



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 10 2005 033 635 A1 2007.01.25

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2005 033 635.3

(22) Anmeldetag: 19.07.2005

(43) Offenlegungstag: 25.01.2007

(51) Int Cl.⁸: **B01D 39/20** (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

F01N 3/021 (2006.01)

(71) Anmelder:

Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart, DE

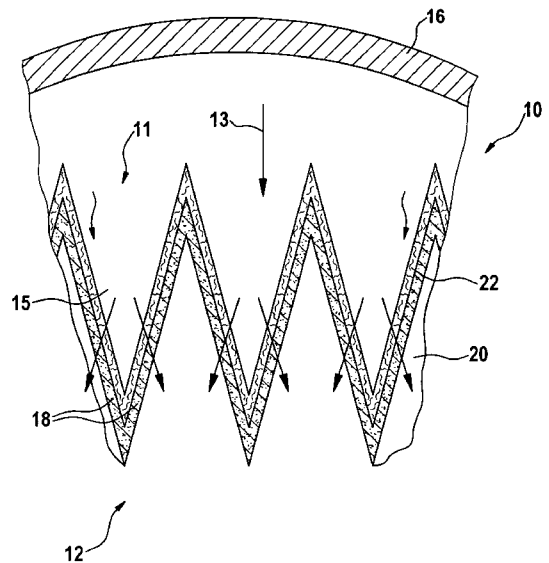
(72) Erfinder:

Kraft, Wolfgang, 70499 Stuttgart, DE; Friese,
Karl-Hermann, 71229 Leonberg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Vorrichtung zur Reinigung von Gasgemischen und Verfahren zu deren Herstellung**

(57) Zusammenfassung: Es wird eine Vorrichtung zur Reinigung von Gasgemischen, die Partikel enthalten, insbesondere von rußhaltigen Abgasen von Verbrennungsmotoren beschrieben, wobei die Vorrichtung als Filter (10) ausgeführt ist, der eine dem zu reinigenden Gasgemisch ausgesetzte, poröse Oberfläche (18) aus einem sintermetallhaltigen Filterbasismaterial aufweist. Das sintermetallhaltige Filterbasismaterial weist eine katalytisch aktive Materialkomponente auf.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Reinigung von Gasgemischen, die Partikel enthalten, insbesondere von rußhaltigen Abgasen von Verbrennungsmotoren, sowie ein Verfahren und ein Materialpulver zu deren Herstellung und deren Verwendung nach dem Oberbegriff der unabhängigen Ansprüche.

Stand der Technik

[0002] Die Reinigung von Abgasen, die insbesondere kohlenstoffhaltige Partikel enthalten, gewinnt zunehmend an Bedeutung. Zur Reinigung derartiger Gasgemische werden üblicherweise keramische Filtersysteme eingesetzt. Die Herausforderung zur Optimierung derartiger Systeme liegt primär nicht in der Filtration selber – viele Partikelfilter ermöglichen eine Abscheidung von mehr als 99 Prozent – sondern in dem dauerhaften und effizienten Einsatz des Filters ohne Verstopfung und ohne eine damit verbundene übermäßige Erhöhung des Durchflusswiderstandes über das gesamte Filtersystem.

[0003] Neuere Filtersysteme weisen an Stelle eines porösen keramischen Grundkörpers ein Filterelement auf Sintermetallbasis auf. Dies hat den Vorzug, dass die Filtersysteme ein wesentlich homogeneres Filtrationsverhalten zeigen als herkömmliche Systeme und weitgehend wartungsfrei eingesetzt werden können. Die poröse Struktur des Metallkörper wird dabei im allgemeinen durch Sinterstahl oder Sintermetall auf der Basis von Metallpulvern, Metallfasern und/oder Metallschäumen erzeugt, wobei eingelagerte metallische Stützkörper, wie bspw.

[0004] Drahtgewebe, Streckmetall oder Lochmetall für die mechanische Stabilität sorgen. Derartige poröse Metallkörper sind bspw. den Dokumenten DE 38 18 281, DE 39 08 581, DE 41 10 285, US-A-5,679,441 und JP-A-8 089 728 zu entnehmen.

[0005] In einigen Fällen ist es jedoch problematisch, allein durch das Sintern von losen Sintermetallpulvern bspw. in einer hitzefesten Form zu stabilen Filterelementen zu kommen. In diesen Fällen wird ein organisches Bindemittel verwendet, um die Kontur des Grünlings zu stabilisieren. Die Verwendung eines solchen Bindemittels hat jedoch den Nachteil, dass bei der Sinterung des Filterkörpers Reste des Bindemittels im Material verbleiben und zu einer unerwünschten Aufkohlung des metallischen Materials führen können.

Aufgabenstellung

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Vorrichtung zur Reinigung von partikelhaltigen Gasgemischen bereitzustellen, die aus einem sintermetallhaltigen Material ausgeführt ist und eine hohe

Lebensdauer aufweist.

Vorteile der Erfindung

[0007] Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird in vorteilhafter Weise durch die erfindungsgemäße Vorrichtung, das erfindungsgemäße Verfahren bzw. das erfindungsgemäße Metallpulver mit den kennzeichnenden Merkmalen der unabhängigen Ansprüche gelöst. Dazu weist die Vorrichtung, die als Filter ausgeführt ist, eine dem zu reinigenden Gasgemisch ausgesetzte, poröse Oberfläche aus einem sintermetallhaltigen Filterbasismaterial auf, wobei das sintermetallhaltige Filterbasismaterial eine katalytisch aktive Materialkomponente umfasst.

