlung eingestellt werden.
10

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in den Zeichnungen dargestellt und in der
15 nachfolgenden Beschreibung näher erläutert.

Es zeigen:

Figur 1 eine schematische Darstellung einer Brennkraftmaschine mit einer erfindungsgemäßen Abgasnachbehandlungseinrichtung,
20

Figur 2 ein erfindungsgemäßes Filterelement im Längsschnitt,

Figur 3 eine vergrößerte Darstellung von Körnern des Filtersubstrats mit einer Beschichtung.
25

Ausführungsformen der Erfindung

Figur 1 zeigt eine schematische Darstellung einer Verbrennungskraftmaschine mit einer erfindungsgemäßen Abgasnachbehandlungseinrichtung. Die Abgasnachbehandlungseinrichtung ist hier ein Filter, in welchem Rußpartikel aus dem Abgasstrom entfernt werden.
30

Eine Verbrennungskraftmaschine 10 ist über ein Abgasrohr 12 verbunden, in dem eine Filtereinrichtung 14 angeordnet ist. Mit der Filtereinrichtung 14 werden Rußpartikel aus dem im Abgasrohr 12 strömenden Abgas herausgefiltert. Dies ist insbesondere bei Dieselmotoren erforderlich, um gesetzliche Bestimmungen einzuhalten.
35

Die Filtereinrichtung 14 umfasst ein zylindrisches Gehäuse 16, in dem ein im vorliegenden Ausführungsbeispiel rotationssymmetrisches, insgesamt ebenfalls zylindrisches Filterelement 18 angeordnet ist.

5

Figur 2 zeigt ein erfindungsgemäßes Filterelement im Längsschnitt.

Das Filterelement 18 ist z.B. als extrudierter Formkörper aus einem keramischen Material, z.B. Magnesium-Aluminium-Silikat, bevorzugt Cordierit, hergestellt. Das
10 Filterelement 18 wird in Richtung der Pfeile 20 von Abgas durchströmt. Das Abgas tritt über eine Eintrittsfläche 22 in das Filterelement 18 ein und verlässt dieses über eine Austrittsfläche 24.

Parallel zu einer Längsachse 26 des Filterelementes 18 verlaufen mehrere Ein-
15 trittskanäle 28 im Wechsel mit Austrittskanälen 30. Die Eintrittskanäle 28 sind an der Austrittsfläche 24 verschlossen. In der hier dargestellten Ausführungsform sind hierzu Verschlussstopfen 36 vorgesehen. Anstelle der Verschlussstopfen 36 ist es jedoch auch möglich, dass die Eintrittskanäle 28 sich zur Austrittsfläche 24 hin verjüngen, bis sich die Wandung des Eintrittskanals 28 berühren und der Eintrittskanal
20 28 so verschlossen wird. In diesem Fall weist der Eintrittskanal 28 in Richtung parallel zur Längsachse 26 einen dreieckförmigen Querschnitt auf.

Entsprechend sind die Austrittskanäle 30 an der Austrittsfläche 24 offen und im Bereich der Eintrittsfläche 22 verschlossen.

25

Der Strömungsweg des ungereinigten Abgases führt somit in einen der Eintrittskanäle 28 und von dort durch eine Filterwand 38 in einen der Austrittskanäle 30. Exemplarisch ist dies durch die Pfeile 32 dargestellt.

30 Figur 3 zeigt eine vergrößerte Darstellung von Keramikkörnern, die mit einer Beschichtung versehen sind.

Die Filterwände 38 sind jeweils aus einem Filtersubstrat aus Keramik gefertigt. Die Keramik besteht aus einzelnen Körnern 40, die erfindungsgemäß mit einer Beschichtung 42 versehen sind. Wie Figur 3 zu entnehmen ist, umschließt die Beschichtung 42 jeweils das gesamte Korn 40. Hierdurch wird die gesamte freie Oberfläche des Filtersubstrates mit der Beschichtung 42 versehen. Zwischen den
35 einzelnen Körnern 40 sind Poren 44 ausgebildet, die im Betrieb von dem zu reinig-

