



(10) **DE 10 2012 218 254 B4** 2022.11.17

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2012 218 254.3**
(22) Anmeldetag: **05.10.2012**
(43) Offenlegungstag: **11.04.2013**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **17.11.2022**

(51) Int Cl.: **B01J 35/02** (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01)
F01N 3/10 (2006.01)
B01D 53/94 (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:

2011-221896	06.10.2011	JP
61/569,542	12.12.2011	US
1200786.0	18.01.2012	GB
61/623,736	13.04.2012	US

(62) Teilung in:
10 2012 025 739.2

(73) Patentinhaber:
Johnson Matthey Public Limited Company,
London, GB

(74) Vertreter:
BARDEHLE PAGENBERG Partnerschaft mbB
Patentanwälte, Rechtsanwälte, 81675 München,
DE

(72) Erfinder:

Sumiya, Satoshi, Sakura-shi, Tochigi, JP; Wang, Lifeng, Sakura-shi, Tochigi, JP; Oyamada, Hanako, Sakura-shi, Tochigi, JP; Blakeman, Philip Gerald, Philadelphia, Pa., US; Brown, Michael Gavin, Saffron Walden, Essex, GB; Chiffey, Andrew Francis, Ware, Hertfordshire, GB; Gast, Jane, Spring City, Pa., US; Phillips, Paul Richard, Royston, Hertfordshire, GB; Rajaram, Raj Rao, Slough, Berkshire, GB; Walker, Andrew Peter, High Wycombe, Buckinghamshire, GB; Chatterjee, Sougato, Wayne, Pa., US

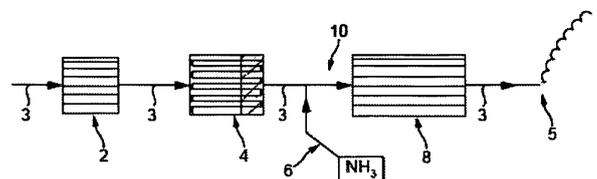
(56) Ermittelter Stand der Technik:
siehe Folgeseiten

(54) Bezeichnung: **ABGASSYSTEM FÜR EINEN VERBRENNUNGSMOTOR**

(57) Hauptanspruch: Abgassystem für einen mager verbrennenden Verbrennungsmotor, wobei das System umfasst:

(i) einen ersten katalysierten Substratmonolith, der einen Oxidationskatalysator auf einem Durchflusssubstratmonolith umfasst, zur Verwendung bei der Behandlung von Abgas, das aus einem mager verbrennenden Verbrennungsmotor emittiert wird, wobei der katalysierte Durchflusssubstratmonolith 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, wobei der katalysierte Substratmonolith eine erste Washcoat-Beschichtung mit einer Länge L, die sich über im Wesentlichen die gesamte Länge der Kanäle in dem Substratmonolith erstreckt, und eine zweite Washcoat-Beschichtung umfasst, wobei die zweite Washcoat-Beschichtung in einer Schicht oberhalb der ersten Washcoat-Beschichtung über einen gewissen Anteil der Länge L angeordnet ist, und wobei die zweite Washcoat-Beschichtung in einer Zone einer im Wesentlichen gleichmäßigen Länge an einem stromabseitigen Ende des Substratmonoliths angeordnet ist, wobei die Zone an einem stromabseitigen Ende durch das Auslassende des Substratmonoliths

selbst und an einem stromaufseitigen Ende durch einen Punkt, der weniger als die gesamte Länge der ersten Washcoat-Beschichtung beträgt, definiert ist, wobei die erste Washcoat-Beschichtung eine Katalysatorzusammensetzung umfasst, die Platin (Pt) und mindestens ein Trägermaterial für das Platin (Pt) umfasst, wobei die zweite Washcoat-Beschichtung eine Katalysatorzusammensetzung umfasst, die sowohl Platin (Pt) als auch Palladium (Pd) und mindestens ein Trägermaterial für das Platin (Pt) und das Palladium (Pd) umfasst, und wobei das Gewichtsverhältnis von Platin (Pt) zu Palladium (Pd) in der zweiten Washcoat-Beschichtung <2 ist und wobei das Gewichtsverhältnis von Platin (Pt) zu Palladium (Pd) sowohl der ersten Washcoat-Beschichtung als auch der zweiten Washcoat-Beschichtung ...



(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	197 43 850	A1
DE	10 2012 208 876	A1
US	2010 / 0 290 964	A1
WO	2010/ 083 355	A2

JP 2012-245443 A (Zusammenfassung und
Übersetzung)

WO 2012/133055 A1 (Deckblatt und
Übersetzung des prioritätsbegründenden
Dokuments)

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Abgassystem für einen mager verbrennenden Verbrennungsmotor und ein Verfahren zum Verringern oder Verhindern eines Vergiftens eines selektiven katalytischen Reduktions (SCR)-Katalysators in einem Abgassystem eines mager verbrennenden Verbrennungsmotors mit Platin. Beschrieben werden ein Abgas reinigender Oxidationskatalysator und insbesondere ein Oxidationskatalysator zur Reinigung des aus Verbrennungsmotoren vom Kompressionszündungstyp (insbesondere Dieselmotoren) ausgestoßenen Abgases. Des Weiteren wird ein katalysierter Substratmonolith, der einen oxidierenden Katalysator auf einem Substratmonolith umfasst, zur Verwendung bei der Behandlung von aus einem mager verbrennenden Verbrennungsmotor emittiertem Abgas beschrieben. Weiterhin beschrieben wird ein katalysierter Substratmonolith, der eine erste Washcoat-Beschichtung und eine zweite Washcoat-Beschichtung umfasst, wobei die zweite Washcoat-Beschichtung in einer Schicht oberhalb der ersten Washcoat-Beschichtung angeordnet ist. Beschrieben wird auch die Verwendung derartiger katalysierter Substratmonolithen in Abgassystemen von mager verbrennenden Verbrennungsmotoren, insbesondere mager verbrennenden Verbrennungsmotoren von Fahrzeugen.

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_x) und Feinstaub (PM).

[0003] Oxidationskatalysatoren wurden verwendet, um die Kohlenwasserstoffe (HC), Kohlenmonoxid (CO) und auch die lösliche organische Fraktion (SOF) in Abgas, das durch Kraftstoffverbrennung in Verbrennungsmotoren des Kompressionszündungstyps erzeugt wurde, aufzureinigen (siehe JP H09271674 A). Jüngst wurde die Aufmerksamkeit auch auf die Behandlung von Feinstaub (PM), der durch die Kraftstoffverbrennung in Verbrennungsmotoren des Kompressionszündungstyps erzeugt wurde, und Filter, die PM sammeln können (Dieselpartikelfilter (DPF)), gerichtet. Ein Oxidationskatalysator wurde in dem stromaufseitigen Teil des DPF mit dem Ziel der Verbesserung der Wirksamkeit der Behandlung von PM in dem DPF platziert (siehe JP 2006272064 A).

[0004] Schwerere Kraftstoffe enthalten eine größere Schwefelfraktion. In Verbrennungsmotoren vom Kompressionstyp, die Dieselöl als Kraftstoff verwenden,

bilden sich bei der Kraftstoffverbrennung und im katalytischen Verfahren Schwefeloxide (SO_x) und die Aktivität des Oxidationskatalysators wurde durch die Gegenwart von SO_x vermindert (Schwefelvergiftung). Um diesem Problem zu begegnen, wurden Oxidationskatalysatoren mit einer Resistenz gegenüber einer Schwefelvergiftung vorgeschlagen, die einen Zeolith in Form eines Gemisches mit speziellen Gewichtsanteilen an ZSM-5 und β-Zeolith aufweisen (siehe JP 2007229679 A). Darüber hinaus wurde ein NO_x reinigender Katalysator mit einer Doppelschichtstruktur vorgeschlagen, der zwei unterschiedliche Katalysatorschichten, nämlich eine NO_x-Oxidationskatalysatorschicht und eine selektive NO_x-Reduktionskatalysatorschicht umfasst, um das Reinigen des Abgases effizienter zu machen (siehe JP 2008279352 A).

[0005] Da die Emissionsstandards für die zugelassene Emission von Schadstoffen in Abgasen aus Fahrzeugmotoren Schritt für Schritt verschärft werden, wurde eine Kombination eines Motormanagements und mehrerer Katalysatorabgasnachbehandlungssysteme vorgeschlagen und entwickelt, um diese Emissionsstandards zu erfüllen. Für Abgassysteme, 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_x-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 sogar signifikanten Temperaturen, beispielsweise von >600 °C, unter normalen Betriebsbedingungen aussetzen.

[0006] 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_x und zum Reduzieren desselben zu N₂ in einem fetten Abgas (siehe unten); und selektive katalytische Reduktions (SCR)-Katalysatoren zum Reduzieren von NO_x zu N₂ in Gegenwart eines stickstoffhaltigen Reduktionsmittels wie Ammoniak (siehe unten).

[0007] 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 der 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.

[0008] In ziemlich komplizierter Weise können Mehrschichtkatalysatoranordnungen wie DOCs und NACs auf einem Durchfluss-Substratmonolithen

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).

[0009] 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 (NO₂) in einer derartigen Weise, dass etwa ein Verhältnis NO:NO₂ 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 A2 (die sog. kontinuierlich regenerierende Falle oder CRT®) ist es auch bekannt, dass durch Oxidieren von NO im Abgas zu NO₂ erzeugtes NO₂ zum passiven Verbrennen von Ruß auf einem stromabseitigen Filter verwendet werden kann. In Abgassystemanordnungen, in denen das Verfahren der EP 341 832 A2 wichtig ist, wo der SCR-Katalysator stromauf des Filters angeordnet sein müsste, würde dies das Verfahren des Verbrennens von eingefangenen Ruß in NO₂ verringern oder verhindern, da ein Großteil des zum Verbrennen des Rußes verwendeten NO_x auf dem SCR-Katalysator wahrscheinlich entfernt worden wäre.

[0010] 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_x-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_x-Umwandlung freizusetzen, und (ii) die NO_x-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_x-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.

[0011] Es wurde auch vorgeschlagen, einen SCR-Katalysator-Washcoat auf einem Filtersubstratmonolith selbst aufzutragen (siehe beispielsweise WO 2005/016497 A1). 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/NO₂-Verhältnis zur Förderung der NO_x-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 NH₃ erzeugen kann (siehe im Folgenden). Ein derartiger Vorschlag ist in der GB 2375059 A offenbart.

[0012] NACs sind beispielsweise aus der US 5 473 887 A bekannt und so ausgestaltet, dass sie NO_x aus magerem Abgas (lambda >1) adsorbieren und das NO_x desorbieren, wenn die Sauerstoffkonzentration im Abgas verringert wird. Desorbiertes NO_x 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 N₂ reduziert werden. In der Praxis kann die Steuerung der Sauerstoffkonzentration auf eine gewünschte Redox-Zusammensetzung intermittierend in Reaktion auf eine berechnete verbliebene NO_x-Adsorptionskapazität des NAC eingestellt werden, beispielsweise fetter als ein normaler Motorlaufbetrieb (jedoch noch mager 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 Abgas stromab eines Motorkrümmers, eingestellt werden.

[0013] 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 NO_x-Speicherkomponente, wie beispielsweise Barium, und einen Reduktionskatalysator, beispielsweise Rhodium. Ein Mechanismus, wie er üblicherweise für eine NO_x-Speicherung aus einem mageren Abgas für diese Formulierung angegeben wird, ist:

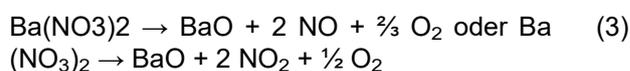


und



worin in der Reaktion (1) das Stickoxid mit Sauerstoff auf aktiven Oxidationsstellen auf dem Platin unter Bildung von NO₂ reagiert. Die Reaktion (2) umfasst eine Adsorption des NO₂ durch das Speichermaterial in Form eines anorganischen Nitrats.

[0014] Bei niedrigeren Sauerstoffkonzentrationen und/oder bei erhöhten Temperaturen wird die Nitrat-spezies thermodynamisch instabil und zersetzt sich, wobei NO oder NO₂ nach der folgenden Reaktion (3) gebildet wird. In Gegenwart eines geeigneten Reduktionsmittels werden diese Stickstoffoxide nachfolgend durch Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe zu N₂ 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 $\text{NH}_3 + \text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2 + y \text{H}_2\text{O}$ 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.).

[0015] In den oben hier dargestellten Reaktionen (1) bis einschließlich (4) ist die reaktive Bariumspezies als Oxid angegeben. Es ist jedoch selbstverständ-

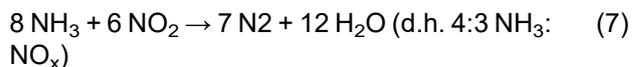
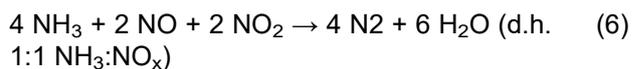
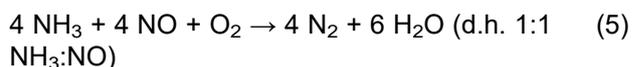
lich, dass in Gegenwart von Luft der größte Teil des Bariums in Form des Carbonats oder möglicherweise des Hydroxids vorliegt. Ein Fachmann auf dem einschlägigen Fachgebiet kann die obigen Reaktionsschemata folglich für die von dem Oxid verschiedene Bariumspezies und die Abfolge der katalytischen Beschichtungen im Abgasstrom anpassen.

[0016] Oxidationskatalysatoren fördern die Oxidation von CO zu CO₂ und von nicht verbrannten HCs zu CO₂ und H₂O. Typische Oxidationskatalysatoren umfassen Platin und/oder Palladium auf einem eine große Oberfläche aufweisenden Träger.

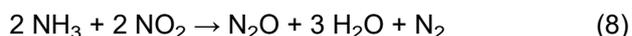
[0017] Die Anwendung der SCR-Technologie zur Behandlung von NO_x-Emissionen aus Fahrzeugverbrennungs (IC)-Motoren, speziell mager verbrennenden IC-Motoren ist gut bekannt. Beispiele für stickstoffhaltige Reduktionsmittel, die in der SCR-Reaktion verwendet werden können, umfassen Verbindungen wie Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen, beispielsweise Ammoniak (NH₃) oder Hydrazin, oder einen NH₃-Vorläufer.

[0018] NH₃-Vorläufer sind eine oder mehrere Verbindungen, aus denen NH₃ abgeleitet werden kann, beispielsweise durch Hydrolyse. Die Zersetzung des Vorläufers zu Ammoniak und weiteren Nebenprodukten kann durch hydrothermale Reaktion oder katalytische Hydrolyse erfolgen. NH₃-Vorläufer umfassen Harnstoff (CO(NH₂)₂) in Form einer wässrigen Lösung oder in Form eines Feststoffs oder Ammoniumcarbamats (NH₂COONH₄). Wenn der Harnstoff in Form einer wässrigen Lösung verwendet wird, ist ein eutektisches Gemisch, beispielsweise eine 32,5%ige NH₃-Lösung in Wasser, bevorzugt. Additive können in den wässrigen Lösungen zur Verringerung der Kristallisationstemperatur enthalten sein. Gegenwärtig ist Harnstoff die bevorzugte Quelle von NH₃ für mobile Anwendungen, da es weniger toxisch als NH₃ 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.

[0019] Die SCR weist drei Hauptreaktionen auf (im Folgenden dargestellt in den Reaktionen (5) bis einschließlich (7)), die NO_x zu elementarem Stickstoff reduzieren.

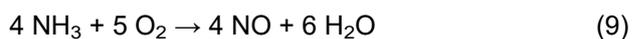


[0020] Eine relevante nicht erwünschte, nicht selektive Nebenreaktion ist:



[0021] 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.

[0022] Es wurde dem Anmelder/Rechtsnachfolger durch seine Kunden zur Kenntnis gebracht, dass, 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, es bei einem ausreichenden Zeitraum bei hohen Temperaturen möglich ist, 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 NH₃ zeigt) führt, wodurch sekundäre Emissionen entstehen und/oder NH₃ nicht produktiv verbraucht wird.



[0023] 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 NO_x-Umwandlungsaktivität gegen die Temperatur für einen Fe/Zeolith-SCR-Katalysator, der in Reihe hinter vier DOCs, die Metalle der Platingruppe (PGM) der Zulieferer enthalten, angeordnet ist, bei Inkontaktbringen mit

einem fließenden Modellabgas über 16 Stunden bei 850 °C vergleicht. Die dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die NO_x-Umwandlungsaktivität eines hinter einem 20Pt:Pd-DOC bei 70 g/ft³ 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 g/ft³ 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 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 NO_x-Umwandlungsverschlechterung zeigte, beim Stabilisieren der 70 g/ft³ Pt, die mit den 35 g/ft³ Pd vorhanden waren, erfolgreicher war. Ein lediglich Pd aufweisender DOC bei 150 g/ft³ 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.

[0024] Fahrzeughersteller haben damit begonnen, den Anmelder/Rechtsnachfolger nach Maßnahmen zu fragen, um das Problem einer Verflüchtigung von relativ niedrigen Mengen an PMGs aus Komponenten stromauf der SCR-Katalysatoren zu lösen. Es wäre in hohem Maße wünschenswert, Strategien zu entwickeln, um diese PGM-Bewegung auf einen 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 US 7 576 031 B2 offenbart einen Pt-Pd-Dieseloxydationskatalysator mit einer CO/HC-Anspring- und HC-Speicherfunktion. Insbesondere umfasst der Dieseloxydationskatalysator eine Washcoat-Zusammensetzung, die zwei unterschiedliche Washcoat-Schichten umfasst. Eine erste (oder obere) Washcoat-Schicht umfasst ein eine hohe Oberfläche aufweisendes Trägermaterial, eine oder mehrere Kohlenwasserstoffspeicherkomponenten und einen Edelmetallkatalysator, der Platin (Pt) und Palladium (Pd) enthält. Die zweite (oder untere) Washcoat-Schicht umfasst ein eine hohe Oberfläche aufweisendes Trägermaterial und einen Edelmetallkatalysator, der Platin (Pt) und Palladium (Pd) enthält, wobei der Träger ein im Wesentlichen siliciumdioxidfreies Trägermaterial ist und keine Kohlenwasserstoffspeicherkomponente enthält.