genden Abgas durchströmt werden. Im allgemeinen werden durch eine Beschichtung der Körner 40 die Poren 44 zwischen den Körnern 40 verkleinert. Dies führt dazu, dass sich der freie Strömungsquerschnitt im Filtersubstrat ebenfalls verkleinert. Der verkleinerte freie Strömungsquerschnitt hat zur Folge, dass der Druckverlust im Filter zunimmt. Es muss ein höherer Druck aufgebracht werden, damit das Abgas den Filter durchströmt. Aufgrund der Beschichtung aller freien Oberflächen des Filtersubstrates ist es jedoch möglich, nur eine sehr geringe Schichtdicke auf die Körner 40 aufzubringen, so dass das Porenvolumen durch die Beschichtung 42 nur in einem geringen Maße verkleinert wird, so dass sich der Druckverlust im Filtersubstrat durch die Beschichtung 42 kaum ändert.

Zur Herstellung des erfindungsgemäß ausgebildeten Filterelementes 18 werden in einem ersten Schritt die Grundstoffe des Magnesium-Aluminium-Silikats, bevorzugt des Cordierits, insbesondere Al_2O_3 , SiO_2 und MgO , pulverförmig gemahlen und in der gewünschten Zusammensetzung gemischt.

Aus dem im ersten Schritt gewonnenen Pulver wird in einem zweiten Schritt ein Körper der gewünschten Form, beispielsweise durch Extrudieren oder einen anderen Form gebenden Prozess hergestellt. Bei Bedarf kann dieser Körper vorgetrocknet werden und anschließend in einem dritten Schritt gesintert werden.

Um alle freien Oberflächen des so hergestellten Körpers aus Filtersubstrat mit einem Metalloxid, einem Perowskiten oder einem Spinell oder einer Mischung daraus zu beschichten, wird der Körper daran anschließend in eine Lösung getaucht, in der das Beschichtungsmaterial in Form eines oder mehrerer löslicher Metallvorstufen in einem Lösungsmittel gelöst ist. Durch das Tauchen wird das Filtersubstrat mit der Lösung getränkt. Da die Lösung keine Partikel enthält, dringt diese auch in enge Poren des Filtersubstrates ein.

Bevorzugte Lösemittel zum Lösen der Metallsalze sind Wasser, Alkohol, z.B. Isopropanol, oder Mischungen aus Wasser und Alkohol.

In Abhängigkeit von der Porosität des Filtermaterials wird das Filtersubstrat wenige Sekunden bis maximal 10 Minuten, vorzugsweise 30 Sekunden bis 2 Minuten getränkt. Die Temperatur der Tränklösung kann hierbei von 5°C bis 80°C , vorzugsweise 15°C bis 35°C betragen.

Abschließend wird in einem fünften Schritt das getränkte Filterbasismaterial einer Wärmebehandlung unterzogen, bei der das Metallsalz, welches sich auf dem Filtersubstrat abgeschieden hat, in ein Metalloxid umgewandelt wird. Die Wärmebehandlung kann dabei entweder bei einer konstanten Temperatur durchgeführt werden
5 oder es erfolgen mehrere Stufen bei denen das getränkte Filtersubstrat jeweils auf eine höhere oder niedrigere Temperatur gebracht und anschließend eine vorgegebene Zeit auf dieser Temperatur gehalten wird.

Während der Wärmebehandlung ist es möglich, beliebige Gase zuzuführen. Bevorzugt wird die Wärmebehandlung in Gegenwart von Luft, deren Sauerstoffgehalt
10 angereichert sein kann, durchgeführt. Der Sauerstoffgehalt liegt vorzugsweise im Bereich zwischen 20 und 100 Vol-%.

Oftmals kann dem Kalzinierungsschritt ein Trockenschritt vorgeschaltet sein. Dabei
15 wird das getränkte Filterelement bei einer Temperatur im Bereich zwischen 60°C und 150°C getrocknet. In Abhängigkeit des Beschichtungsmaterials können sowohl die Dauer der Trocknung als auch die Dauer der Kalzinierung im Bereich von wenigen Minuten bis zu mehreren Stunden liegen.

Abhängig von dem gewünschten Metalloxid, mit welchem die Körner 40 beschichtet werden sollen, ist das lösliche Metallsalz bevorzugt ein Nitrat, Halogenid, Carbonat, Phosphat, Acetat oder Carbonsäurederivat eines oder mehrerer Metalle der 4., 5., 6., 7. oder 8. Nebengruppe, des Lanthans oder eines Lanthanoiden. Bevorzugte Metallsalze sind die Nitratsalze von z.B. Ce^{3+} , La^{3+} , Pr^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} oder die Oxy-
25 nitrate von Zr^{4+} .

Die Beschichtung kann z.B. durch eine Fällung der entsprechenden Hydroxide, die entstehen, wenn der pH-Wert der Lösung des Metallsalzes durch Zugabe von Basen von sauer nach basisch geändert wird, oder auch durch Fällung von Carbonaten, bei Zugabe der entsprechenden Carbonatreagenzien bzw. durch Fällung von
30 Phosphaten, bei Zugabe entsprechender Phosphatreagenzien, verbessert werden.

Wenn das Filtersubstrat mit einem Silikat beschichtet wird, können im allgemeinen zwei unterschiedliche Beschichtungsverfahren durchgeführt werden. Dies sind zum
35 einen die Nassimprägnierung und zum anderen das Aufbringen von Feststoffpartikeln.

Bei der Nassimprägnierung werden wasserlösliche Silikate, z.B. Lithiumsilikat mit dem entsprechenden Aluminium-, Bor- und/oder Magnesiumsalz in dem entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis gelöst. Darüber hinaus ist auch die Verwendung von wasser- und/oder alkohollöslichen Silikonen (organischen Siliziumverbindungen) als Siliziumquelle möglich. Bei der Beschichtung durch Feststoffpartikel werden diese in einer Suspension aufgetragen. Die Partikelgröße der Silikate beträgt dann zwischen 10 und 500 nm, vorzugsweise 20 bis 200 nm.

Eine vergleichbare Beschichtung durch Aufbringen von Feststoffpartikeln erfolgt z.B. auch bei den Lanthanoidphosphaten, Alkali- und Erdalkalizirkonphosphaten. Eine anschließende Wärmebehandlung bei einer Temperatur bis 1.460°C, vorzugsweise zwischen 350°C und 1.300°C bewirkt ein Zusammensintern des Beschichtungsmaterials.

Zur Beschichtung des Filterelementes mit Perowskiten oder Spinellen wird dieses in eine Lösung getaucht, die die gewünschten stöchiometrischen Mengen an gelösten Metallsalzen enthält. Eine nachfolgende Wärmebehandlung überführt die Mischmetallsalze in die korrespondierenden Oxide, um anschließend in die Perowskit- oder Spinellstruktur zu sintern.

Zur Einstellung der Dicke der Beschichtung 42 auf dem Korn 40 ist es möglich, das Filtersubstrat mehrfach in die Lösung des entsprechenden löslichen Metallsalzes zu tauchen und der anschließenden Wärmebehandlung zuzuführen.

Anstelle des Tauchens des Filtersubstrates in die Lösung des löslichen Metallsalzes ist es auch möglich, das Filtersubstrat mit der entsprechenden Lösung zu durchströmen.