[0026] Die zwei Schichten des Dieseloxydationskatalysators, der in der US 7 576 031 B2 offenbart ist, weisen zwei ausgesprochen unterschiedliche Gewichtsverhältnisse von Pt zu Pd relativ zueinander auf, wobei das Pt:Pd-Gewichtsverhältnis in einer ersten Schicht (die erste oder obere Washcoat-Schicht) größer als das Pt:Pd-Gewichtsverhältnis einer zweiten Schicht (die zweite oder untere Washcoat-Schicht) ist. Beispielsweise kann die erste oder obere Washcoat-Schicht ein Pt:Pd-Gewichtsverhältnis von mindestens 2:1 enthalten. Pt:Pd-Gewichtsverhältnisse von mindestens etwa 2:1 bis etwa 10:1, von etwa 3:1 bis etwa 5:1 oder von etwa 3:1 bis etwa 4:1 werden auch veranschaulicht. Es wird erklärt, dass es wichtig ist, eine große Menge Pt in der ersten oder oberen Washcoat-Schicht zu verwenden, um die Schwefeltoleranz zu verstärken, während eine gewisse Stabilisierung der Metallphase gegenüber einem Sintern aufrechterhalten wird. Die erste oder obere Washcoat-Schicht enthält eine Kohlenwasserstoff (HC)-Speicherkomponente, beispielsweise einen Zeolith, um HCs während der kalten Startperiode des Fahrzyklus zu speichern. Nach Aufwärmen des Katalysators setzt die Kohlenwasserstoff (HC)-Speicherkomponente die gespeicherten HCs frei, die nachfolgend auf dem Katalysator umgewandelt werden. Es ist wichtig, wie die Beschreibung fortfährt, dass die Kohlenwasserstoff (HC)-Speicherkomponente (beispielsweise ein Zeolith) in die Schicht mit dem höheren Pt:Pd-Gewichtsverhältnis eingebaut wird, um eine wirksame Umwandlung der freigesetzten Paraffine zu gewährleisten.

[0027] Die zweite oder untere Schicht des Dieseloxydationskatalysators, der in der US 7 576 031 B2 offenbart ist, enthält ein niedrigeres Pt:Pd-Gewichtsverhältnis, um eine maximale Menge an Pt durch Pd zu ersetzen, um die maximale Kosteneinsparung zu erreichen. Die zweite oder untere Washcoat-Schicht weist ein Pt:Pd-Gewichtsverhältnis von weniger als etwa 2:1 auf. Ferner werden Pt:Pd-Verhältnisse von weniger als etwa 2:1 bis etwa 1:2 oder von weniger als etwa 2:1 bis etwa 1,4:1 (7:5) veranschaulicht. Ein minimales Verhältnis von 1,4:1 (7:5) wird jedoch bevorzugt, um eine ausreichende CO/Olefin-Anspringaktivität nach einer thermischen Alterung zu garantieren.

[0028] DE 10 2012 208 876 A1 und JP 2012-245443 A offenbaren einen Abgasoxydationskatalysator, der ein Katalysatorsubstrat, in welchem eine Vielzahl von Abgaskanälen ausgebildet ist, sowie eine Katalysatorschicht umfasst, die auf der Oberfläche der Abgaskanäle ausgebildet ist. WO 2012/133055 A1 betrifft einen Abgasreinigungskatalysator mit einem Substrat, einer darauf angeordneten Oxidationskatalysatorschicht und einer hierauf angeordneten Adsorptionsschicht, wobei die Oxidationskatalysatorschicht Trägerpartikel mit

einem Edelmetall aufweist. DE 197 43 850 A1 ist auf einen Abgasreinigungskatalysator gerichtet, der Platingruppenmetalle als katalytisch wirksame Komponenten enthält und zwei auf einem Tragkörper aufgebraute übereinanderliegende Funktionsschichten aufweist. US 2010 / 0 290 964 A1 betrifft einen geschichteten, an Palladium angereicherten Dieseloxidationskatalysator. WO 2010/083355 A2 beschreibt Oxidationskatalysator-Verbundstoffe mit zwei Washcoat-Schichten, wobei die erste Schicht eine Palladiumkomponente und einen Cer-haltigen Träger umfasst, und die zweite Schicht Platin und ein Molekularsieb enthält.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0029] Folglich wurde die Entwicklung eines Oxidationskatalysators für einen Verbrennungsmotor, insbesondere einen Verbrennungsmotor mit Kompressionszündung, wodurch SOF, HC und CO kontinuierlich und wirksam aufgereinigt werden können, und wodurch vorzugsweise auch ein Schwefelvergiften in großem Maße vermieden werden kann, eine dringliche Aufgabe. In jüngsten Jahren ist ein Bedarf an der Entwicklung von Katalysatoren entstanden, die die bisher verwendete Menge an teuren und seltenen Edelmetallen reduzieren, während sie die gleiche Verarbeitungsfähigkeit wie existierende Abgasreinigungskatalysatoren aufweisen.

[0030] Die Erfinder haben überraschenderweise festgestellt, dass Unterschiede in der Menge eines Metalls der Edelmetallgruppe und eines Kohlenwasserstoffadsorptionsmittels, die in der Katalysatorschicht vorhanden sind (die Beladung), in vorteilhafter Weise eine Katalysatoraktivität, insbesondere zur Behandlung von HC und CO (speziell CO) in einem Abgas durch Umwandeln derselben in Wasser und Kohlendioxid liefern können.

[0031] In einem ersten Aspekt wird ein Oxidationskatalysator für die oxidative Behandlung eines Kohlenwasserstoffs (HC) und von Kohlenmonoxid (CO) in einem Abgas beschrieben, wobei der Oxidationskatalysator ein Trägersubstrat und eine Vielzahl von Katalysatorschichten, die auf das Trägersubstrat geträgert sind, umfasst, wobei die Vielzahl der Katalysatorschichten ein Washcoat-Material, ein aktives Metall und ein Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel umfasst und wobei eine Katalysatorschicht auf der Katalysatoroberflächenseite liegt und eine oder mehrere weitere Katalysatorschichten auf der Seite liegt bzw. liegen, die unter der einen Katalysatorschicht liegt, und wobei

(a) die Menge an Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel in der einen Katalysatorschicht größer ist als die Menge an Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel in der einen oder den mehreren weiteren Katalysatorschichten und die Konzentration an aktivem Metall in der einen Katalysa-

torschicht die gleiche ist oder niedriger ist als die Konzentration an aktivem Metall in der einen oder den mehreren weiteren Katalysatorschichten; oder

(b) die Menge an Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel in der einen Katalysatorschicht die gleiche ist wie die Menge an Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel in der einen oder den mehreren weiteren Katalysatorschichten und die Konzentration an aktivem Metall in der einen Katalysatorschicht niedriger ist als die Konzentration an aktivem Metall in der einen oder den mehreren weiteren Katalysatorschichten.

[0032] Durch Verwenden der Kohlenwasserstoff (HC)-Adsorptions- und -speicherfunktion kann der Oxidationskatalysator gemäß der vorliegenden Beschreibung in wirksamer Weise Kohlenmonoxid (CO) selbst bei relativ niedrigen Temperaturen verarbeiten. Wenn die Abgastemperatur steigt, wird der gespeicherte Kohlenwasserstoff (HC) freigesetzt und für eine oxidative Behandlung mit dem Katalysator aufgrund der hohen Temperatur zugänglich. Die vorteilhafte Abgasreinigungsfähigkeit des Katalysators ist mit der Verteilung des Kohlenwasserstoffadsorptionsmittels und des aktiven Metalls zwischen den Schichten verbunden. Es wird angenommen, dass indem der „einen Katalysatorschicht“ der Oberflächenseite auf der Abgaskatalysatorseite eine HC-Adsorptions- und -speicherfunktion verliehen wird, die Blockierwirkung der CO-Oxidationsreaktion in der „weiteren Katalysatorschicht“ auf der Katalysatoroberflächenseite nahe dem Substratträger gehemmt wird, und wenn die Konzentration an Edelmetall in der „einen Katalysatorschicht“ auf der Katalysatoroberflächenseite niedrig ist, die Bildung von CO aufgrund einer teilweisen Oxidation des Kohlenwasserstoffs gehemmt wird, wenn der adsorbierte und gespeicherte Kohlenwasserstoff freigesetzt wird.

[0033] Typischerweise ist der Oxidationskatalysator in dem ersten Aspekt der vorliegenden Beschreibung ein katalysierter Substratmonolith und das Träger-substrat ist ein Substratmonolith. Die eine Katalysatorschicht kann eine erste Washcoat-Beschichtung gemäß Definition hierin sein und eine der weiteren Katalysatorschichten kann eine zweite Washcoat-Beschichtung gemäß Definition hierin sein.

[0034] Somit betrifft der erste Aspekt der vorliegenden Beschreibung des Weiteren einen katalysierten Substratmonolith für die oxidative Behandlung von Kohlenwasserstoff (HC) und Kohlenmonoxid (CO) in einem Abgas, wobei der katalysierte Substratmonolith einen Substratmonolith, eine erste Washcoat-Beschichtung und eine zweite Washcoat-Beschichtung umfasst, wobei die zweite Washcoat-Beschichtung in einer Schicht oberhalb der ersten Washcoat-Beschichtung angeordnet ist, wobei die erste Wash-

coat-Beschichtung eine Katalysatorzusammensetzung umfasst, die ein aktives Metall und mindestens ein Trägermaterial für das aktive Metall umfasst und die zweite Washcoat-Beschichtung ein Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel umfasst, und wobei:

(a) die Menge an Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel in der zweiten Washcoat-Beschichtung größer ist als die Menge an Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel in der ersten Washcoat-Beschichtung ist und die Konzentration an aktivem Metall in der zweiten Washcoat-Beschichtung die gleiche ist oder kleiner ist als die Konzentration an aktivem Metall in der ersten Washcoat-Beschichtung ist; oder

(b) die Menge an Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel in der zweiten Washcoat-Beschichtung die gleiche ist wie die Menge an Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel in der ersten Washcoat-Beschichtung und die Konzentration an aktivem Metall in der zweiten Washcoat-Beschichtung kleiner ist als die Konzentration an aktivem Metall in der ersten Washcoat-Beschichtung.

[0035] Die Erfinder haben auch festgestellt, dass ein Verflüchtigen von Platin aus einem PGM enthaltenden Katalysator, der sowohl Platin als auch Palladium umfasst, unter Extremtemperaturbedingungen auftreten kann, wenn das Gewichtsverhältnis von Pt:Pd gleich oder größer als etwa 2:1 ist. Es wird auch angenommen, dass, wenn das PGM (Platingruppenmetall) aus Platin besteht, auch die Platinverflüchtigung beobachtet werden kann. Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben eine geschichtete PGM-Katalysatorzusammensetzung zur Verwendung in Kombination mit einem stromab gelegenen SCR-Katalysator erdacht, die das Problem einer PGM-, insbesondere Pt-Wanderung von einem stromauf befindlichen Katalysator mit relativ hoher Pt-Beladung zu einem stromab gelegenen SCR-Katalysator vermeidet oder verringert.

[0036] Ein zweiter Aspekt der vorliegenden Beschreibung betrifft einen katalysierten Substratmonolith, der einen Oxidationskatalysator auf einem Substratmonolith zur Verwendung bei der Behandlung von Abgas, das aus einem mager verbrennenden Verbrennungsmotor emittiert wird, umfasst, wobei der katalysierte Substratmonolith eine erste Washcoat-Beschichtung (typischerweise mit einer Länge L) und eine zweite Washcoat-Beschichtung umfasst, wobei die zweite Washcoat-Beschichtung in einer Schicht oberhalb der ersten Washcoat-Beschichtung (typischerweise über einen gewissen Anteil der Länge L) angeordnet ist, wobei die erste Washcoat-Beschichtung eine Katalysatorzusammensetzung umfasst, die Platin und mindestens ein Trägermaterial für das Platin umfasst, wobei die zweite Washcoat-Beschichtung eine Katalysatorzu-

sammensetzung umfasst, die sowohl Platin als auch Palladium und mindestens ein Trägermaterial für das Platin und das Palladium umfasst, wobei ein Gewichtsverhältnis von Platin zu Palladium in der zweiten Washcoat-Beschichtung ≤ 2 ist, beispielsweise 1,5:1 oder etwa 1:1, beispielsweise $\leq 1:1$ ist. Die Bedeutung des letzteren Merkmals ist in einigen der Beispiele dargestellt: die Erfinder haben durch empirisches Testen festgestellt, dass die bevorzugten Pt:Pd-Gewichtsverhältnisse weniger verflüchtigen als ein ähnlicher Katalysator mit einem Pt:Pd-Gewichtsverhältnis von 4:1.

[0037] Die vorliegende Erfindung liefert ein Abgassystem für einen mager verbrennenden Verbrennungsmotor gemäß Patentanspruch 1, wobei das System einen ersten katalysierten Substratmonolith umfasst.

[0038] Ein vierter Aspekt der vorliegenden Beschreibung betrifft einen mager verbrennenden Verbrennungsmotor, insbesondere für ein Fahrzeug, der ein Abgassystem gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst. Der mager verbrennende Verbrennungsmotor kann ein Motor mit positiver Zündung, beispielsweise Funkenzündung, sein, der typischerweise mit einem Benzinkraftstoff oder Gemischen von Benzinkraftstoff und anderen Komponenten wie Ethanol läuft, vorzugsweise ist er 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 Dieselmotoren angetrieben werden.

[0039] Die vorliegende Erfindung liefert weiterhin gemäß Patentanspruch 16 ein Verfahren zur Verringerung oder Verhinderung des Vergiftens eines selektiven katalytischen Reduktions (SCR)-Katalysators in einem Abgassystem eines mager verbrennenden Verbrennungsmotors mit Platin, das sich aus einer ersten Washcoat-Beschichtung (typischerweise mit einer Länge L) verflüchtigen kann, die eine Katalysatorzusammensetzung umfasst, die Platin und mindestens ein Trägermaterial für das Platin umfasst, wobei der zweite katalysierte Substratmonolith den SCR-Katalysator umfasst, wenn der Oxidationskatalysator, der Platin umfasst, relativ extremen Bedingungen, einschließlich relativ hohen Temperaturen, ausgesetzt wird, wobei das Verfahren ein Einfangen des verflüchtigten Platins in der zweiten Washcoat-Beschichtung, die in einer Schicht über der ersten Washcoat-Beschichtung (typischerweise mit mindestens einem gewissen Anteil der Länge L) angeordnet ist, umfasst. Die zweite Washcoat-Beschichtung umfasst eine Katalysatorzusammensetzung, die sowohl Platin als auch Palladium und mindestens ein Trägermaterial für das Platin und das Palladium umfasst, und wobei das

Gewichtsverhältnis von Platin zu Palladium in der zweiten Washcoat-Beschichtung <2 ist.

[0040] Ein sechster Aspekt der vorliegenden Beschreibung betrifft ein Abgassystem für einen Verbrennungsmotor, insbesondere einen Verbrennungsmotor mit Kompressionszündung, wie einen Dieselmotor, wobei das System einen Oxidationskatalysator oder einen katalysierten Substratmonolith gemäß dem ersten Aspekt der vorliegenden Beschreibung umfasst.

[0041] Ein siebter Aspekt der vorliegenden Beschreibung liefert einen Verbrennungsmotor, insbesondere für ein Fahrzeug, der ein Abgassystem gemäß dem sechsten Aspekt der vorliegenden Beschreibung umfasst. Der Verbrennungsmotor kann ein Motor mit positiver Zündung, beispielsweise Funkenzündung sein, der typischerweise mit Benzin-Kraftstoff oder Gemischen von Benzin-Kraftstoff und anderen Komponenten wie Ethanol läuft, vorzugsweise ist er jedoch ein Motor mit Kompressionszündung, beispielsweise ein Motor vom Dieseltyp.

[0042] Ein siebter Aspekt der vorliegenden Beschreibung betrifft ein Fahrzeug, das einen hierin beschriebenen Motor umfasst.

Figurenliste

[0043] Die **Fig. 1** bis **Fig. 4** sind nicht erfindungsgemäß.

Fig. 1 ist eine schematische Zeichnung eines zum Testen der Platinkontamination auf einem Cu/CHA-Zeolith-SCR-Katalysator von Beispiel 2 oder einem Fe/B-Zeolith-SCR-Katalysator von Beispiel 6 verwendeten Laborreaktors.

Fig. 2 ist ein Balkendiagramm, das die NO_x-Umwandlungsaktivität von zwei gealterten SCR-Katalysatorkernen bei 500 °C (alpha 0,8, d.h. NH₃:NO_x) vergleicht, wobei jeder in dem in **Fig. 1** dargestellten Labormaßstab-Abgassystem gealtert wurde, das Kernproben des Dieseloxidationskatalysators von Referenzbeispiel 6 und Beispiel 4 enthält, die in einem Röhrenofen bei 900 °C 2 Stunden in einem fließenden synthetischen Abgas mit dem bei 300 °C gehaltenen Cu/CHA-Zeolith-SCR-Katalysatorkern, der stromab angeordnet ist, erwärmt wurden.

Fig. 3 ist ein Graph, bei dem die Ergebnisse der NO_x-Umwandlungsaktivität als Funktion der Temperatur für einen frischen Fe/Beta-Zeolith-SCR-Katalysator im Vergleich mit der Aktivität von in dem in **Fig. 1** gezeigten Labormaßstab-Abgassystem, das katalysierte Rußfilterkerne von Referenzbeispiel 7 und den Beispielen 7 und 8 enthält, gealterten Fe/Beta-Zeolith-SCR-Katalysatoren aufgetragen sind.

Fig. 4 ist ein Balkendiagramm, das die NO_x-Umwandlungsaktivität von zwei unterschiedlichen Cu/CHA-SCR-Katalysatoren zeigt, die beide stromab von Dieseloxydationskatalysatoren von Beispiel 10 gealtert wurden und ein Gesamt-Pt:Pd-Gewichtsverhältnis von 4:1 und 2:1 relativ zu einer Kontrollprobe des SCR-Katalysators aufweisen.

Fig. 5 ist eine schematische Darstellung eines Abgassystems gemäß der ersten am stärksten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Fig. 6 ist eine schematische Darstellung eines Abgassystems gemäß der zweiten am stärksten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Fig. 7 ist eine schematische Darstellung eines Abgassystems gemäß der dritten am stärksten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Oxidationskatalysator und katalysierter Substratmonolith

[0044] Typischerweise weist jede Katalysatorschicht oder jede Washcoat-Beschichtung eine mittlere Dicke von 25 bis 200 µm, insbesondere 50 bis 150 µm und starker bevorzugt 75 bis 125 µm (beispielsweise 100 µm) auf. Die Dicke der Schichten kann unter Verwendung einer Mikroanalysevorrichtung mit Elektronenfühler gemessen werden.

[0045] Die mittlere Dicke einer jeden Katalysatorschicht oder Washcoat-Beschichtung kann gleich oder verschieden sein. In einer Ausführungsform ist die mittlere Dicke der einen Katalysatorschicht (beispielsweise der zweiten Washcoat-Beschichtung) und mindestens einer der weiteren Katalysatorschichten (beispielsweise der ersten Washcoat-Beschichtung) etwa gleich.

[0046] Der Oxidationskatalysator oder der katalysierte Substratmonolith umfasst eine Vielzahl von Katalysatorschichten oder Washcoat-Beschichtungen. Typischerweise besteht der Oxidationskatalysator oder der katalysierte Substratmonolith aus 2, 3, 4 oder 5 Katalysatorschichten oder Washcoat-Beschichtungen. Es ist bevorzugt, dass der Oxidationskatalysator oder der katalysierte Substratmonolith aus zwei Katalysatorschichten oder Washcoat-Beschichtungen besteht. Im Kontext des ersten Aspekts der vorliegenden Beschreibung, d. h. der „einen Katalysatorschicht“ und der einen oder der mehreren „weiteren Katalysatorschichten“ unter der Vielzahl der Katalysatorschichten, liegen die Positionen der „einen Katalysatorschicht“ unter der Vielzahl

der Katalysatorschichten auf der Katalysatoroberflächenseite und die Positionen der „weiteren Katalysatorschichten“ auf der Seite unter der „einen Katalysatorschicht“ (auf der Trägersubstratseite).

[0047] Allgemein weist die Komponente, die den Kohlenwasserstoff adsorbiert (beispielsweise das Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel oder der Kohlenwasserstoffadsorber) eine hohe spezifische Oberfläche für einen Kontakt mit dem Abgas auf. Typischerweise weist das Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel eine spezifische Oberfläche von 50 bis 1500 m²/g, vorzugsweise 200 bis 1000 m²/g und stärker bevorzugt 200 bis 900 m²/g auf. Die spezifische Oberfläche wird durch das BET-Stickstoffadsorptionsverfahren unter Verwendung von Stickstoff als das adsorbierte/desorbierte Gas gemessen.

[0048] Typischerweise ist das Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel aus Zeolith, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titanoxid, Zirconiumoxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Ceroxid, Nioboxid, Aktivkohle, porösem Graphit und Kombinationen von zwei oder mehr hiervon ausgewählt. Vorzugsweise ist das Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel ein Zeolith. Beispiele für geeignete Zeolithe umfassen natürliche Zeolithe wie Analcim, Chabazit, Erionit, Natrolit, Mordenit, Heulandit, Stilbit und Laumontit, sowie synthetische Zeolithe wie Zeolith Typ A, Zeolith Typ Y, Zeolith Typ X, Zeolith Typ L, Erionit, Mordenit, β -Zeolith und ZSM-5.

[0049] Das mengenmäßige Verhältnis von Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel (d.h. Kohlenwasserstoffadsorber) in der einen Katalysatorschicht oder der zweiten Washcoat-Beschichtung zu der einen oder den mehreren weiteren Katalysatorschichten oder der ersten Washcoat-Beschichtung beträgt typischerweise 10:1 bis 1,1:1, speziell 7,5:1 bis 1,2:1, stärker bevorzugt 5:1 bis 1,3:1, noch stärker bevorzugt 4:1 bis 1,4:1, noch stärker bevorzugt 3:1 bis 1,5:1.

[0050] Typischerweise weist die eine Katalysatorschicht oder die zweite Washcoat-Beschichtung eine Konzentration an Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel (d.h. Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel) von 0,05 bis 3,00 g/Zoll³, speziell 0,10 bis 2,0 g/Zoll³, stärker speziell 0,25 bis 0,75 g/Zoll³ auf. Die Menge an Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel, die in einer Schicht oder insgesamt vorhanden ist, steht in Beziehung zu der Einfangfähigkeit des Oxidationskatalysators oder des katalysierten Substratmonoliths.

[0051] In charakteristischer Weise ist die Menge an Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel, die in der „einen Katalysatorschicht“ vorhanden ist, größer als die Menge an Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel, die in den „weiteren Katalysatorschichten“ vorhan-

den ist und die Konzentration des oben genannten aktiven Metalls, die in der „einen Katalysatorschicht“ vorhanden ist, ist niedriger als die Konzentration des oben genannten aktiven Metalls, die in den „weiteren Katalysatorschichten“ vorhanden ist. Ferner können die Katalysatorschichten gestapelt sein, wobei die „eine Katalysatorschicht“ und die „weiteren Katalysatorschichten“ benachbart sind und es kann eine Zwischenkatalysatorschicht (oder eine andere Schicht, eine Schicht mit der gleichen oder einer unterschiedlichen Zusammensetzung) zwischen diese Schichten eingefügt sein. Darüber hinaus wählt die vorliegende Beschreibung beliebige gewünschte zwei Katalysatorschichten aus der Vielzahl der Katalysatorschichten aus und positioniert sie derart, dass die „eine Katalysatorschicht“ auf der Katalysatoroberflächenseite liegt und die „weitere Katalysatorschicht“ auf der Seite unter der vorgenannten Katalysatorschicht (der Trägersubstratseite) liegt, wobei, wenn „eine Katalysatorschicht“ definiert ist, die weitere automatisch als die „weitere Katalysatorschicht“ definiert ist.

[0052] Die eine Katalysatorschicht oder die zweite Washcoat-Beschichtung weist typischerweise eine Konzentration an Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel von 10 bis 50 Gew.-% der Schicht oder der Washcoat-Beschichtung, speziell 15 bis 40 Gew.-%, stärker speziell 20 bis 30 Gew.-% auf.

[0053] Das aktive Metall dient als die katalytisch aktive Komponente des Oxidationskatalysators oder des katalysierten Substratmonoliths. Das aktive Metall ist ein Edelmetall, ein unedles Metall oder ein Platingruppenmetall (PGM).

[0054] Beispiele für geeignete Edelmetalle umfassen Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Iridium, Osmium, Gold und Silber. Wenn das aktive Metall ein Edelmetall ist, dann ist das aktive Metall vorzugsweise Platin, Palladium oder Gold. Die Edelmetalle können allein oder als Gemisch von zwei oder mehreren, beispielsweise als Gemisch von Platin und Palladium oder als Gemisch von Platin, Palladium und Gold verwendet werden.

[0055] Beispiele für unedle Metalle umfassen Nickel, Kupfer, Mangan, Eisen, Cobalt und Zink. Wenn das aktive Metall ein unedles Metall ist, ist das aktive Metall vorzugsweise Nickel, Kupfer, Mangan oder Eisen. Die unedlen Metalle können auch allein oder als Gemisch von zwei oder mehreren verwendet werden.

[0056] Das aktive Metall in der einen Katalysatorschicht oder der zweiten Washcoat-Beschichtung kann das gleiche wie das aktive Metall in der einen oder den mehreren weiteren Katalysatorschichten oder der ersten Washcoat-Beschichtung sein oder davon verschieden sein.

[0057] Es ist bevorzugt, dass das aktive Metall ein Platingruppenmetall ist. Stärker bevorzugt ist das aktive Metall Platin, Palladium oder ein Gemisch hiervon.

[0058] Wenn ein aktives Metall sowohl in der einen Katalysatorschicht oder der zweiten Washcoat-Beschichtung und der einen oder den mehreren weiteren Katalysatorschichten oder der ersten Washcoat-Beschichtung vorhanden ist, dann kann das aktive Metall gleich oder verschieden sein.

[0059] Typischerweise ist das Konzentrationsverhältnis des aktiven Metalls, beispielsweise des Platingruppenmetalls (PGM), in der einen Katalysatorschicht (oder der zweiten Washcoat-Beschichtung) zu der einen oder den mehreren weiteren Katalysatorschichten (oder der ersten Washcoat-Beschichtung) 1:50 bis 1:1,1, speziell 1:35 bis 1:1,2, stärker bevorzugt 1:20 bis 1:1,3, noch stärker bevorzugt 1:15 bis 1:1,4, noch stärker bevorzugt 1:10 bis 1:1,5 (beispielsweise 1:5 bis 1:1,5).

[0060] Allgemein weisen die eine oder die mehreren weiteren Katalysatorschichten (oder die erste Washcoat-Beschichtung) eine Konzentration an aktivem Metall, beispielsweise PGM von 0,05 bis 3,5 g/Zoll³, speziell 0,1 bis 1,5 g/Zoll³, stärker bevorzugt 0,25 bis 0,75 g/Zoll³ (beispielsweise 0,1 bis 0,75 g/Zoll³) auf. Die Menge an aktivem Metall, die vorhanden ist, bestimmt die Zahl an aktiven Stellen, die für eine Katalyse verfügbar sind.

[0061] Typischerweise weisen die eine oder die mehreren weiteren Katalysatorschichten (oder die erste Washcoat-Beschichtung) eine Konzentration an aktivem Metall, beispielsweise PGM von 0,05 bis 7,5 Gew.-%, speziell 0,5 bis 5 Gew.-%, stärker speziell 1 bis 3 Gew.-% auf.

[0062] Die eine Katalysatorschicht (oder die zweite Washcoat-Beschichtung) weist typischerweise eine Konzentration an aktivem Metall, beispielsweise einem PGM von 0,01 bis 5 Gew.-%, speziell 0,05 bis 0,5 Gew.-%, stärker speziell 0,1 bis 0,3 Gew.-% auf.

[0063] In einer Ausführungsform befindet sich kein Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel (d.h. Kohlenwasserstoffadsorber) in der einen oder den mehreren weiteren Katalysatorschichten oder in der ersten Washcoat-Beschichtung. In Bezug auf den ersten Aspekt der vorliegenden Beschreibung, wenn kein Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel in der einen oder den mehreren weiteren Katalysatorschichten oder der ersten Washcoat-Beschichtung vorhanden ist, dann kann kein aktives Metall in der einen Katalysatorschicht oder der zweiten Washcoat-Beschichtung vorhanden sein oder es kann in einer Konzentration

oder einem Verhältnis gemäß obiger Definition vorhanden sein.

[0064] Wenn ein Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel (d.h. ein Kohlenwasserstoffadsorber) sowohl in der einen Katalysatorschicht oder der zweiten Washcoat-Beschichtung und der einen oder den mehreren weiteren Katalysatorschichten oder der ersten Washcoat-Beschichtung vorhanden ist, kann das Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel gleich oder verschieden sein. Vorzugsweise ist das Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel in jeder Katalysatorschicht oder jeder Washcoat-Beschichtung das gleiche.

[0065] Wenn die Menge an Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel (d.h. Kohlenwasserstoffadsorber) in der einen Katalysatorschicht oder der zweiten Washcoat-Beschichtung größer als die Menge an Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel (d.h. Kohlenwasserstoffadsorber) in der einen oder den mehreren weiteren Katalysatorschichten oder der ersten Washcoat-Beschichtung ist, ist das Gewicht des Katalysators in der einen Katalysatorschicht oder der zweiten Washcoat-Beschichtung typischerweise niedriger oder etwa das gleiche wie das Gewicht des Katalysators in der einen oder den mehreren weiteren Katalysatorschichten oder der ersten Washcoat-Beschichtung.

[0066] Typischerweise ist das Washcoat-Material ein Trägermaterial für das aktive Metall. Das Trägermaterial ist beispielsweise ein Metalloxid, das aus einem Oxid von Mg, Si, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Sn, einem Übergangsmetallelement, einem Lanthaniden, einem Komplexoxid hiervon und Gemischen von zwei oder mehr hiervon ausgewählt ist. Vorzugsweise ist das Trägermaterial aus SiO₂, Al₂O₃, CeO₂ und TiO₂ ausgewählt oder ist ein Komplexoxid mit SiO₂, Al₂O₃, CeO₂ oder TiO₂ als Hauptbestandteil hiervon.

[0067] Der Oxidationskatalysator oder der katalysierte Substratmonolith kann des Weiteren einen Katalysatorpromotor, beispielsweise Ceroxid, Zirkoniumoxid oder Titanoxid umfassen.

[0068] Im Allgemeinen trägt das Trägersubstrat den Katalysator (beispielsweise das aktive Metall, das Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel, das Washcoat-Material, den Promotor usw.). Das Trägersubstrat kann ein beliebiges sein, das die Verbrennungseffizienz des Motors durch Probleme mit einem Druckverlust usw. nicht verringert, und sowohl Haltbarkeit als auch Zuverlässigkeit aufweist.

[0069] Typischerweise ist das Trägersubstrat ein keramisches oder metallisches Material. Es kann beispielsweise in einer röhrenförmigen, faserförmigen oder teilchenförmigen Form vorliegen. Beispiele

für geeignete Trägersubstrate umfassen ein Substrat des monolithischen Wabencordierittyps, ein Substrat des monolithischen Waben-SiC-Typs, ein Substrat des geschichteten Faser- oder Gewirketyps, ein Substrat des Schaumtyps, ein Substrat des Querströmungstyps, ein Substrat des Metalldrahtnetztyps, ein Substrat des porösen Metallkörpertyps und ein Substrat des keramischen Teilchentyps. Das Trägersubstrat kann aus Cordierit ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$), Siliciumcarbid (SiC), einer Fe-Cr-Al-Legierung, Ni-Cr-Al-Legierung und einer nicht rostenden Stahlliegierung ausgewählt sein.

[0070] Vorzugsweise ist das Trägersubstrat ein Substratmonolith.

[0071] Typischerweise kann der Substratmonolith zur Verwendung in der vorliegenden Beschreibung, insbesondere dem zweiten Aspekt der vorliegenden Beschreibung ein Filtersubstratmonolith mit Eingangsoberflächen und Ausgangsoberflächen sein, wobei die Eingangsoberflächen von den Ausgangsoberflächen durch eine poröse Struktur getrennt sind. Ein besonders bevorzugter Filtersubstratmonolith ist ein Wandstromfilter. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Substratmonolith jedoch ein Durchflusssubstratmonolith.

[0072] Das mindestens eine Trägermaterial (d.h. das Washcoat-Material) der ersten Washcoat-Beschichtung oder der zweiten Washcoat-Beschichtung kann ein Metalloxid, 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 besteht, oder ein Molekularsieb oder ein Gemisch aus beliebigen zwei oder mehr hiervon umfassen.

[0073] Die erste Washcoat-Beschichtung kann sich über im Wesentlichen die gesamte Länge der Kanäle in dem Substratmonolith erstrecken. In einer ersten speziellen Ausführungsform bedeckt die zweite Washcoat-Beschichtung im Wesentlichen die erste Washcoat-Beschichtung. In einer zweiten Ausführungsform ist die zweite Washcoat-Beschichtung in einer Zone einer im Wesentlichen gleichmäßigen Länge an einem stromabseitigen Ende des Substratmonoliths angeordnet, wobei die Zone an einem stromabseitigen Ende durch das Auslassende des Substratmonoliths selbst und an einem stromaufseitigen Ende durch einen Punkt, der weniger als die gesamte Länge der ersten Washcoat-Beschichtung beträgt, definiert ist. Das heißt, in der zweiten Ausführungsform bedeckt die zweite Washcoat-Beschichtung nicht die gesamte erste Washcoat-Beschichtung. Verfahren zur Herstellung von Schichtüberzügen unterschiedlicher Länge sind auf dem einschlägigen Fachgebiet bekannt, siehe bei-

spielsweise die WO 99/47260 A1 und die nachfolgenden Ausführungen.

[0074] In einer beliebigen der ersten, zweiten und dritten am stärksten bevorzugten Ausführungsform des katalysierten Substratmonoliths gemäß der vorliegenden Beschreibung kann die erste Washcoat-Beschichtung 25 bis 75 Gew.-% des gesamten Platingruppenmetalls, das in der ersten Washcoat-Beschichtung und der zweiten Washcoat-Beschichtung in Kombination vorhanden ist, beispielsweise 35 bis 65 Gew.-% umfassen. Das heißt die zweite Washcoat-Beschichtung kann 75 bis 25 Gew.-%, beispielsweise 65 bis 35 Gew.-% des gesamten Platingruppenmetalls umfassen, das in der ersten Washcoat-Beschichtung und der zweiten Washcoat-Beschichtung in Kombination vorhanden ist. Die Erfinder haben festgestellt, dass eine PGM-Verflüchtigung in breitem Maße von der PGM-Beladung in einer Washcoat-Beschichtungsschicht unabhängig ist und stärker vom Gewichtsverhältnis Pt:Pd wie oben erläutert abhängt. Vorzugsweise wird jedoch mehr Gesamt-PGM in die zweite Washcoat-Beschichtung gegeben, da es für einen Massentransfer zugänglicher ist. Folglich ist es bevorzugt, dass >50 Gew.-% des Gesamtplatingruppenmetalls, das in der ersten Washcoat-Beschichtung und der zweiten Washcoat-Beschichtung in Kombination vorhanden ist, in der zweiten Washcoat-Beschichtung vorhanden sind.