5 Ansprüche

1. Filter zur Reinigung eines Partikel enthaltenden Gasstromes, insbesondere eines rußhaltigen Abgasstromes einer Verbrennungskraftmaschine, bei dem eine Filtereinrichtung (14) mit einem Filterelement (18) aus einem Filtersubstrat aus Keramik in einem Gehäuse (16) aufgenommen ist, dadurch gekennzeichnet, dass alle freien Oberflächen der Körner (40) des Filtersubstrates mit einer Beschichtung (42) versehen sind.
2. Filter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Filtersubstrat ein Magnesium-Aluminium-Silikat, bevorzugt Cordierit, ist.
3. Filter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Material für die Beschichtung (42) ausgewählt ist aus einem Metalloxyd oder einem Mischmetalloxyd eines oder mehrerer Elemente der 4., 5., 6., 7. oder 8. Nebengruppe, einem Alumosilikat, einem Borosilikat, einem Magnesiumsilikat, einem Lithiumalumosilikat oder einem Oxid des Lanthan oder eines Lanthanoiden.
4. Filter nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Material für die Beschichtung (42) ein Perowskit der Struktur ABO_3 , $A_{1-x}A'_xB_yO_3$, $AB_{1-y}B'_yO_3$ oder $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$ ist, wobei x und y einen beliebigen Wert zwischen 0 und 1 haben, A ausgewählt ist aus einem Ion eines Seltenerdmetalls, Sr^{2+} , Ba^{2+} oder Ca^{2+} , insbesondere La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Ga^{3+} oder Nb^{3+} , B ausgewählt ist aus Ti^{2+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Sn^{4+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{3+} , Co^{3+} oder Al^{3+} , A' ausgewählt ist aus Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , La^{2+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Pr^{3+} oder Nd^{3+} , insbesondere Sr^{2+} , Ba^{2+} oder Ca^{2+} , und B' ausgewählt ist aus Zr^{4+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , V^{4+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Gd^{3+} , Hf^{4+} , Al^{3+} oder Ni^{2+} .
5. Filter nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Material für die Beschichtung (42) ein Spinell der Struktur AB_2O_4 ist, wobei

A ausgewählt ist aus Mg^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} oder V^{4+} und

B ausgewählt ist aus Al^{3+} , In^{3+} , Ti^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mg^{2+} oder Zn^{4+} .

5

6. Filter nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Material für die Beschichtung (42) ein Phosphat des Lanthan und/oder eines oder mehrerer Lanthanoiden ist, bevorzugt Lanthanphosphat, Cerphosphat, Neodymophosphat, Samariumphosphat, Gadoliniumphosphat, ein Alkalizirkonphosphat, ein Erdalkalizirkonphosphat oder eine Mischung daraus ist.

10

7. Filter nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Alumosilikat, Borosilikat oder Magnesiumsilikat mit einem oder mehreren Oxiden eines Elementes der 4. bis 6. Nebengruppe, bevorzugt ZrO_2 , dotiert ist, wobei der Anteil des Oxides, mit dem das Alumosilikat, Borosilikat oder Magnesiumsilikat dotiert ist, maximal 10 Gew.-% beträgt.

15

8. Filter nach Anspruch 1 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Beschichtung (42) kleiner als $1\text{ }\mu\text{m}$ ist, vorzugsweise kleiner als $0,5\text{ }\mu\text{m}$ ist.

20

9. Verfahren zur Herstellung eines Filters nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Material für die Beschichtung (42) in Form eines löslichen Metallsalzes in einem Lösungsmittel gelöst wird, das Filterbasismaterial mit der Lösung getränkt wird und das getränkte Filterbasismaterial abschließend einer Wärmebehandlung oder einem Energieeintrag durch Erzeugung eines mikrowellengestützten Plasmas unterzogen wird, bei der das Metallsalz in ein Metalloxid umgewandelt wird.

25

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmebehandlung Kalzinieren oder Sintern ist.

30

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmebehandlung in Gegenwart eines Gasstromes mit einem Sauerstoffgehalt im Bereich von 19 bis 100 Vol.-% durchgeführt wird.

35

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die löslichen Salze des Materials für die Beschichtung (42) als Nitrat, Halogenid, Carbonat, Phosphat, Acetat oder Carbonsäurederivat vorliegen.