[0075] Ein Aspekt einer Katalysatorausgestaltung in Verbindung mit einem Aufsplitten des Gesamtplatingruppenmetalls nach Gewicht zwischen der ersten Washcoat-Beschichtung und der zweiten Washcoat-Beschichtung ist die Washcoat-Beladung in jedem der ersten Washcoat-Beschichtung und der zweiten Washcoat-Beschichtung. In Ausführungsformen ist die Washcoat-Beladung in jeder der ersten Washcoat-Beschichtung und der zweiten Washcoat-Beschichtung individuell aus einem Bereich von 0,1 bis 3,5 g/Zoll³, beispielsweise 0,5 bis 2,5 g/Zoll³, beispielsweise $\geq 1,5$ g/Zoll³, $\geq 2,0$ g/Zoll³ oder $\leq 2,0$ g/Zoll³ ausgewählt. Höhere Beladungen sind beispielsweise für NO_x-Adsorberkatalysatoren bevorzugt. Es ist jedoch möglich, das weniger „zugängliche“ PGM in der ersten Washcoat-Beschichtung für einen Massentransfer zugänglicher zu machen, indem eine niedrigere Washcoat-Beladung in der zweiten Washcoat-Beschichtung als in der ersten Washcoat-Beschichtung verwendet wird. Das heißt in Ausführungsformen ist eine Washcoat-Beladung in der ersten Washcoat-Beschichtung größer als eine Washcoat-Beladung in der zweiten Washcoat-Beschichtung.

[0076] In dem zweiten Aspekt der vorliegenden Beschreibung kann das mindestens eine Trägermaterial (oder Washcoat-Material) ein oder mehrere Molekularsiebe, beispielsweise Alumosilicatzeolithe

umfassen. Die primäre Pflicht des Molekularsiebs in dem katalysierten Substrat des ersten Aspekts der vorliegenden Beschreibung besteht in einem Verbessern der Kohlenwasserstoffumwandlung über einen Pflichtzyklus hinweg durch Speichern von Kohlenwasserstoff nach einem Kaltstart oder während der kalten Phasen eines Pflichtzyklus und einem Freisetzen von gespeichertem Kohlenwasserstoff bei höheren Temperaturen, wenn damit verbundene Platingruppenmetall-Katalysatorkomponenten für eine HC-Umwandlung aktiver sind (siehe beispielsweise EP 0 830 201 B1). Molekularsiebe werden typischerweise in Katalysatorzusammensetzungen für Leichtlastdieselfahrzeuge verwendet, während sie in Katalysatorzusammensetzungen für Schwerlastdieselanwendungen selten verwendet werden, da die Abgastemperaturen in Schwerlastdieselmotoren bedeuten, dass eine Kohlenwasserstoffeffizienz im Allgemeinen nicht erforderlich ist. Wenn Molekularsiebe in dem katalysierten Substratmonolith gemäß der vorliegenden Beschreibung vorhanden sind, ist es jedoch in hohem Maße bevorzugt, dass mindestens eine der ersten Washcoat-Beschichtung und der zweiten Washcoat-Beschichtung ein Molekularsieb umfasst. In am stärksten bevorzugter Weise umfasst sowohl die erste Washcoat-Beschichtung als auch die zweite Washcoat-Beschichtung ein Molekularsieb.

[0077] Molekularsiebe wie Alumosilicatzeolithe sind jedoch keine besonders guten Träger für Platingruppenmetalle, da sie hauptsächlich aus Siliciumdioxid, insbesondere Molekularsieben mit einem relativ höheren Verhältnis von Siliciumdioxid 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 umfassen in einer bevorzugten Ausführungsform die erste Washcoat-Beschichtung und die zweite Washcoat-Beschichtung ein Molekularsieb in Mengen von ≤ 30 Gew.-% (beispielsweise ≤ 25 Gew.-%, ≤ 20 Gew.-%, beispielsweise ≤ 15 Gew.-%) der individuellen Washcoat-Beschichtungsschicht. Das restliche mindestens eine Trägermaterial der ersten Washcoat-Beschichtung oder der zweiten Washcoat-Beschichtung 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.

[0078] Bevorzugte Molekularsiebe zur Verwendung als Trägermaterialien/Kohlenwasserstoffadorber

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 β -Zeolith, vorzugsweise ZSM-5, β - und Y Zeolithe. Bevorzugte Zeolithadsorptionsmittelmaterialien 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.

[0079] Der Oxidationskatalysator des ersten Aspekts der vorliegenden Beschreibung oder der Oxidationskatalysator in dem katalysierten Substratmonolith des zweiten Aspekts der vorliegenden Beschreibung kann ein Dieseloxydationskatalysator oder ein NO_x -Adsorberkatalysator mit den im Hintergrund der Erfindung oben beschriebenen Pflichten sein. Ein NAC enthält signifikante Mengen an Erdalkalimetallen und/oder Alkalimetallen in Relation zu einem Oxidationskatalysator. Der NAC umfasst typischerweise auch Ceroxid oder ein Ceroxid enthaltendes Mischoxid, beispielsweise ein Mischoxid von Cer und Zirconium, wobei das Mischoxid optional des Weiteren ein oder mehrere weitere Lanthanide oder Seltenerdelemente umfassen kann.

[0080] Verfahren zur Herstellung von katalysierten Substratmonolithen einschließlich eine einzelne Schicht aufweisende Washcoat-Beschichtungen und zwei Schichten umfassende Anordnungen (eine Washcoat-Beschichtungsschicht oberhalb einer weiteren Washcoat-Beschichtungsschicht) sind auf dem einschlägigen Fachgebiet bekannt und umfassen die WO 99/47260 A1 d.h. ein Verfahren, das die Stufen (a) Anordnen eines Einschlussmittels auf dem oberen ersten Ende eines Substratmonolithen, (b) Eindosieren einer vorgegebenen Menge einer ersten Washcoat-Beschichtungskomponente in das Einschlussmittel entweder in der Reihenfolge (a) dann (b) oder (b) dann (a), und (c) Ziehen der ersten Washcoat-Beschichtungskomponente durch Anlegen von Druck oder Vakuum in mindestens einen 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, dann calciniert. Das Verfahren wird mit einer zweiten Washcoat-Beschichtungskomponente wiederholt, um einen katalysierten (zweischichtigen) Substratmonolith gemäß der vorliegenden Beschreibung bereitzustellen.

[0081] Der Filtersubstratmonolith zur Verwendung in dem ersten oder zweiten Aspekt der vorliegenden Beschreibung ist vorzugsweise ein Wandstromfilter, 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 ein.

[0082] Katalysierte Filter, vorzugsweise Wandstromfilter, können unter Verwendung des in der WO 2011/080525 offenbarten Verfahrens beschichtet werden, d.h. ein Verfahren zum Beschichten eines Wabenmonolithsubstrats, das eine Vielzahl von Kanälen umfasst, mit einer 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) Versiegelndes 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. Die Verwendung eines derartigen Verfahrens kann unter Verwendung beispielsweise der Vakuumstärke, der Vakuumdauer, der Washcoat-Viskosität, der Wash-

coat-Feststoffe, 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 Washcoat-Komponenten auf eine Größe von beispielsweise $D_{90} < 5 \mu\text{m}$ vermahlen werden, so dass sie die poröse Struktur des Filters „durchdringen“ (siehe WO 2005/016497 A1).

[0083] Der SCR-Katalysator des zweiten Substratmonoliths kann einen Filtersubstratmonolith, vorzugsweise einen Wandstrommonolith oder einen Durchflusssubstratmonolith umfassen. Durchflusssubstratmonolithen können extrudierte SCR-Katalysatoren oder SCR-Katalysatoren, die in Form eines Washcoats auf inerte Substratmonolithen aufgebracht wurden, sein. Es ist auch möglich, ein Wandstromfilter mit einem extrudierten SCR-Katalysator herzustellen (siehe WO 2009/093071 A1 und WO 2011/092521 A1). 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, geträgert auf ein Feuerfestoxid oder ein Molekularsieb, besteht. Geeignete Feuerfestoxide umfassen Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , SiO_2 , ZrO_2 und gemischte Oxide, die zwei oder mehr hiervon enthalten. Ein Nicht-Zeolithkatalysator kann auch Wolframoxid, beispielsweise $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ umfassen. Bevorzugte Metalle von speziellem Interesse sind aus der Gruppe ausgewählt, die aus Ce, Fe und Cu besteht. Molekularsiebe können mit beliebigen der obigen Metalle ionenaustauscht sein.

[0084] In speziellen Ausführungsformen ist das mindestens eine Molekularsieb ein Alumosilicatzeolith oder ein SAPO. Das mindestens eine Molekularsieb kann beispielsweise ein Molekularsieb mit kleiner, mittlerer oder großer Porengröße sein. Unter einem „Molekularsieb mit kleiner Porengröße“ verstehen wir hier Molekularsiebe mit einer maximalen Ringgröße von 8 tetraedrischen Atomen wie CHA; unter „Molekularsieben mit mittlerer Porengröße“ verstehen wir 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 A2. Molekularsiebe zur Verwendung in SCR-Katalysatoren gemäß der vorliegenden Beschreibung umfassen ein oder mehrere Metalle, die in ein Gerüst des Molekularsiebs eingearbeitet sind, beispielsweise Fe „im Gerüst“ Beta und Cu „im Gerüst“ CHA.

[0085] Spezielle Molekularsiebe mit einer Anwendbarkeit in der vorliegenden Beschreibung 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, wobei CHA-Molekularsiebe gegenwärtig bevorzugt sind, insbesondere in Kombination mit Cu als Promotor, beispielsweise in einer ionenaustauschten Form.

[0086] In einer Ausführungsform des ersten Aspekts der vorliegenden Beschreibung gibt es kein aktives Metall, beispielsweise ein PGM, in der ersten Katalysatorschicht oder der zweiten Washcoat-Beschichtung. Wenn es kein aktives Metall in der anderen Katalysatorschicht oder der zweiten Washcoat-Beschichtung gibt, kann kein Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel in der einen oder den mehreren weiteren Katalysatorschichten oder der ersten Washcoat-Beschichtung vorhanden sein oder das Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel kann in einer Konzentration oder in einem Verhältnis gemäß obiger Definition vorhanden sein.

[0087] In einer weiteren Ausführungsform des ersten Aspekts der vorliegenden Beschreibung umfasst die erste Washcoat-Beschichtung eine Katalysatorzusammensetzung, die Platin und mindestens ein Trägermaterial für das Platin umfasst, wobei die zweite Washcoat-Beschichtung eine Katalysatorzusammensetzung umfasst, die sowohl Platin als auch Palladium und mindestens ein Trägermaterial für das Platin und das Palladium umfasst, und wobei das Gewichtsverhältnis von Platin zu Palladium in der zweiten Washcoat-Beschichtung ≤ 2 , beispielsweise 1,5:1 oder etwa 1:1, beispielsweise $\leq 1:1$ ist.

[0088] In einer Ausführungsform des zweiten Aspekts der vorliegenden Beschreibung ist die Menge an Kohlenwasserstoffadsorber oder -adsorptionsmittel (beispielsweise Zeolith) in der zweiten Washcoat-Beschichtung größer als die Menge an Kohlenwasserstoffadsorber oder -adsorptionsmittel in der ersten Washcoat-Beschichtung. Vorzugsweise ist die Konzentration an aktivem Metall (beispielsweise Platin und Palladium) in der zweiten Washcoat-Beschichtung gleich oder kleiner als, vorzugsweise kleiner als die Konzentration an aktivem Metall (beispielsweise Platin) in der ersten Washcoat-Beschichtung. Die Menge an Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel ist die oben angegebene.

[0089] In einer weiteren Ausführungsform des zweiten Aspekts der vorliegenden Beschreibung ist die Menge an Kohlenwasserstoffadsorber oder -adsorptionsmittel (beispielsweise Zeolith) in der zweiten Washcoat-Beschichtung die gleiche wie die Menge an Kohlenwasserstoffadsorber oder -adsorptionsmittel in der ersten Washcoat-Beschichtung. Vor-

zugsweise ist die Konzentration an aktivem Metall (beispielsweise Platin und Palladium) in der zweiten Washcoat-Beschichtung geringer als die Konzentration an aktivem Metall (beispielsweise Platin) in der ersten Washcoat-Beschichtung.

Abgassystem

[0090] Die vorliegende Erfindung stellt ein Abgassystem für einen mager verbrennenden Verbrennungsmotor gemäß Patentanspruch 1 bereit, wobei das System einen ersten katalysierten Substratmonolith umfasst.

[0091] Das Abgassystem gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst einen zweiten katalysierten Substratmonolith, der einen selektiven katalytischen Reduktions (SCR)-Katalysator umfasst, wobei der zweite katalysierte Substratmonolith stromab des ersten katalysierten Substratmonoliths angeordnet ist.

[0092] Das Abgassystem gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst einen Injektor zum Injizieren eines stickstoffhaltigen Reduktionsmittels in Abgas zwischen dem ersten katalysierten Substratmonolith und dem zweiten katalysierten Substratmonolith. Zusätzlich zu dem Mittel zum Injizieren von Ammoniak oder eines Vorläufers hiervon kann in einer weiteren Ausführungsform ein Motormanagementmittel zum Anreichern von Abgas in einer derartigen Weise bereitgestellt, dass Ammoniakgas in situ durch Reduzieren von NO_x auf der Katalysatorzusammensetzung des ersten katalysierten Substratmonoliths erzeugt wird.

[0093] 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, beispielsweise Ammoniak und Harnstoff.

[0094] In Kombination mit einem geeignet gestalteten und gemanagten Dieseldieselmotorkompressionszündungsmotor kommt angereichertes Abgas, d.h. Abgas, das höhere Mengen an Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoff relativ zu dem normalen mageren Laufmodus enthält, mit der Katalysatorzusammensetzung des ersten Substratmonoliths 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 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 NH_3 in situ erzeugt und für eine NO_x -Reduktion auf dem stromab gelegenen SCR-Katalysator gespeichert werden.

[0095] In einer ersten am meisten bevorzugten Ausführungsform umfasst das Abgassystem gemäß der vorliegenden Erfindung einen dritten katalysierten Substratmonolith, wobei der Substratmonolith des ersten katalysierten Substratmonoliths ein Durchflusssubstratmonolith ist, wobei der dritte katalysierte Substratmonolith ein Filtersubstratmonolith mit Einlassoberflächen und Auslassoberflächen ist und wobei die Einlassoberflächen von den Auslassoberflächen durch eine poröse Struktur getrennt sind, wobei der dritte katalysierte Substratmonolith einen Oxidationskatalysator umfasst und zwischen dem ersten katalysierten Substratmonolith und dem zweiten katalysierten Substratmonolith und vorzugsweise zwischen dem ersten katalysierten Substratmonolith und einem beliebigen Injektor zum Injizieren eines stickstoffhaltigen Reduktionsmittels in das Abgas zwischen dem ersten katalysierten Substratmonolith und dem zweiten katalysierten Substratmonolith angeordnet ist.

[0096] In einer zweiten am stärksten bevorzugten Ausführungsform ist der zweite katalysierte Substratmonolith in dem Abgassystem gemäß der vorliegenden Erfindung ein Filtersubstratmonolith mit Einlassoberflächen und Auslassoberflächen, wobei die Einlassoberflächen von den Auslassoberflächen durch eine poröse Struktur getrennt sind.

[0097] In einer dritten am stärksten bevorzugten Ausführungsform umfasst das Abgassystem gemäß der vorliegenden Erfindung einen dritten Substratmonolith, wobei der dritte Substratmonolith ein Filtersubstratmonolith mit Einlassoberflächen und Auslassoberflächen ist, wobei die Einlassoberflächen von den Auslassoberflächen durch eine poröse Struktur getrennt sind, wobei der dritte Substratmonolith stromab des zweiten katalysierten Substratmonoliths angeordnet ist. In einer besonderen Ausführungsform umfasst der dritte Substratmonolith einen Oxidationskatalysator. Das heißt in einer Ausführungsform fehlt dem dritten Substratmonolith jegliche Beschichtung.

[0098] In der ersten, zweiten und dritten am stärksten bevorzugten Ausführungsform des Abgassystems gemäß der vorliegenden Erfindung ist der oder jeder Filtersubstratmonolith vorzugsweise ein Wandstromfilter.

[0099] Die bevorzugte Pflicht des ersten katalysierten Substrats in der zweiten und dritten am stärksten bevorzugten Ausführungsform gemäß der vorliegenden Erfindung unterscheidet sich von der ersten am stärksten bevorzugten Ausführungsform hiervon. In der zweiten und dritten am stärksten bevorzugten Ausführungsform ist der katalysierte Substratmonolith, der unmittelbar stromab des ersten katalysierten Substratmonoliths folgt, ein zweiter Substratmonolith, der den SCR-Katalysator umfasst. Um die Reak-

tion (6) zu fördern, ist es bevorzugt, dass der erste katalysierte Substratmonolith die NO-Oxidation fördert und noch dazu gleichzeitig die Verflüchtigung des PGM und seine nachfolgende Wanderung zu dem SCR-Katalysator direkt stromab vermeidet, wodurch die Gesamt-NO_x-Umwandlungsaktivität verringert wird.

[0100] Für diese Pflicht ist das Pt:Pd-Gewichtsverhältnis sowohl der ersten Washcoat-Beschichtung als auch der zweiten Washcoat-Beschichtung in Kombination 2:2:1. Um Verflüchtigungsvorgänge zu vermeiden, ist das Pt:Pd-Gewichtsverhältnis sowohl der ersten Washcoat-Beschichtung als auch der zweiten Washcoat-Beschichtung in Kombination $\leq 10:1$, beispielsweise $\leq 8:1$, $\leq 6:1$ oder $\leq 4:1$ ist. In speziellen Ausführungsformen ist das PGM in der ersten Washcoat-Beschichtung vorzugsweise lediglich Pt, d.h. die Beschichtung ist im Wesentlichen frei von Palladium. Um jegliches Platin, das sich aus der ersten Washcoat-Beschichtung verflüchtigen könnte, einzufangen, ist das Gewichtsverhältnis von Platin zu Palladium in der zweiten Washcoat-Beschichtung < 2 , beispielsweise 1,5:1 oder etwa 1:1, beispielsweise $\leq 1:1$ ist.

[0101] Unter „im Wesentlichen palladiumfrei“ verstehen wir, dass das Palladium in einer relevanten Schicht nicht absichtlich vorgesehen ist. Er wird jedoch anerkannt, dass das Material aus der zweiten Washcoat-Beschichtung in die erste Washcoat-Beschichtung in geringfügigen Mengen, die als nicht substantiell angesehen werden (d.h. $< 10\%$ des Materials, $< 9\%$, $< 8\%$, $< 7\%$, $< 6\%$, $< 5\%$, $< 4\%$, $< 3\%$, $< 2\%$ oder sogar $< 1\%$) wandern oder diffundieren kann.

[0102] Die bevorzugte Pflicht des ersten katalysierten Substrats in der ersten am stärksten bevorzugten Ausführungsform gemäß der vorliegenden Erfindung ist von der zweiten und dritten am stärksten bevorzugten Ausführungsform verschieden, da dort ein katalysiertes Rußfilter (der dritte katalysierte Substratmonolith) zwischen dem ersten Substratmonolith und dem zweiten Substratmonolith angeordnet ist. Während es möglich ist, eine PGM-Verflüchtigung aus dem ersten katalysierten Substratmonolith und seine nachfolgende Wanderung zu stromab gelegenen Komponenten zu verringern oder zu verhindern, ist es somit eine Tatsache, dass es ein katalysiertes Rußfilter gibt, das stromab des ersten Substratmonoliths angeordnet ist, welches katalysierte Rußfilter vorzugsweise die NO-Oxidation stromauf des zweiten Substratmonoliths, der den SCR-Katalysator umfasst, zum Zwecke der Förderung der Reaktion (6) fördert und aus diesem Grund wahrscheinlich einen relativ hohen Platingehalt enthält, wobei Maßnahmen zum Einfangen von verflüchtigtem PGM in wirksamerer Weise stromab des ersten katalysierten Substratmonoliths eingesetzt werden können. Bei-

spielsweise können Maßnahmen zum Einfangen von verflüchtigtem PGM bei Aspekten der Ausgestaltung des katalysierten Rußfilters angewandt werden, beispielsweise kann ein Schutzbett zwischen dem katalysierten Rußfilter und dem zweiten katalysierten Substratmonolith oder in einer Einlasszone zu dem zweiten katalysierten Substratmonolith selbst angeordnet sein.

[0103] So besteht in einer Situation der ersten am stärksten bevorzugten Ausführungsform gemäß der vorliegenden Erfindung die bevorzugte Pflicht des ersten katalysierten Substratmonoliths darin, Kohlenmonoxid und nicht verbrannte Kohlenwasserstoffe (flüchtige organische Fraktion (VOF), die auch als die lösliche organische Fraktion (SOF) bekannt ist) zu oxidieren, und nicht notwendigerweise darin, NO zu NO₂ zur Förderung der Reaktion (6) zu oxidieren.

[0104] Vorzugsweise umfasst in dem katalysierten Substratmonolith zur Verwendung in der ersten am stärksten bevorzugten Ausführungsform gemäß der vorliegenden Erfindung die zweite Washcoat-Beschichtung sowohl Platin als auch Palladium und die erste Washcoat-Beschichtung umfasst sowohl Platin als auch Palladium in einem höheren Pt:Pd-Gewichtsverhältnis als in der zweiten Washcoat-Beschichtung. Das heißt, während das Gewichtsverhältnis von Platin zu Palladium in der zweiten Washcoat-Beschichtung <2, beispielsweise 1,5:1 oder etwa 1:1, beispielsweise $\leq 1:1$ ist, ist das Gewichtsverhältnis in der ersten Washcoat-Beschichtung vorzugsweise $\geq 1:2$, in am stärksten bevorzugter Weise etwa 2:1. In speziellen Ausführungsformen beträgt das Pt:Pd-Gewichtsverhältnis sowohl der ersten Washcoat-Beschichtung als auch der zweiten Washcoat-Beschichtung in Kombination $\geq 1:1$.

[0105] Fig. 5 ist eine schematische Darstellung eines Abgassystems 10 gemäß der zweiten am stärksten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, die in serieller Anordnung von stromauf nach stromab einen Durchflusssubstratmonolith 2, der mit einer zweischichtigen DOC-Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung beschichtet ist, einen stromab gelegenen katalysierten Wandstromfiltersubstratmonolith 4, der auf 100 % seiner Einlasskanäle mit 5 g/ft³ an Platin, das auf teilchenförmiges Aluminiumoxid geträgert ist, und auf 35 % der gesamten Länge seiner Auslasskanäle mit 1,75 g/ft³ an Palladium, das auf teilchenförmiges Aluminiumoxid geträgert ist, beschichtet ist; eine Quelle von Ammoniak 6, die einen Injektor für einen Ammoniakvorläufer Harnstoff umfasst; und einen Durchflusssubstratmonolith 8, der mit einem Fe/Beta-SCR-Katalysator beschichtet ist, umfasst. Jeder Substratmonolith 2, 4, 8 ist in einem Metallbehälter oder einem „Kanister“ angeordnet, der kegelförmige Diffuser umfasst, wobei die Substratmonolithen

durch eine Reihe von Leitungen 3 mit einer geringeren Querschnittsfläche als die Querschnittsfläche eines beliebigen der Substratmonolithen 2, 4, 8 verbunden sind. 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 8 verlassendes Abgas wird am „Endrohr“ 5 in die Atmosphäre emittiert.

[0106] Der mit einem zweischichtigen DOC beschichtete Durchflusssubstratmonolith 2 ist so gestaltet, dass er die Oxidation von Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid und Stickstoffdioxid fördert und ein Pt:Pd-Gewichtsverhältnis in der oberen Schicht von 2:1 und insgesamt ein Pt:Pd-Gewichtsverhältnis von 6:1 aufweist. Von daher kann das Gesamt-Pt:Pd-Gewichtsverhältnis des zweischichtigen DOC ohne Gefahr eines Verflüchtigens von Platin aus dem DOC und eines direkten Führens zu dem SCR-Katalysator relativ hoch sein. Die Grenze von $\leq 2:1$ für die zweiten Washcoat-Beschichtungen begrenzt jedoch die Mengen an Platin, die sich aus dem DOC verflüchtigen können, so weit wie möglich.

[0107] Bezugnehmend auf Fig. 6 ist dort ein Abgassystem 20 gemäß der zweiten am stärksten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dargestellt, das in serieller Reihenfolge von stromauf nach stromab einen Durchflusssubstratmonolith 22, der homogen mit einer geschichteten NAC-Zusammensetzung beschichtet ist, und einen stromab gelegenen Wandstromfiltersubstratmonolith 24, der auf seinen Einlasskanälen und Auslasskanälen mit einem CuCHA-SCR-Katalysator beschichtet ist, umfasst. Jeder Substratmonolith 22, 24 ist in einem Metallbehälter oder „Kanister“ untergebracht, der kegelförmige Diffuser umfasst, wobei die Monolithen durch eine Reihe von Leitungen 3 mit einer kleineren Querschnittsfläche als die Querschnittsfläche eines jeden Substratmonoliths 22, 24 verbunden sind.

[0108] In Kombination mit einem geeignet gestalteten und gemanagten Dieselmotorkompressionszündungsmotor (stromauf des Substratmonoliths, 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 H₂ fördern. Aus der Fußnote der Seitenreaktion 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 NH₃ in situ erzeugt und für eine NO_x-

Reduktion auf dem stromab gelegenen SCR-Katalysator des Wandstromsubstratmonoliths 24 gespeichert werden. Den Substratmonolith 24 verlassendes Abgas wird am „Endrohr“ 5 in die Atmosphäre abgegeben. Eine obere Schicht der schichtförmigen NAC-Zusammensetzung umfasst sowohl Platin als auch Palladium in einem Gewichtsverhältnis von 2:1, das Gesamt-Pt:Pd-Gewichtsverhältnis der NAC-Zusammensetzung als Ganzes ist jedoch 4:1, um die NO-Oxidation stromauf des SCR-Katalysators zu fördern.

[0109] Fig. 7 ist eine schematische Darstellung eines Abgassystems 30 gemäß der dritten am stärksten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, das in serieller Reihenfolge von stromauf nach stromab einen Durchflusssubstratmonolith 32, der homogen mit einer zweischichtigen DOC-Zusammensetzung beschichtet ist, eine Ammoniakquelle 6, die einen Injektor für einen Ammoniakvorläufer Harnstoff umfasst, ein stromab gelegenes Durchflusssubstratmonolithsubstrat 34, das mit einem CuCHA-SCR-Katalysator beschichtet ist, und ein stromab gelegenes katalysiertes Rußfilter basierend auf einem Wandstromfiltersubstrat 36 umfasst. Jeder Substratmonolith 32, 34, 36 ist in einem Metallbehälter oder „Kanister“ angeordnet, einschließlich kegelförmigen Diffusern, wobei die Monolithe durch eine Reihe von Leitungen 3 einer kleineren Querschnittsfläche als die Querschnittsfläche eines jeden Substratmonoliths 32, 34, 36 verbunden sind.

[0110] In dieser Ausführungsform ist der Durchflusssubstratmonolith 34, der mit dem SCR-Katalysator beschichtet ist, in direkter Fluidumkommunikation mit dem Durchflusssubstratmonolith 32, der den DOC umfasst. Um ein Verflüchtigen von Platingruppenmetallen aus dem DOC und ein Wandern zum SCR-Katalysator zu verringern oder zu verhindern, ist die zweischichtige DOC-Zusammensetzung so ausgestaltet, dass sie sowohl Platin als auch Palladium in der zweiten Washcoat-Beschichtung bei einem Gewichtsverhältnis Pt:Pd von 2:1 umfasst. Um die NO-Oxidation zu fördern, um dadurch die Reaktionen (1) und (6) zu fördern, beträgt das Gesamt-Pt:Pd-Gewichtsverhältnis 4:1.

[0111] Wie oben ausgeführt, ist das System von Fig. 7 eine bevorzugte Systemanordnung für Leichtlastdiesel, da eine wichtige Überlegung darin besteht, eine NO_x-Umwandlung in einem Abgassystem so rasch wie möglich nach Starten des Fahrzeugmotors zu erreichen, um (i) ein Injizieren/Zersetzen von Vorläufern von stickstoffhaltigen Reduktionsmitteln wie Ammoniak zu ermöglichen, um Ammoniak für eine NO_x-Umwandlung freizusetzen, und (ii) eine möglichst hohe NO_x-Umwandlung zu erreichen.

[0112] Die vorliegende Erfindung ist für eine Verwendung in Abgassystemen von Fahrzeugen vorgesehen, die mit einem Verbrennungsmotor ausgestattet sind. Spezielle Beispiele für Fahrzeuge, die einen Verbrennungsmotor verwenden, können die folgenden sein: Fahrzeuge, Busse, Lastkraftwagen, Lokomotiven, Motorräder, motorisierte Fahrräder und schwere Baumaschinen usw.; Transporter wie Flugzeuge, Forst- und Landwirtschaftsmaschinen wie Pflüge, Traktoren, Mähdrescher, Motorsägen, Lastwagen und Holzfrachter; Schifffahrtsgefährte wie Schiffe, Fischereiwasserfahrzeuge und Motorboote; zivile Baumaschinen wie Kräne, Verdichter und Bagger; sowie Generatoren. Die Anwendung ist jedoch nicht hierauf beschränkt.

DEFINITIONEN

[0113] Der Ausdruck „Oxidationskatalysator“, wie er hier verwendet wird, insbesondere unter Bezugnahme auf den ersten Aspekt der vorliegenden Beschreibung bezieht sich im Allgemeinen auf die Kombination eines Substrats und eines Oxidationskatalysators, beispielsweise den Oxidationskatalysator im zweiten Aspekt der vorliegenden Beschreibung.

[0114] Der Ausdruck „eine Vielzahl von Katalysatorschichten“, wie er hier verwendet wird, insbesondere unter Bezugnahme auf den ersten Aspekt der vorliegenden Beschreibung umfasst die „eine Katalysatorschicht“ und die eine oder mehreren „weiteren Katalysatorschichten“. Die „eine Katalysatorschicht“ kann direkt auf der Oberfläche liegen oder auf einer oder mehreren „weiteren Katalysatorschichten“ (beispielsweise der obersten der „weiteren Katalysatorschichten“) angeordnet sein oder eine oder mehrere dazwischenliegende Schichten (beispielsweise Schichten, die nicht „Katalysatorschichten“ sind) können zwischen der „einen Katalysatorschicht“ und der einen oder den mehreren „weiteren Katalysatorschichten“ angeordnet sein.

[0115] Der Ausdruck „Katalysatoroberflächenseite“, wie er hier verwendet wird, insbesondere unter Bezugnahme auf den ersten Aspekt der vorliegenden Beschreibung bezeichnet die Seite des Oxidationskatalysators, die zuerst einem Abgas ausgesetzt ist, bei der es sich üblicherweise um die äußerste Katalysatorschicht handelt.

[0116] Der Ausdruck „Seite unter der einen Katalysatorschicht“, wie er hier verwendet wird, insbesondere unter Bezugnahme auf den ersten Aspekt der vorliegenden Beschreibung bezeichnet den Teil oder die Fläche des Oxidationskatalysators, der bzw. die zwischen der „einen Katalysatorschicht“ und dem „Trägersubstrat“ liegt.

[0117] Der Ausdruck „eine Vielzahl von Katalysatorschichten umfasst ein Washcoat-Material, ein aktives Metall und ein Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel“, wie er hier verwendet wird, insbesondere unter Bezugnahme auf den ersten Aspekt der vorliegenden Beschreibung bezeichnet zwei oder mehr Katalysatorschichten, wobei die Kombination von allen diesen Katalysatorschichten (d.h. die Gesamtheit der Schichten) das Washcoat-Material, das aktive Metall und das Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel umfassen. Somit muss das Washcoat-Material, das aktive Metall und das Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel nicht in jeder und jeglicher Katalysatorschicht vorhanden sein. Typischerweise umfasst jedoch jede Katalysatorschicht ein Washcoat-Material und mindestens eines von einem aktiven Metall oder einem Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel, besteht im Wesentlichen daraus oder besteht daraus. Somit kann die „eine Katalysatorschicht“ ein Washcoat-Material und ein Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel umfassen, daraus im Wesentlichen bestehen oder daraus bestehen und die „eine oder die mehreren weiteren Katalysatorschichten“ können ein Washcoat-Material und mindestens eines der aktiven Metalle umfassen, im Wesentlichen daraus bestehen oder daraus bestehen. Jede Katalysatorschicht umfasst jedoch im Allgemeinen ein Washcoat-Material, ein aktives Metall und ein Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel, besteht im Wesentlichen daraus oder besteht daraus.

[0118] Der Ausdruck „Menge an Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel“, wie er hier verwendet wird, insbesondere unter Bezugnahme auf den ersten Aspekt der vorliegenden Beschreibung bezeichnet die Gesamtmenge an Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel, die vorhanden ist. Somit bezeichnet die „Menge an Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel in der einen Katalysatorschicht“ die Gesamtmenge an Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel in der „einen Katalysatorschicht“. Die „Menge an Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel in der einen oder den mehreren weiteren Katalysatorschichten“ bezeichnet die Gesamtmenge an Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel, die in allen der „weiteren Katalysatorschichten“ vorhanden ist. Typischerweise wird die „Menge an Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel“ als die „Masse an Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel“ (beispielsweise das Gewicht an Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel) gemessen. Wenn mehr als ein Typ von Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel vorhanden ist, bezeichnet die „Menge“ die Gesamtmenge aller Typen an Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel, die vorhanden ist.

[0119] Der Ausdruck „Konzentration an aktivem Metall“, wie er hier verwendet wird, insbesondere in Bezug auf den ersten Aspekt der vorliegenden Beschreibung bezeichnet den Gewichtsanteil an aktivem Metall zu dem Gesamtgewicht der jeweiligen

Katalysatorschicht, ausgedrückt als Gewichtsprozent. Die „Konzentration an aktivem Metall in der einen Katalysatorschicht“ bezeichnet die Gesamtkonzentration an aktivem Metall oder aktiven Metallen in der „einen Katalysatorschicht“. Die „Konzentration an aktivem Metall in der einen oder den mehreren weiteren Katalysatorschichten“ bezeichnet die Gesamtkonzentration an aktivem Metall oder aktiven Metallen in allen der „weiteren Katalysatorschichten“.

[0120] Der Ausdruck „die Konzentration an aktivem Metall in der einen Katalysatorschicht ist die gleiche wie ... die Konzentration an aktivem Metall in der einen oder den mehreren weiteren Katalysatorschichten“, wie er hier verwendet wird, insbesondere in Verbindung mit dem ersten Aspekt der vorliegenden Beschreibung umfasst Konzentrationen, die um lediglich 1 % von ihrem Mittelwert, vorzugsweise 0,1 % von ihrem Mittelwert oder stärker bevorzugt 0,01 % von ihrem Mittelwert abweichen. Typischerweise sind die Konzentrationen für alle Absichten und Zwecke die gleichen, wenn sie durch herkömmliche Standardverfahren zum Messen der Konzentration gemessen werden.

[0121] Der Ausdruck „die Menge an Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel in der einen Katalysatorschicht ist die gleiche wie die Menge an Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel in der einen oder den mehreren weiteren Katalysatorschichten“, wie er hier verwendet wird, insbesondere in Verbindung mit dem ersten Aspekt der vorliegenden Beschreibung umfasst Mengen, die um lediglich 1 % von ihrem Mittelwert, vorzugsweise 0,1 % von ihrem Mittelwert oder stärker bevorzugt 0,01 % von ihrem Mittelwert abweichen. Typischerweise sind die Mengen für alle Absichten und Zwecke die gleichen, wenn sie durch herkömmliche Standardverfahren zum Messen der Menge gemessen werden.

[0122] Der Ausdruck „das Gewicht an aktivem Metall in der einen Katalysatorschicht ist etwa das gleiche wie das Gewicht an aktivem Metall in der einen oder den mehreren weiteren Katalysatorschichten“, wie er hier verwendet wird, insbesondere in Verbindung mit dem ersten Aspekt der vorliegenden Beschreibung umfasst Gewichte, die um lediglich 1 % von ihrem Mittelwert, vorzugsweise 0,1 % von ihrem Mittelwert oder stärker bevorzugt 0,01 % von ihrem Mittelwert abweichen. Typischerweise sind die Gewichte für alle Absichten und Zwecke die gleichen, wenn sie durch herkömmliche Standardverfahren zum Messen des Gewichts gemessen werden.