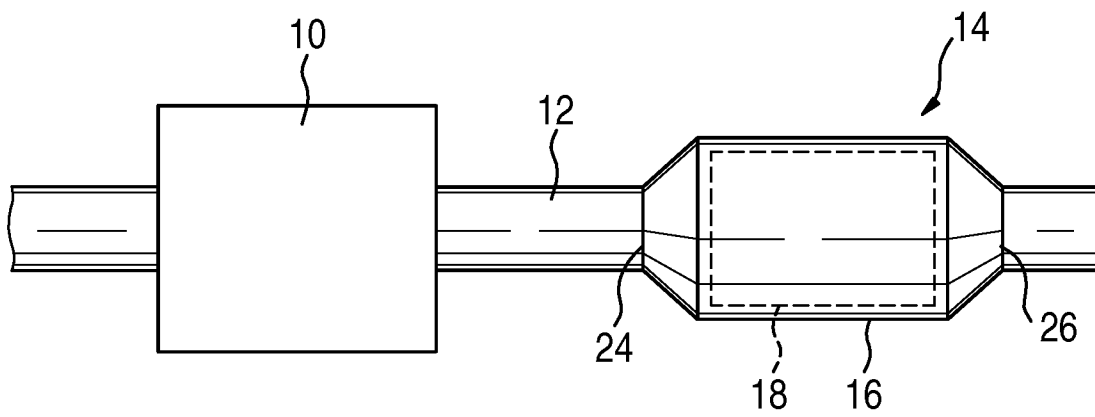


Fig. 1

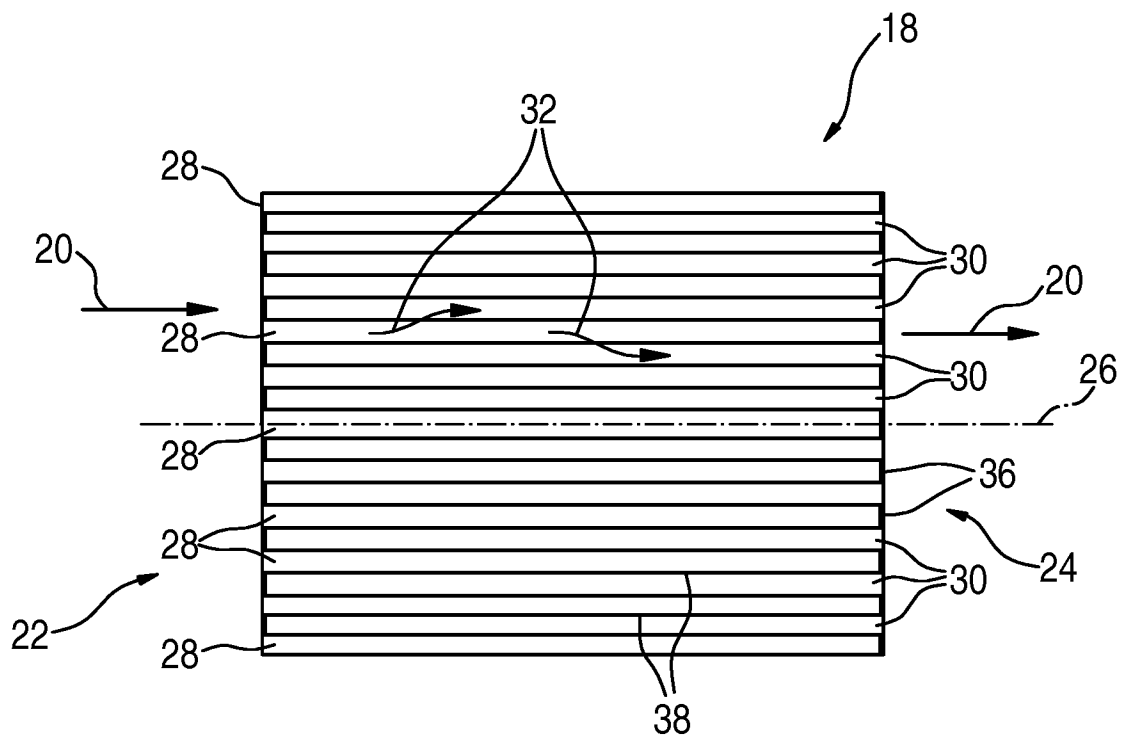


Fig. 2

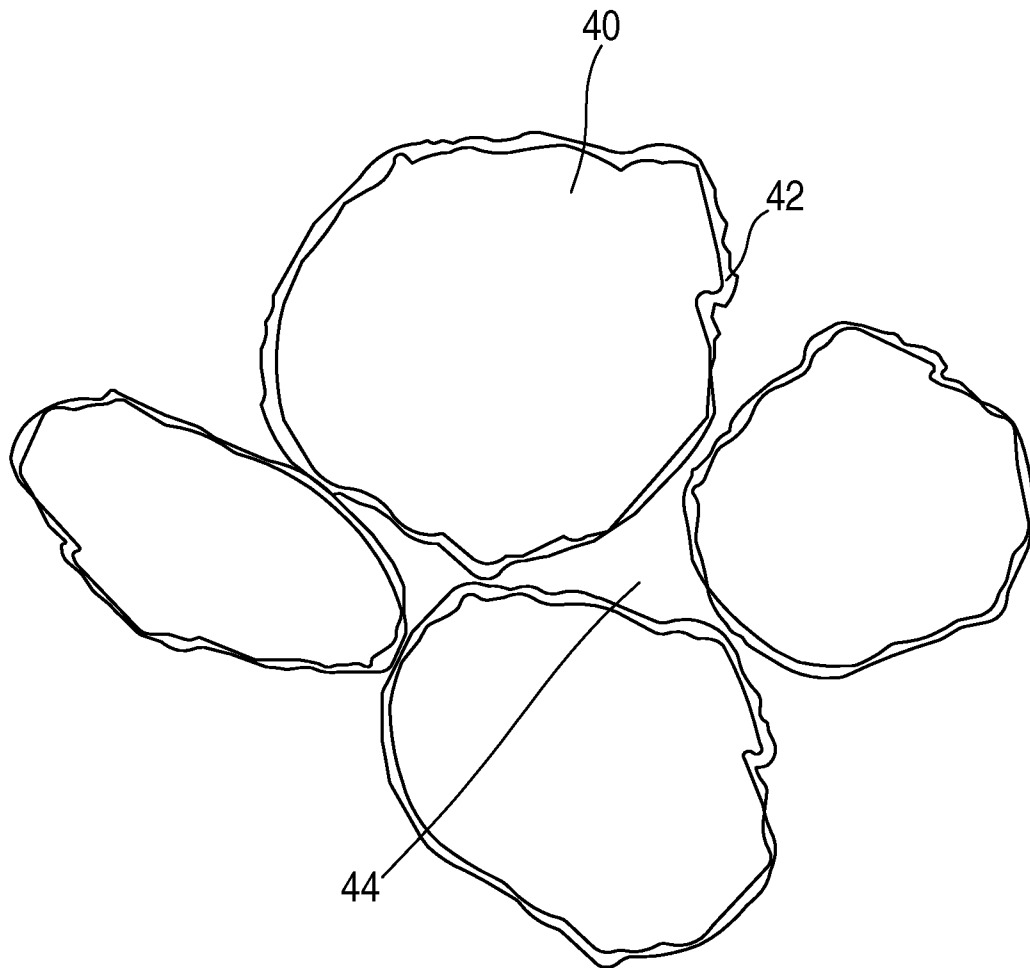


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/054168

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B01D53/94 F01N3/28

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/081252 A1 (LABARGE WILLIAM J [US] ET AL) 27 June 2002 (2002-06-27) paragraph [0024]	1-12
X	US 2006/120936 A1 (ALIVE KESHAVERAJA [US] ET AL) 8 June 2006 (2006-06-08) examples	1-12
P, X	WO 2006/084899 A (TORINO POLITECNICO [IT]; BADINI CLAUDIO [IT]; FINO PAOLO [IT]; PAVESE) 17 August 2006 (2006-08-17) claims; examples	1-12
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 July 2007