[0123] Jegliche Bezugnahme auf ein „Katalysatorgewicht“, wie sie hier verwendet wird, insbesondere in Verbindung mit dem ersten Aspekt der vorliegenden Beschreibung betrifft das Gewicht der Wash-

coat-Beschichtung (beispielsweise des Washcoats, der das aktive Metall, das Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel und das Washcoat-Material umfasst), das auf ein Trägersubstrat appliziert wird. Typischerweise ist der Ausdruck „eine Katalysatorschicht“, wie er hier verwendet wird, insbesondere in Verbindung mit dem ersten Aspekt der vorliegenden Beschreibung synonym mit dem Ausdruck „zweite Washcoat-Beschichtung“, der in den anderen Aspekten der vorliegenden Beschreibung verwendet wird. In ähnlicher Weise ist der Ausdruck „weitere Katalysatorschicht“, wie er hier verwendet wird, insbesondere in Verbindung mit dem ersten Aspekt der vorliegenden Beschreibung typischerweise synonym mit dem Ausdruck „erste Washcoat-Beschichtung“, der in den anderen Aspekten der vorliegenden Beschreibung verwendet wird.

[0124] Zum Vermeiden von Zweifeln bedeutet der Ausdruck „eine zweite Washcoat-Beschichtung, wobei die zweite Washcoat-Beschichtung in einer Schicht auf der ersten Washcoat-Beschichtung angeordnet ist“, dass die zweite Washcoat-Beschichtung direkt auf der Oberseite der ersten Washcoat-Beschichtung liegen kann oder dass ein oder mehrere Zwischenschichten zwischen der ersten Washcoat-Beschichtung und der zweiten Washcoat-Beschichtung angeordnet sein können. Dreischichtige Katalysatorzusammensetzungen sind sowohl auf dem Gebiet des DOC als auch des NAC bekannt (siehe GB-Patentanmeldung Nr. 1 021 649.7, die am 21. Dezember 2010 im Namen des Anmelders/-Rechtsnachfolgers eingereicht wurde).

[0125] Der Ausdruck „besteht im Wesentlichen aus“ wie er hier verwendet wird, beschränkt den Umfang eines Anspruchs oder eines Merkmals in einem Anspruch dahingehend, dass er die angegebenen Materialien oder Stufen und beliebige andere Materialien oder Stufen, die die Grundeigenschaften der beanspruchten Erfindung nicht in materieller Weise beeinflussen, umfasst. Er hat die Bedeutung eines Zwischenglieds zwischen den Ausdrücken „bestehend aus“ und „umfassend“.

BEISPIELE

[0126] Die vorliegende Erfindung wird nun anhand der folgenden nicht einschränkenden Beispiele veranschaulicht. Beispiel 3 ist erfindungsgemäß.

Referenzbeispiel 1

- 1) Herstellung der einen Katalysatorschicht (Oberflächenschichtseite)

[0127] Pt und Pd (2:1) wurden als aktive Metalle mit Aluminiumoxid (Al_2O_3) als Washcoat-Material und Zeolith als Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel vermischt und es wurde eine Aufschlämmung der

„einen Katalysatorschicht“ hergestellt. Die Menge an vorhandenem Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel betrug 12 g pro Liter Träger und die Konzentration an aktivem Metall betrug 0,4 Gew.-%. Das Katalysatorgewicht pro Liter Träger betrug 50 g (aktives Metall 0,2 g).

- 2) Herstellung einer weiteren Katalysatorschicht (Trägerseite)

[0128] Pt und Pd (2:1) wurden als aktive Metalle mit Aluminiumoxid (Al_2O_3) als Washcoat-Material und Zeolith als Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel vermischt und es wurde eine Aufschlämmung der „weiteren Katalysatorschicht“ hergestellt. Die Menge an vorhandenem Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel betrug 30 g pro Liter Träger und die Konzentration an aktivem Metall betrug 1,7 Gew.-%. Das Katalysatorgewicht pro Liter Träger wurde auf 105 g eingestellt (aktives Metall 1,785 g).

- 3) Auftragen auf das Trägersubstrat

[0129] Zuerst wurde ein Wabenträgersubstrat NGK 1,3 Liter mit der Aufschlämmung für die „weitere Katalysatorschicht“ beschichtet. Anschließend wurde eine Calciniertung durchgeführt. Anschließend wurde die Aufschlämmung für die „eine Katalysatorschicht“ auf die „weitere Katalysatorschicht“ aufgetragen. Anschließend wurde eine Calciniertung durchgeführt, wobei Referenzbeispiel 1 erhalten wurde.

Referenzbeispiel 2

- 1) Herstellung der einen Katalysatorschicht (Oberflächenschichtseite)

[0130] Pt und Pd (2:1) wurden als aktive Metalle mit Aluminiumoxid (Al_2O_3) als Washcoat-Material und Zeolith als Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel vermischt und es wurde eine Aufschlämmung der „einen Katalysatorschicht“ hergestellt. Die Menge an vorhandenem Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel betrug 12 g pro Liter Träger und die Konzentration an aktivem Metall betrug 2 Gew.-%. Das Katalysatorgewicht pro Liter Träger wurde auf 90 g eingestellt (aktives Metall 1,8 g).

- 2) Herstellen der weiteren Katalysatorschicht (Trägerseite)

[0131] Pt und Pd (2:1) wurden als aktive Metalle mit Aluminiumoxid (Al_2O_3) als Washcoat-Material und Zeolith als Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel vermischt und es wurde eine Aufschlämmung der „weiteren Katalysatorschicht“ hergestellt. Die Menge an vorhandenem Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel betrug 30 g pro Liter Träger und die Konzentration an aktivem Metall betrug 0,3 Gew.-%. Das Katalysa-

torgewicht pro Liter Träger wurde auf 65 g eingestellt (aktives Metall 0,195 g).

3) Auftragen auf das Trägersubstrat

[0132] Referenzbeispiel 2 wurde wie bei Referenzbeispiel 1 erhalten.

Bewertungstest 1

[0133] Der Endkatalysator wurde 20 Stunden in einem Ofen bei 800 °C wärmebehandelt und anschließend in ein Abgasrohr eines 4-Reihen-Dieselmotors eingebaut. Unter Verwendung von herkömmlichem Dieselöl (JIS 2) wurde ein transients Aktivitätstest mit dem tatsächlichen Abgas durchgeführt und die Katalysatorleistungsfähigkeit bewertet.

Testergebnisse 1

[0134] Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben. Der T₅₀-Wert (die Katalysatoreinlasstemperatur, wenn die Umwandlung 50 % erreicht - eine höhere Katalysatorleistungsfähigkeit ist durch einen umso niedrigeren numerischen Wert von T₅₀ angegeben) war für Referenzbeispiel 2 niedrig, was vermuten lässt, dass die Katalysatoraktivität von Referenzbeispiel 1 höher war als in Referenzbeispiel 2.

Tabelle 1

	COT ₅₀ : °C
Referenzbeispiel 1	188
Referenzbeispiel 2	202

Referenzbeispiel 3

1) Herstellung der einen Katalysatorschicht (Oberflächenschichtseite)

[0135] Pt und Pd (2:1) als aktive Metalle wurden mit Aluminiumoxid (Al₂O₃) als Washcoat-Material und Zeolith als Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel vermischt und es wurde eine Aufschlämmung der „einen Katalysatorschicht“ hergestellt. Die Menge an vorhandenem Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel betrug 30 g pro Liter Träger und die Konzentration an aktivem Metall betrug 1,7 Gew.-%. Das Katalysatorgewicht pro Liter Träger betrug 105 g (aktives Metall 1,785 g).

2) Herstellung der weiteren Katalysatorschicht (Trägerseite)

[0136] Pt und Pd (2:1) als aktive Metalle wurden mit Aluminiumoxid (Al₂O₃) als Washcoat-Material und Zeolith als Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel vermischt und es wurde eine Aufschlämmung der „weiteren Katalysatorschicht“ hergestellt. Die Menge an

vorhandenem Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel betrug 12 g pro Liter Träger und die Konzentration an aktivem Metall betrug 0,4 Gew.-%. Das Katalysatorgewicht pro Liter Träger wurde auf 50 g eingestellt (aktives Metall 0,2 g).

3) Beschichten des Trägersubstrats

[0137] Referenzbeispiel 3 wurde wie bei Referenzbeispiel 1 erhalten.

Bewertungstest 2

[0138] Der Endkatalysator wurde 20 Stunden in einem Ofen bei 800 °C wärmebehandelt und anschließend in ein Abgasrohr eines 4-Reihen-Dieselmotors eingebaut. Unter Verwendung von herkömmlichem Dieselöl (JIS 2) wurde ein transients Aktivitätstest mit dem tatsächlichen Abgas durchgeführt und die Katalysatorleistungsfähigkeit bewertet.

Testergebnisse 2

[0139] Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben und lassen vermuten, dass die Katalysatoraktivität von Referenzbeispiel 3 höher war als in Referenzbeispiel 2.

Tabelle 2

	COT ₅₀ : °C
Referenzbeispiel 3	193
Referenzbeispiel 2	202

Beispiel 1

1) Herstellung der einen Katalysatorschicht (Oberflächenschichtseite)

[0140] Pt als ein aktives Metall wurde mit Aluminiumoxid (Al₂O₃) als Washcoat-Material und Zeolith als Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel vermischt und es wurde eine Aufschlämmung der „einen Katalysatorschicht“ hergestellt. Die Menge an vorhandenem Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel betrug 24 g pro Liter Träger und die Konzentration an aktivem Metall betrug 0,2 Gew.-%. Das Katalysatorgewicht pro Liter Träger betrug 90 g (aktives Metall 0,18 g).

2) Herstellung der weiteren Katalysatorschicht (Trägerseite)

[0141] Pt als ein aktives Metall wurde mit Aluminiumoxid (Al₂O₃) als Washcoat-Material und Zeolith als Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel vermischt und es wurde eine Aufschlämmung der „weiteren Katalysatorschicht“ hergestellt. Die Menge an vorhandenem Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel betrug 6 g pro Liter Träger und die Konzentration an

aktivem Metall betrug 2,2 Gew.-%. Das Katalysatorgewicht pro Liter Träger wurde auf 90 g eingestellt (aktives Metall 1,98 g).

3) Auftragen auf das Trägersubstrat

[0142] Beispiel 1 wurde unter Verwendung des gleichen Verfahrens, wie es in Referenzbeispiel 1 beschrieben wurde, erhalten.

Referenzbeispiel 4

1) Herstellung der einen Katalysatorschicht (Oberflächenschichtseite)

[0143] Pt als ein aktives Metall wurde mit Aluminiumoxid (Al_2O_3) als Washcoat-Material und Zeolith als Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel vermischt und es wurde eine Aufschlammung der „einen Katalysatorschicht“ hergestellt. Die Menge an vorhandenem Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel betrug 15 g pro Liter Träger und die Konzentration an aktivem Metall betrug 1,2 Gew.-%. Das Katalysatorgewicht pro Liter Träger betrug 90 g (aktives Metall 1,08 g).

2) Herstellen der weiteren Katalysatorschicht (Trägerseite)

[0144] Pt als ein aktives Metall wurde mit Aluminiumoxid (Al_2O_3) als Washcoat-Material und Zeolith als Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel vermischt und es wurde eine Aufschlammung der „weiteren Katalysatorschicht“ hergestellt. Die Menge an vorhandenem Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel betrug 15 g pro Liter Träger und die Konzentration an aktivem Metall betrug 1,2 Gew.-%. Das Katalysatorgewicht pro Liter Träger wurde auf 90 g eingestellt (aktives Metall 1,08 g).

3) Auftragen auf das Trägersubstrat

[0145] Referenzbeispiel 4 wurde wie bei Referenzbeispiel 1 erhalten.

Referenzbeispiel 5

1) Herstellung der einen Katalysatorschicht (Oberflächenschichtseite)

[0146] Pt als ein aktives Metall wurde mit Aluminiumoxid (Al_2O_3) als Washcoat-Material und Zeolith als Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel vermischt und es wurde eine Aufschlammung der „einen Katalysatorschicht“ hergestellt. Die Menge an vorhandenem Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel betrug 6 g pro Liter Träger und die Konzentration an aktivem Metall betrug 2,2 Gew.-%. Das Katalysatorgewicht pro Liter Träger betrug 90 g (aktives Metall 1,98 g).

2) Herstellen der weiteren Katalysatorschicht (Trägerseite)

[0147] Pt als ein aktives Metall wurde mit Aluminiumoxid (Al_2O_3) als Washcoat-Material und Zeolith als Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel vermischt und es wurde eine Aufschlammung der „weiteren Katalysatorschicht“ hergestellt. Die Menge an vorhandenem Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel betrug 24 g pro Liter Träger und die Konzentration an aktivem Metall betrug 0,2 Gew.-%. Das Katalysatorgewicht pro Liter Träger wurde auf 90 g eingestellt (aktives Metall 0,18 g).

3) Auftragen auf das Trägersubstrat

[0148] Referenzbeispiel 5 wurde wie bei Referenzbeispiel 1 erhalten.

Bewertungstest 3

[0149] Der Endkatalysator wurde 20 Stunden in einem Ofen bei 800 °C wärmebehandelt und anschließend in ein Abgasrohr eines 4-Reihen-Dieselmotors eingebaut. Unter Verwendung von im Handel erhältlichem Dieselöl (JIS 2) wurde ein transienter Aktivitätstest mit dem tatsächlichen Abgas durchgeführt und die Katalysatorleistungsfähigkeit wurde bewertet.

Testergebnisse 3

[0150] Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben und lassen vermuten, dass die Katalysatoraktivität in Beispiel 1 deutlich höher ist als in den Referenzbeispielen 4 und 5. Die Ergebnisse zeigten somit, dass in einem Vergleich bei einem gleichmäßigen Katalysatorgewicht in der einen Katalysatorschicht und der weiteren Katalysatorschicht die CO-Oxidationsaktivität aufgrund einer Katalysatorstruktur verbessert ist, wobei die Menge an vorhandenem Kohlenwasserstoffadsorptionsmittel in der einen Katalysatorschicht größer als die in der weiteren Katalysatorschicht vorhandene Konzentration war und die Konzentration an aktivem Metall, die in der einen Katalysatorschicht vorhanden war, niedriger als die Konzentration des oben genannten aktiven Metalls, die in der weiteren Katalysatorschicht vorhanden war, war.

Tabelle 3

	COT ₅₀ : °C
Beispiel 1	180
Referenzbeispiel 4	199
Referenzbeispiel 5	198

Beispiel 2

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

[0151] Im Handel erhältlicher Alumosilicat-CHA-Zeolith wurde zu einer wässrigen Lösung von Cu (NO₃)₂ unter Rühren zugegeben. Die Aufschlämmung wurde filtriert, anschließend gewaschen und getrocknet. Das Verfahren wurde wiederholt, um die gewünschte Metallbeladung zu erreichen. Das Endprodukt wurde calciniert. Nach dem Vermischen wurden Bindemittel und Rheologiemodifizierungsmittel zugegeben, um eine Washcoat-Zusammensetzung herzustellen.

[0152] Ein 400 cpsi Cordierit-Durchflusssubstratmonolith wurde mit einer wässrigen Aufschlämmung einer 3 Gew.-% Cu/CHA-Zeolithprobe unter Verwendung des in der WO 2009/047260 A2 der Anmelder-/Rechtsnachfolger offenbarten Verfahrens, 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 Teil 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 Überzügen. Der beschichtete Substratmonolith wurde in einem Ofen 5 Stunden an Luft bei 500 °C altern gelassen. 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.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

Herstellung eines Dieseloxydationskatalysators A

[0153] Platinnitrat und Palladiumnitrat wurden zu einer wässrigen Aufschlämmung von teilchenförmigem Siliciumdioxid-Aluminiumoxid zugegeben. Beta-Zeolith wurde zu der Aufschlämmung derart zugegeben, dass er in einer Masse von <30 % Feststoffgehalt als Zeolith enthalten war, um eine Washcoat-Aufschlämmung herzustellen. Die Washcoat-Aufschlämmung wurde unter Verwendung des in der WO 99/47260 A1 offenbarten Verfahrens zum dem 400 cpsi Durchflusssubstratmonolith zudosiert. Der zudosierte Teil wurde getrocknet und anschließend bei 500 °C calciniert. Das Pt:Pd-Gewichtsverhältnis

in der ersten Washcoat-Beschichtungsschicht betrug 2:1.

[0154] Eine zweite wässrige Washcoat-Aufschlämmung wurde gemäß obiger Beschreibung jedoch mit unterschiedlichen Mengen an Platinnitrat und Palladiumnitrat hergestellt. Diese zweite Washcoat-Beschichtungsaufschlämmung wurde zu der Oberseite der zuvor beschichteten ersten Schicht unter Verwendung des gleichen Verfahrens, wie es zur Applikation der ersten Washcoat-Beschichtung verwendet wurde, zudosiert. Die zweite Beschichtung wurde getrocknet und anschließend bei 500 °C calciniert. Das Pt:Pd-Gewichtsverhältnis in der zweiten Washcoat-Beschichtungsschicht betrug 1:1,6 und die Gesamt-PGM-Beladung in der ersten Washcoat-Beschichtung und der zweiten Washcoat-Beschichtung in Kombination betrug 1:1. Die Gesamt-Washcoat-Beschichtung der ersten und zweiten Washcoat-Beschichtung in Kombination betrug 3,0 g/Zoll³ und die Gesamtplatingruppenmetallbeladung in der ersten Washcoat-Beschichtung und der zweiten Washcoat-Beschichtung in Kombination betrug 120 g/ft³.

[0155] 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 wird als „frisch“, d.h. nicht gealtert bezeichnet.

Referenzbeispiel 6

Herstellung eines Dieseloxydationskatalysators B

[0156] Platinnitrat und Palladiumnitrat wurden zu einer wässrigen Aufschlämmung von teilchenförmigem stabilisiertem Aluminiumoxid zugegeben. Beta-Zeolith wurde zu der Aufschlämmung in einer derartigen Weise zugegeben, dass die Masse <30 % des Feststoffgehalts als Zeolith ausmachte. Die Washcoat-Aufschlämmung wurde unter Verwendung des gleichen Verfahrens wie in Beispiel 3 zu einem 400 cpsi Durchflusssubstratmonolith zudosiert. Der beschichtete Teil wurde getrocknet und anschließend bei 500 °C calciniert. Das Pt:Pd-Gewichtsverhältnis in der ersten Washcoat-Beschichtung betrug 2:1.

[0157] Eine zweite wässrige Washcoat-Aufschlämmung wurde durch Zugeben von Platinnitrat zu einer teilchenförmigen Aluminiumoxidaufschlämmung hergestellt. Beta-Zeolith wurde zu der Aufschlämmung in einer derartigen Weise zugegeben, dass die Aufschlämmung <30 Masse-% in Form von Zeolith bezogen auf den Feststoffgehalt umfasste. Diese Washcoat-Aufschlämmung wurde zu der Oberseite der zuvor aufgetragenen ersten Schicht unter Verwendung des gleichen Verfahrens wie vorher zudosiert. Die zweite Washcoat-Beschichtungsschicht wurde anschließend getrock-

net und der Teil bei 500 °C calciniert. Das Pt:Pd-Gewichtsverhältnis in der zweiten Washcoat-Beschichtung betrug 1:0 und die Gesamt-Washcoat-Beladung der ersten Washcoat-Beschichtung und der zweiten Washcoat-Beschichtung in Kombination betrug 3,0 g/Zoll³ mit einem Großteil der Washcoat-Beladung in der unteren Schicht. Die gesamte Platingruppenmetallbeladung der ersten und zweiten Washcoat-Beschichtung in Kombination betrug 85 g/ft³. Das Pt-Pd-Gewichtsverhältnis sowohl der ersten Washcoat-Beschichtung als auch der zweiten Washcoat-Beschichtung in Kombination betrug 4:1.

[0158] 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.

Beispiel 4

Herstellung eines Dieseloxydationskatalysators C

[0159] Platinnitrat wurde zu einer wässrigen Aufschlämmung von Aluminiumoxid zugegeben. Beta-Zeolith wurde zu der Aufschlämmung in einer derartigen Weise zugegeben, dass sie <30 Masse-% des Feststoffgehalts in Form von Zeolith umfasste. Die Washcoat-Aufschlämmung wurde zu dem 400 cpsi Durchflusssubstratmonolith unter Verwendung des gleichen Verfahrens wie in Beispiel 2 zudosiert. Der zudosierte Teil wurde getrocknet und anschließend bei 500 °C calciniert. Diese erste Beschichtungsschicht wies ein Pt:Pd-Gewichtsverhältnis von 1:0 auf.

[0160] Eine zweite wässrige Washcoat-Aufschlämmung wurde durch Zugabe von Platinnitrat und Palladiumnitrat zu einer Aufschlämmung von teilchenförmigem Aluminiumoxid hergestellt. Beta-Zeolith wurde zu der Aufschlämmung in einer derartigen Weise zugegeben, dass sie <30 Masse-% des Feststoffgehalts in Form von Zeolith umfasste. Diese zweite Washcoat-Aufschlämmung wurde zu der Oberseite der zuvor aufgetragenen ersten Schicht zudosiert. Die zweite Washcoat-Beschichtung wurde getrocknet und bei 500 °C calciniert. Die zweite Washcoat-Schicht wies ein Pt:Pd-Verhältnis von 2:1 auf. Das Pt-Pd-Gewichtsverhältnis sowohl der ersten Washcoat-Beschichtung als auch der zweiten Washcoat-Beschichtung in Kombination betrug 4:1 und die Gesamtplatingruppenmetallbeladung beider Schichten in Kombination betrug 85 g/ft³. Die Gesamt-Washcoat-Beladung sowohl der ersten als auch der zweiten Schicht in Kombination betrug 3,0 g/Zoll³, wobei ein Großteil der Washcoat-Beladung in der zweiten Washcoat-Beschichtung vorhanden war.

[0161] 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.

Beispiel 5

Systemtests

[0162] Die Tests wurden mit einem in **Fig. 1** veranschaulichten Laborreaktor für einen ersten synthetischen Katalysatoraktivitätstest (SCAT) durchgeführt, bei dem ein gealterter Kern eines beschichteten Cu/CHA-Zeolith-SCR-Katalysators von Beispiel 1 in einer Leitung stromab eines Kerns entweder des Dieseloxydationskatalysators (DOC) B (gemäß Referenzbeispiel 6) oder C (gemäß Beispiel 4) angeordnet wurde. Ein synthetisches Gasgemisch wurde durch die Leitung mit einer Rate von 6 Liter pro Minute geführt. Ein Ofen wurde verwendet, um die DOC-Proben bei einer Steady-state-Temperatur bei einer Katalysatorauslasstemperatur von 900 °C 2 Stunden zu erwärmen (oder zu „altern“). Der SCR-Katalysator wurde stromab der DOC-Probe angeordnet und während des Alterungsverfahrens durch Einstellen der Länge des Rohrs zwischen dem Ofenauslass und dem SCR-Einlass bei einer Katalysatortemperatur von 300 °C gehalten, obwohl ein wassergekühlter Wärmeaustauschermantel, falls notwendig, auch verwendet werden konnte. Die Temperaturen wurden unter Verwendung von geeigneten positionierten Thermoelementen (T₁ und T₂) bestimmt. Das während der Alterung verwendete Gasgemisch war 40 % Luft, 50 % N₂, 10 % H₂O.

[0163] Nach der DOC-Alterung wurden die SCR-Katalysatoren aus dem ersten SCAT-Reaktor entfernt und in einen zweiten SCAT-Reaktor inseriert, um speziell die NH₃-SCR-Aktivität der gealterten Proben zu untersuchen. Die SCR-Katalysatoren wurden anschließend bezüglich SCR-Aktivität bei 500 °C unter Verwendung eines synthetischen Gasgemisches (O₂ = 10 %; H₂O = 5 %; CO₂ = 7,5 %; CO = 330 ppm; NH₃ = 400 ppm; NO = 500 ppm; NO₂ = 0 ppm; N₂ = zum Rest, d.h. es wurde ein alpha-Wert von 0,8 verwendet (Verhältnis von NH₃:NO_x), so dass die maximal mögliche NO_x-Umwandlung, die verfügbar ist, 80 % betrug) getestet und die erhaltene NO_x-Umwandlung wurde gegen die Temperatur in dem beigefügten Balkendiagramm in **Fig. 2** aufgetragen. Diese Auftragung misst im Wesentlichen die Konkurrenz zwischen Reaktion (9) und Reaktion (5) und somit, wie sehr Reaktion (9) die NO_x-Umwandlung durch Verbrauch des für die SCR-Reaktion erforderlichen, verfügbaren NH₃ (Reaktion (5)) beeinflusst.

[0164] Aus den in **Fig. 2** dargestellten Ergebnissen ist ersichtlich, dass der DOC C (gemäß Beispiel 4) einen höheren Anteil einer NO_x-Umwandlungsaktivi-

tät beibehält als der DOC B (gemäß Referenzbeispiel 6). Die Erfinder interpretieren dieses Ergebnis in einer Weise, dass es angibt, dass unter den für diesen Test verwendeten Bedingungen Pt aus der äußeren Schicht des DOC B bereitwilliger verflüchtigt wird, die ein Pt:Pd-Gewichtsverhältnis von 1:0 aufweist, als in der umgekehrten Anordnung des DOC C, worin die äußere Schicht ein Pt:Pd-Gewichtsverhältnis von 2:1 aufweist, auch wenn das kombinierte Gesamt-Pt:Pd-Gewichtsverhältnis von beiden Schichten in beiden Fällen gleich war, d.h. 4:1.

Beispiel 6

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

[0165] Im Handel erhältlicher Beta-Zeolith wurde zu einer wässrigen Lösung von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ unter Rühren zugegeben. Nach Vermischen wurden Bindemittel und Rheologiemodifizierungsmittel zugegeben, um eine Washcoat-Zusammensetzung auszubilden.

[0166] Ein 400 cpsi Cordierit-Durchflusssubstratmonolith wurde mit einer wässrigen Aufschlämmung der 5 Gew.-% Fe/Beta-Zeolith-Probe unter Verwendung des in der WO 99/47260 A1 der Anmelder/Rechtsnachfolger offenbarten Verfahrens gemäß Beschreibung in Beispiel 2 oben beschichtet. Dieses beschichtete Produkt (beschichtet von lediglich einem Ende her) wird getrocknet und anschließend calciniert und dieses Verfahren von dem 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) und einer Länge von 3 Zoll (7,62 cm) wurde aus dem Endartikel ausgeschnitten.

Referenzbeispiel 7

Herstellung eines lediglich Pt umfassenden katalysierten Wandstromfilters

[0167] Eine Washcoat-Zusammensetzung, die ein Gemisch von Aluminiumoxidteilchen, die auf eine relativ hohe Teilchengröße verteilt waren, Platinnitrat, Bindemittel und Rheologiemodifizierungsmittel in entionisiertem Wasser umfasst, wurde hergestellt. Ein Aluminiumtitanat-Wandstromfilter wurde mit der Katalysatorzusammensetzung bei einer Washcoat-Beladung von 0,2 g/Zoll³ auf eine finale Gesamt-Pt-Beladung von 5 g/ft³ unter Verwendung des Verfahrens und der Vorrichtung, die in der WO 2011/080525 A1 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 Wash-

coat, 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 anderen Ende aufzutragen, worauf sich ein Trocknen und Calcinieren anschloss.

[0168] 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.

Beispiel 7

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

[0169] Ein beschichtetes Filter wurde unter Verwendung des gleichen Verfahrens wie bei Referenzbeispiel 7 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 Washcoat-Beladung in den Einlass- und Auslasskanälen wurde in einer derartigen Weise durchgeführt, dass sowohl auf den Einlassoberflächen als auch auf den Auslassoberflächen eine Beladung von 5 g/ft³ Pt und 5 g/ft³ Pd erreicht wurde, d.h. eine Gesamt-PGM-Beladung von 10 g/ft³.

[0170] Ein Kern mit einem Durchmesser von 1 Zoll (2,54 cm) und einer Länge von 3 Zoll 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

[0171] Ein beschichtetes Filter wurde unter Verwendung des gleichen Verfahrens wie bei Referenzbeispiel 7 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 Washcoat-Beladung in den Einlass- und Auslasskanälen wurde in einer derartigen Weise durchgeführt, dass sowohl auf den Einlassoberflächen als auch auf den Auslassoberflächen eine Beladung von 5 g/ft³ Pt und 1 g/ft³ Pd erreicht wurde, d.h. eine Gesamt-PGM-Beladung von 6 g/ft³.

[0172] Ein Kern mit einem Durchmesser von 1 Zoll (2,54 cm) und einer Länge von 3 Zoll wurde aus dem Endartikel ausgeschnitten. Der erhaltene Teil kann als „frisch“, d.h. nicht gealtert beschrieben werden.

Beispiel 9

Systemtests

[0173] 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 2 in einer Leitung stromab eines Kerns entweder des katalysierten Wandstromfilters von Referenzbeispiel 7 oder von Beispiel 7 oder 8 angeordnet wurde. Ein synthetisches Gasgemisch wurde durch die Leitung bei einem Katalysatorstromvolumen von 30000 h⁻¹ geführt. Ein Ofen wurde verwendet, um die katalysierte Wandstromfilterprobe bei einer Steady-state-Temperatur bei einer Filtereinlasstemperatur von 900 °C 60 Minuten zu erwärmen (zu „altern“), während eine Einlass-SCR-Katalysatortemperatur von 300 °C verwendet wurde. Ein Luft (Wärmeaustauscher)- oder Wasserkühlmechanismus wurde verwendet, um den Temperaturabfall zwischen dem Filter und dem SCR-Katalysator zu bewirken. Das Gasgemisch während des Alterns war 10 % O₂, 6 % H₂O, 6 % CO₂, 100 ppm CO, 400 ppm NO, 100 ppm HC als C1, zum Rest N₂.

[0174] Nach dem Altern wurden die gealterten SCR-Katalysatoren aus dem ersten SCAT-Reaktor entfernt und in einen zweiten SCAT-Reaktor eingefügt, um speziell die NH₃-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 (O₂ = 14 %; H₂O = 7 %; CO₂ = 5 %; NH₃ = 250 ppm; NO = 250 ppm; NO₂ = 0 ppm; N₂ = zum

Rest) getestet und die erhaltene NO_x-Umwandlung wurde bei jedem Temperaturdatenpunkt in **Fig. 2** gegen die Temperatur aufgetragen. Diese Auftragung misst im Wesentlichen die Konkurrenz zwischen Reaktion (9) und Reaktion (5) und somit, wie stark Reaktion (9) die NO_x-Umwandlung durch Verbrauch des für die SCR-Reaktion (Reaktion (5)) erforderlichen, verfügbaren NH₃ beeinflusst.

[0175] Die Ergebnisse sind graphisch in **Fig. 3** aufgetragen. Bezüglich **Fig. 3** ist ersichtlich, dass der gealterte Fe/Beta-Zeolith-SCR-Katalysator hinter dem katalysierten Rußfilter mit einem Pt:Pd-Gewichtsverhältnis von 1:0 (d.h. Referenzbeispiel 7) die Gesamt-NO_x-Umwandlungsaktivität im Vergleich mit der frischen Probe signifikant verringerte. Das katalysierte Rußfilter von Beispiel 8, das ein Pt:Pd-Gewichtsverhältnis von 5:1 aufweist, weist eine bessere NO_x-Umwandlungsaktivität im Vergleich zu Referenzbeispiel 7 auf. Beispiel 7, das ein Pt:Pd-Gewichtsverhältnis von 1:1 aufweist, besitzt jedoch eine deutlich ähnliche Leistungsfähigkeit zu der des nicht gealterten SCR-Katalysators. Es ist im Wesentlichen kein Aktivitätsverlust zwischen dem frischen Fe/Beta-Katalysator und einem Fe/Beta-Katalysator, der eine Stunde bei 300 °C gealtert wurde, ohne jeglichen stromauf vorhandenen Katalysator ersichtlich (Ergebnisse nicht angegeben).

Beispiel 10

Weitere Pt:Pd-Gewichtsverhältnis-Studien

[0176] Zwei weitere Dieseloxydationskatalysatoren wurden wie folgt hergestellt:

Dieseloxydationskatalysator D

[0177] Ein einschichtiger DOC wurde wie folgt hergestellt: Platinnitrat und Palladiumnitrat wurden zu einer Aufschlämmung von Siliciumdioxid-Aluminiumoxid zugegeben. Beta-Zeolith wurde zu der Aufschlämmung in einer derartigen Weise zugegeben, dass die Aufschlämmung <30 Masse-% des Feststoffgehalts in Form von Zeolith umfasste. Die Washcoat-Aufschlämmung wurde unter Verwendung des Verfahrens von Beispiel 3 zu dem 400 cpsi Durchflusssubstrat zudosiert. Der zudosierte Teil wurde getrocknet und anschließend bei 500 °C calciniert. Die Gesamtplatingruppenmetallbeladung in dem Washcoat-Überzug betrug 60 g/ft³ und das Gesamt-Pt:Pd-Gewichtsverhältnis betrug 4:1.

[0178] 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.

Dieseloxidationskatalysator E

[0179] 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 Washcoat-Aufschlammung wurde unter Verwendung des gleichen Verfahrens, wie es für DOC D 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/ft³ 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.

[0180] Beide Katalysatoren wurden nach den in Beispiel 5 dargestellten Protokollen getestet. Die Ergebnisse sind in **Fig. 4** unter Bezug auf eine Kontrolle dargestellt (gealterter SCR-Katalysator, der nicht des Weiteren stromab entweder von DOC D oder DOC E gealtert wurde).

Schlussfolgerungen

[0181] Insgesamt zeigen die Ergebnisse von Beispiel 9, die in **Fig. 3** angegeben sind, in Verbindung mit den Beispielen 7 und 8 und Referenzbeispiel 7, 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.

[0182] Ferner zeigen die Ergebnisse der Beispiele 5 und 10, die in **Fig. 4** dargestellt sind, in Verbindung mit den Dieseloxidationskatalysatoren D und E, dass für einen 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 auf 4:1 erhöht wurde, verringerte sich die SCR-Aktivität jedoch signifikant auf 48 %.

[0183] 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 ≤2:1 in der zweiten Washcoat-Beschichtungsschicht weniger wahrscheinlich, dass das Pt in dem DOC sich verflüchtigt und zu einem stromab gelegenen SCR-Katalysator wandert.

[0184] 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, wobei das System umfasst:

(i) einen ersten katalysierten Substratmonolith, der einen Oxidationskatalysator auf einem Durchflusssubstratmonolith umfasst, zur Verwendung bei der Behandlung von Abgas, das aus einem mager verbrennenden Verbrennungsmotor emittiert wird, wobei der katalysierte Durchflusssubstratmonolith 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, wobei der katalysierte Substratmonolith eine erste Washcoat-Beschichtung mit einer Länge L, die sich über im Wesentlichen die gesamte Länge der Kanäle in dem Substratmonolith erstreckt, und eine zweite Washcoat-Beschichtung umfasst, wobei die zweite Washcoat-Beschichtung in einer Schicht oberhalb der ersten Washcoat-Beschichtung über einen gewissen Anteil der Länge L angeordnet ist, und wobei die zweite Washcoat-Beschichtung in einer Zone einer im Wesentlichen gleichmäßigen Länge an einem stromabseitigen Ende des Substratmonoliths angeordnet ist, wobei die Zone an einem stromabseitigen Ende durch das Auslassende des Substratmonoliths selbst und an einem stromaufseitigen Ende durch einen Punkt, der weniger als die gesamte Länge der ersten Washcoat-Beschichtung beträgt, definiert ist, wobei die erste Washcoat-Beschichtung eine Katalysatorzusammensetzung umfasst, die Platin (Pt) und mindestens ein Trägermaterial für das Platin (Pt) umfasst, wobei die zweite Washcoat-Beschichtung eine Katalysatorzusammensetzung umfasst, die sowohl Platin (Pt) als auch Palladium (Pd) und mindestens ein Trägermaterial für das Platin (Pt) und das Palladium (Pd) umfasst, und wobei das Gewichtsverhältnis von Platin (Pt) zu Palladium (Pd) in der zweiten Washcoat-Beschichtung <2 ist und wobei das Gewichtsverhältnis von Platin (Pt) zu Palladium (Pd) sowohl der ersten Washcoat-Beschichtung als auch der zweiten Washcoat-Beschichtung in Kombination ≥ 2:1 und ≤ 10:1 ist;

(ii) einen zweiten katalysierten Substratmonolith, der einen selektiven katalytischen Reduktions (SCR)-Katalysator umfasst, wobei der zweite katalysierte Substratmonolith stromab des ersten katalysierten Substratmonoliths angeordnet ist; und
 (iii) einen Injektor zum Injizieren eines stickstoffhaltigen Reduktionsmittels in Abgas zwischen dem ersten katalysierten Substratmonolith und dem zweiten katalysierten Substratmonolith.