Date of mailing of the international search report

23/07/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rosenberger, Jürgen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/054168

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 200048 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2000-529958 XP002442235 -& JP 2000 218165 A (IBIDEN CO LTD) 8 August 2000 (2000-08-08) abstract	1-12
X	DE 37 29 126 A1 (MOTOTECH MOTOREN UMWELTSCHUTZ [DE]) 6 April 1989 (1989-04-06) claims	1-12
X	US 2005/239640 A1 (NILSSON ROBERT T [US] ET AL) 27 October 2005 (2005-10-27) example 11 paragraph [0038]	1-12
X	DE 101 63 516 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 18 June 2003 (2003-06-18) page 2, line 3 - line 5 page 3, line 21 - line 23 examples	1-12
A	DE 10 2004 010496 A1 (BOSCH GMBH ROBERT [DE]) 22 September 2005 (2005-09-22) claims	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/054168

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002081252	A1	27-06-2002	NONE	
US 2006120936	A1	08-06-2006	NONE	
WO 2006084899	A	17-08-2006	NONE	
JP 2000218165	A	08-08-2000	NONE	
DE 3729126	A1	06-04-1989	NONE	
US 2005239640	A1	27-10-2005	US 2007021291 A1	25-01-2007
DE 10163516	A1	18-06-2003	NONE	
DE 102004010496	A1	22-09-2005	FR 2867093 A1	09-09-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/054168

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B01D53/94 F01N3/28

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C04B

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2002/081252 A1 (LABARGE WILLIAM J [US] ET AL) 27. Juni 2002 (2002-06-27) Absatz [0024]	1-12
X	US 2006/120936 A1 (ALIVE KESHAVARAJA [US] ET AL) 8. Juni 2006 (2006-06-08) Beispiele	1-12
P, X	WO 2006/084899 A (TORINO POLITECNICO [IT]; BADINI CLAUDIO [IT]; FINO PAOLO [IT]; PAVESE) 17. August 2006 (2006-08-17) Ansprüche; Beispiele	1-12
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Juli 2007

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/07/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rosenberger, Jürgen

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Week 200048 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2000-529958 XP002442235 -& JP 2000 218165 A (IBIDEN CO LTD) 8. August 2000 (2000-08-08) Zusammenfassung -----	1-12
X	DE 37 29 126 A1 (MOTOTECH MOTOREN UMWELTSCHUTZ [DE]) 6. April 1989 (1989-04-06) Ansprüche -----	1-12
X	US 2005/239640 A1 (NILSSON ROBERT T [US] ET AL) 27. Oktober 2005 (2005-10-27) Beispiel 11 Absatz [0038] -----	1-12
X	DE 101 63 516 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 18. Juni 2003 (2003-06-18) Seite 2, Zeile 3 - Zeile 5 Seite 3, Zeile 21 - Zeile 23 Beispiele -----	1-12
A	DE 10 2004 010496 A1 (BOSCH GMBH ROBERT [DE]) 22. September 2005 (2005-09-22) Ansprüche -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/054168

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2002081252	A1	27-06-2002	KEINE		
US 2006120936	A1	08-06-2006	KEINE		
WO 2006084899	A	17-08-2006	KEINE		
JP 2000218165	A	08-08-2000	KEINE		
DE 3729126	A1	06-04-1989	KEINE		
US 2005239640	A1	27-10-2005	US 2007021291	A1	25-01-2007
DE 10163516	A1	18-06-2003	KEINE		
DE 102004010496	A1	22-09-2005	FR 2867093	A1	09-09-2005