2. Abgassystem nach Anspruch 1, wobei das Gewichtsverhältnis von Platin (Pt) zu Palladium (Pd) in der zweiten Washcoat-Beschichtung in dem ersten katalysierten Substratmonolith $\leq 1:1$ ist.

3. Abgassystem nach Anspruch 1 oder 2, wobei die zweite Washcoat-Beschichtung sowohl Platin (Pt) als auch Palladium (Pd) umfasst und wobei die erste Washcoat-Beschichtung sowohl Platin (Pt) als auch Palladium (Pd) in einem höheren Pt:Pd-Gewichtsverhältnis als in der zweiten Washcoat-Beschichtung in dem ersten katalysierten Substratmonolith umfasst.

4. Abgassystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Gewichtsverhältnis von Platin (Pt) zu Palladium (Pd) sowohl der ersten Washcoat-Beschichtung als auch der zweiten Washcoat-Beschichtung in Kombination in dem ersten katalysierten Substratmonolith $\leq 8:1$ ist.

5. Abgassystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die erste Washcoat-Beschichtung in dem ersten katalysierten Substratmonolith 25 bis 75 Gew.-% der gesamten Platingruppenmetalle, die in der ersten Washcoat-Beschichtung und der zweiten Washcoat-Beschichtung in Kombination vorhanden sind, umfasst.

6. Abgassystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das mindestens eine Trägermaterial der ersten Washcoat-Beschichtung oder der zweiten Washcoat-Beschichtung in dem ersten katalysierten Substratmonolith ein Metalloxid, 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 besteht, oder ein Molekularsieb oder ein Gemisch von beliebigen zwei oder mehr hiervon umfasst.

7. Abgassystem nach Anspruch 6, wobei mindestens eine der ersten Washcoat-Beschichtung und der zweiten Washcoat-Beschichtung in dem ersten katalysierten Substratmonolith ein Molekularsieb in einer Menge von ≤ 30 Gew.-% der individuellen Washcoat-Beschichtungsschicht umfasst.

8. Abgassystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Washcoat-Beladung in jeder der ersten Washcoat-Beschichtung und der zweiten Washcoat-Beschichtung in dem ersten katalysierten Substratmonolith individuell aus einem Bereich von 6,1 bis 213,6 g/L (0,1 bis 3,5 g/Zoll³) ausgewählt ist.

9. Abgassystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Oxidationskatalysator ein Dieseloxidationskatalysator oder ein NO_x-Adsorberkatalysator ist.

10. Abgassystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der selektive katalytische Reduktions (SCR)-Katalysator V₂O₅/WO₃/TiO₂ oder ein Molekularsieb, das mit einem beliebigen von Ce, Fe und Cu ionenausgetauscht ist, umfasst.

11. Abgassystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das einen dritten katalysierten Substratmonolith umfasst, wobei der dritte katalysierte Substratmonolith ein Filtersubstratmonolith mit Einlassoberflächen und Auslassoberflächen ist und wobei die Einlassoberflächen von den Auslassoberflächen durch eine poröse Struktur getrennt sind, wobei der dritte katalysierte Substratmonolith einen Oxidationskatalysator umfasst und zwischen dem ersten katalysierten Substratmonolith und dem zweiten katalysierten Substratmonolith angeordnet ist.

12. Abgassystem nach einem der Ansprüche 1 bis 10, das einen dritten Substratmonolith umfasst, wobei der dritte Substratmonolith ein Filtersubstratmonolith mit Einlassoberflächen und Auslassoberflächen ist, wobei die Einlassoberflächen von den Auslassoberflächen durch eine poröse Struktur getrennt sind, wobei der dritte Substratmonolith stromab des zweiten katalysierten Substratmonoliths angeordnet ist.

13. Abgassystem nach Anspruch 12, wobei der dritte Substratmonolith einen Oxidationskatalysator umfasst.

14. Abgassystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der zweite katalysierte Substratmonolith ein Filtersubstratmonolith ist.

15. Abgassystem nach einem der Ansprüche 11 bis 14, wobei der Filtersubstratmonolith ein Wandstromfilter ist.

16. Verfahren zum Verringern oder Verhindern eines Vergiftens eines selektiven katalytischen Reduktions (SCR)-Katalysators in einem Abgassystem eines mager verbrennenden Verbrennungsmotors gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche mit Platin, wobei der zweite katalysierte Substratmonolith den selektiven katalytischen Reduktions

(SCR)-Katalysator umfasst, wobei das Platin sich aus der ersten Washcoat-Beschichtung, die auf dem ersten Substratmonolith stromauf des SCR-Katalysators angeordnet ist, verflüchtigen kann, wenn der Oxidationskatalysator, der das Platin (Pt) umfasst, relativ extremen Bedingungen einschließlich relativ hohen Temperaturen ausgesetzt wird, wobei das Verfahren ein Einfangen von verflüchtigtem Platin (Pt) in der zweiten Washcoat-Beschichtung umfasst, die in einer Schicht oberhalb der ersten Washcoat-Beschichtung angeordnet ist.

Es folgen 5 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

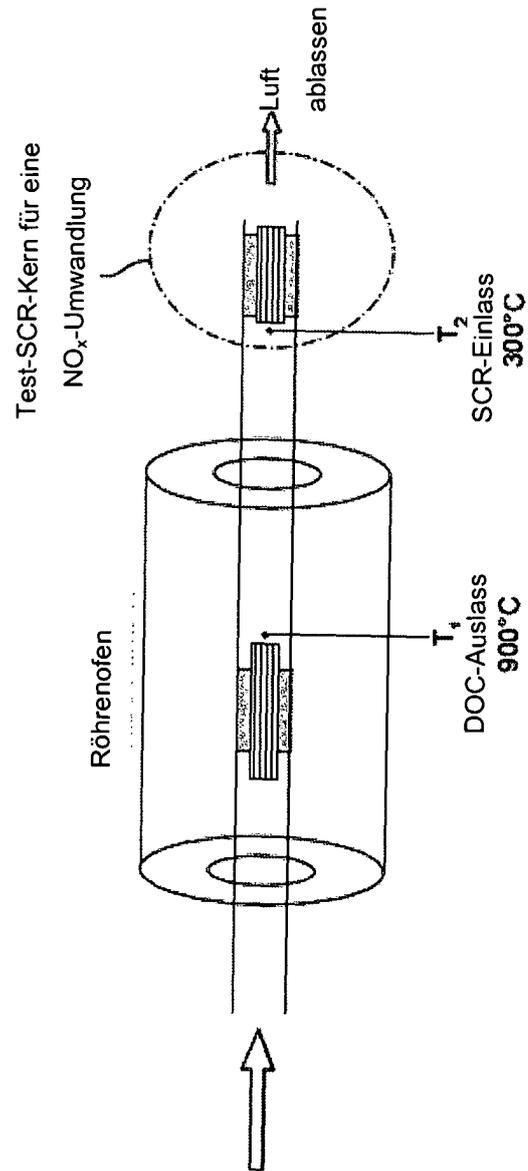


FIG. 1

DOC-Proben, gealtert während 2 h bei 900 °C,
mit einer stromab gelegenen SCR-
Probe bei 300 °C

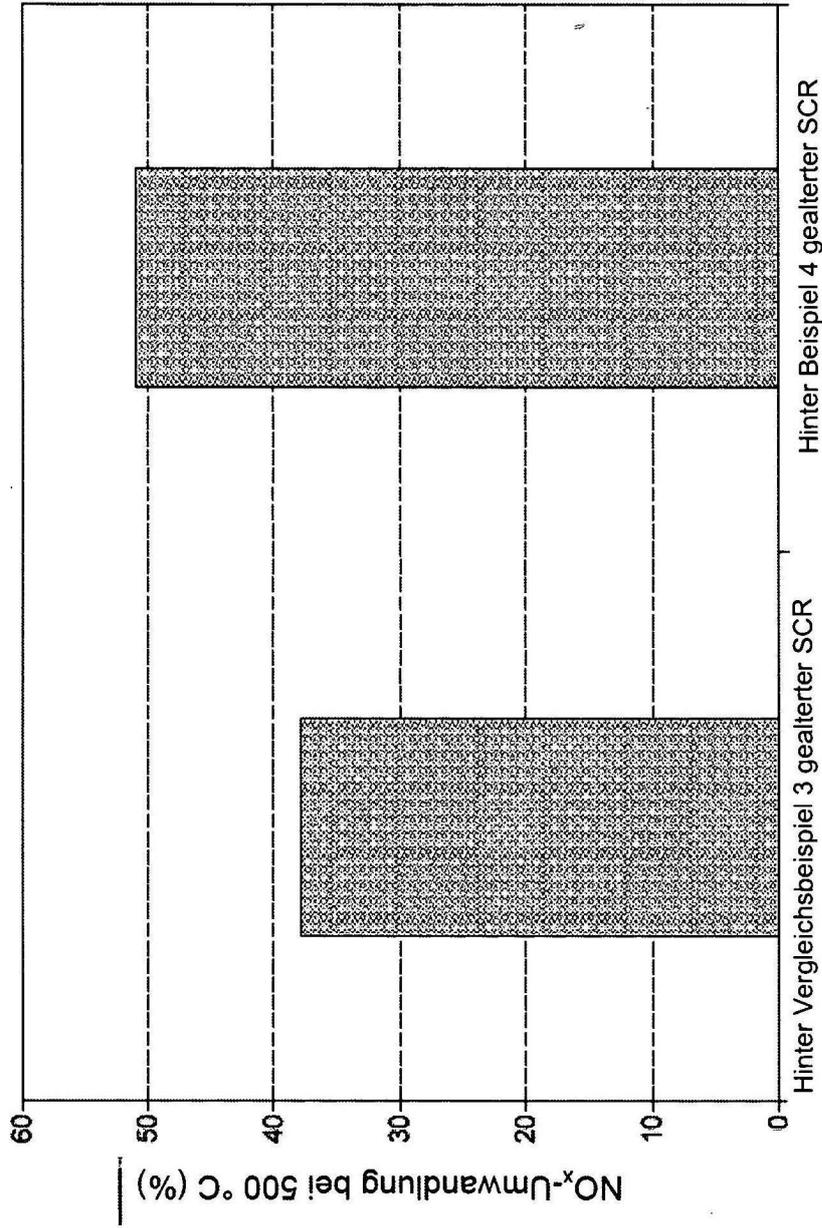


FIG. 2

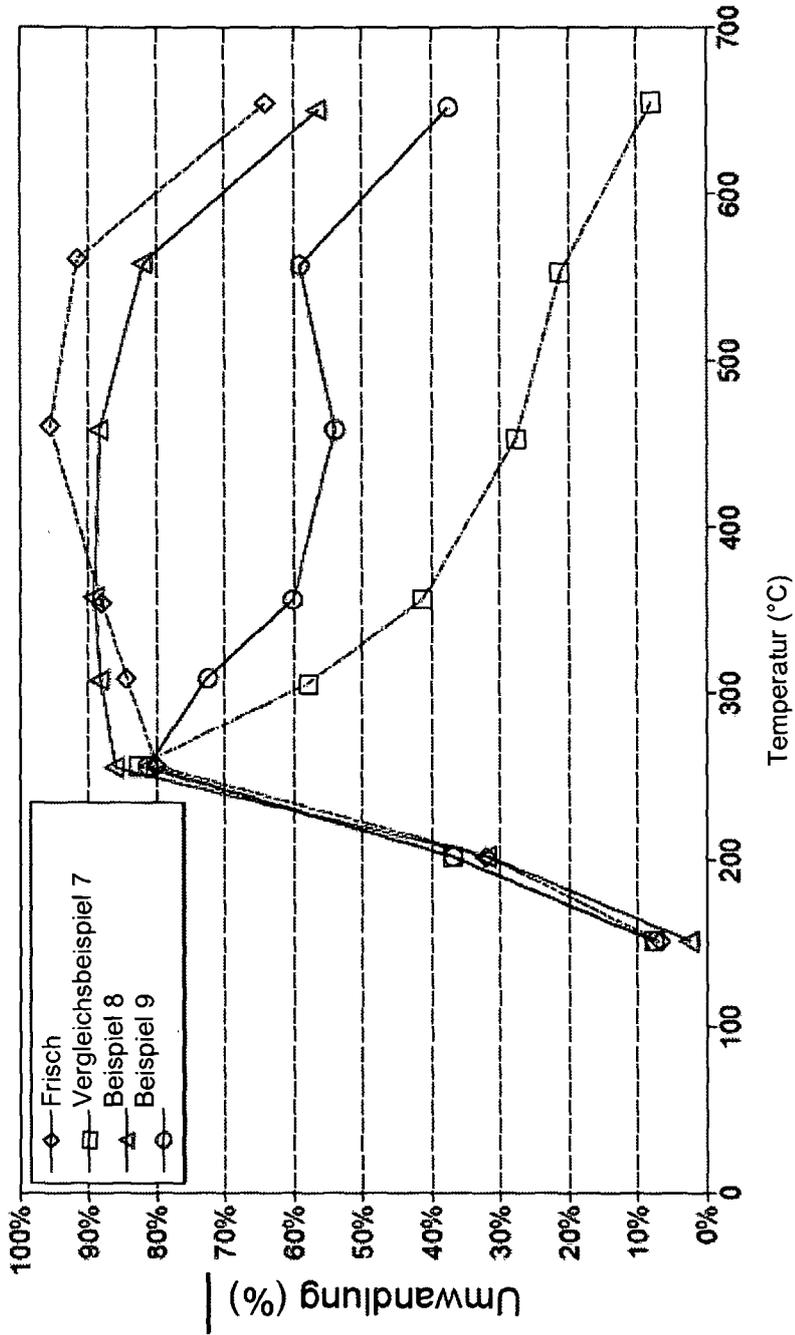


FIG. 3

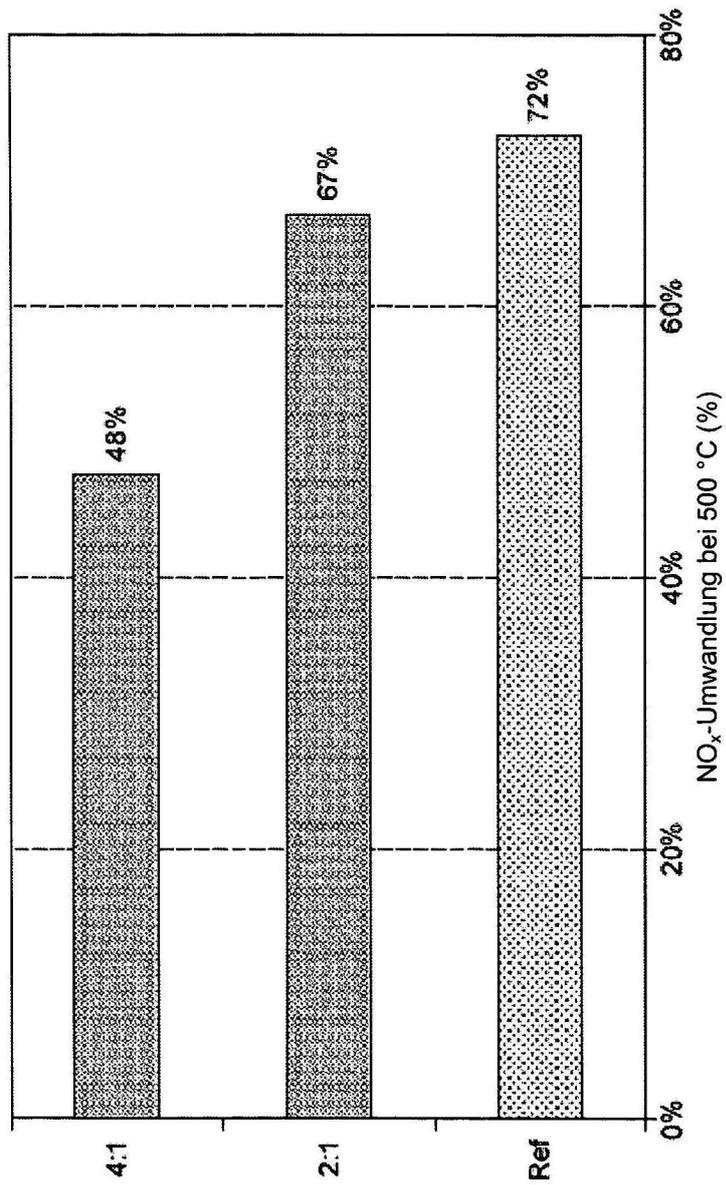


FIG. 4

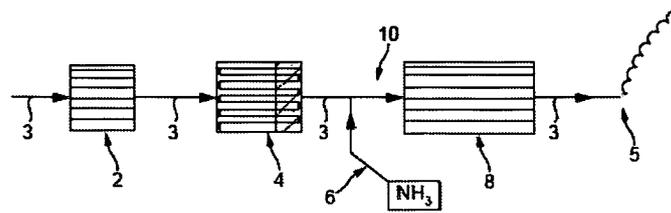


FIG. 5

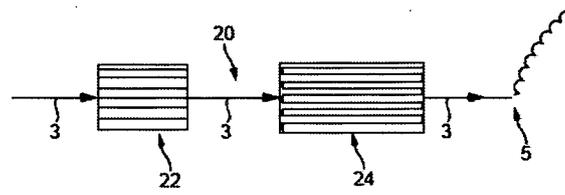


FIG. 6

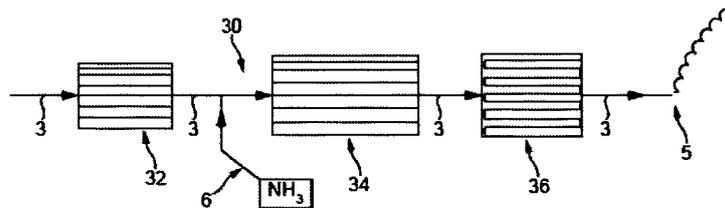


FIG. 7