[0008] Die katalytisch aktive Komponente als Bestandteil des Filterbasismaterials führt dazu, dass bei der Herstellung des Filters, in deren Rahmen ein Sintern eines Ausgangsmaterials vorgesehen ist, der im Ausgangsmaterial ggf. enthaltene organische Binder vollständig aus dem entstehenden Filterbasismaterial ausgetrieben wird. Bei unvollständiger Entfernung des organischen Binders bestünde sonst die Gefahr einer unerwünschten Aufkohlung der metallischen Anteile des Filterbasismaterials.

[0009] Durch die in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen der in den unabhängigen Ansprüchen angegebenen Vorrichtung bzw. des Verfahrens möglich.

[0010] So ist von Vorteil, wenn die katalytisch aktive Materialkomponente in Form von Nanoteilchen im Filterbasismaterial enthalten ist, da auf diese Weise die katalytisch aktive Materialkomponente gleichzeitig das Fließverhalten des ihr zugemischten Sintermetallpulvers günstig beeinflusst und somit auf den Zusatz anderer das Fließverhalten beeinflussender Additive verzichtet werden kann.

[0011] Weiterhin ist von Vorteil, wenn die katalytisch aktive Materialkomponente in Form von Partikeln im Filterbasismaterial enthalten ist, die eine BET-Oberfläche von mehr als 70 m²/g aufweisen. Da die katalytische Aktivität eines Materials unter anderem ein Funktion seiner effektiven Oberfläche ist, kann so auch bei Zusatz geringer Mengen des katalytisch aktiven Materials ein effektiver Austrieb des organischen Binders während des Herstellungsprozesses erreicht werden.

[0012] Als katalytisch aktives Material haben sich insbesondere Substanzen bewährt, die ein ausreichendes Vermögen zur reversiblen Sauerstoffspeicherung zeigen. Dies ist beispielsweise bei Oxiden des Cers und/oder Zirkoniums der Fall.

[0013] Von Vorteil ist weiterhin, wenn während der Herstellung des Filters eine Wärmebehandlung einer

Ausgangsmischung erfolgt, die ein Sintermetallpulver und das katalytisch aktive Material enthält, wobei zunächst das Sintermetallpulver mit dem pulverförmigen katalytischen Material vermischt wird und die Mischung mit einem organischen Binder vermengt wird. Da das Sintermetallpulver und das katalytisch aktive Material in trockenem Zustand miteinander vermischt werden, kann das katalytisch aktive Material zusätzlich als Fließmittel fungieren und erleichtert die Dosierung der Mischung aus Sintermetall und katalytisch aktivem Material.

[0014] Die erfindungsgemäße Vorrichtung eignet sich in vorteilhafter Weise zur Verwendung als Dieselpartikelfilter.

Ausführungsbeispiel

Zeichnung

[0015] Ein Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist in der Zeichnung dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Fig. 1 zeigt schematisch eine Vorrichtung in Form eines Filters gemäß einem Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung.

Ausführungsbeispiel

[0016] Der prinzipielle Aufbau einer erfindungsgemäßen Vorrichtung wird im folgenden beschrieben. Die Vorrichtung zur Reinigung von Gasgemischen ist vorzugsweise als Filter ausgeführt, wie er schematisch in Fig. 1 dargestellt ist. Der Filter ist in ein System integriert, in dem ein mit vorzugsweise brennbaren Partikeln beaufschlagtes Gasgemisch geführt wird. Dies kann bspw. die Abgasleitung eines Dieselmotors sein. Alternativ besteht die Möglichkeit, den Filter in einem Bypass des abgasführenden Systems anzuordnen.

[0017] Der in Fig. 1 abgebildete Filter **10** ist vorzugsweise als Sintermetall- oder sintermetallhaltiger Filter ausgeführt und weist eine dem zu reinigenden Gasgemisch zugewandte erste Seite **11** sowie eine dem gereinigten Gasgemisch zugewandte zweite Seite **12** auf. Das mit Partikeln, insbesondere mit Ruß beladene Gasgemisch **13** wird dem Filter **10** auf dessen erster Seite **11** zugeführt. Der Filter **10** umfasst ein Gehäuse **16**, in das die eigentliche Filterstruktur integriert ist. Die Filterstruktur umfasst Taschen **15**, die an ihrem der ersten Seite **11** zugewandten Ende für den Zutritt des mit Partikeln beladenen Gasgemischs geöffnet sind und an ihrem der zweiten Seite **12** zugewandten Ende verschlossen sind. Die Taschen **15** sind an ihren Längsseiten vorzugsweise durch Wandungen **18** begrenzt, die porös ausgeführt sind, sodass sie den Durchtritt des Gasgemischs unter Zurückhaltung der im Gasgemisch enthaltenen Partikel gestatten.

[0018] Das die Wandungen **18** durchdringende Gasgemisch gelangt in zweite Taschen **20**, die an ihrem der ersten Seite **11** zugewandten Ende verschlossen sind und an ihrem der zweiten Seite **12** zugewandten Ende geöffnet sind, sodass das von Partikeln befreite Gasgemisch entweichen kann. Zur Vergrößerung der filteraktiven Oberfläche der Wandungen **18** können diese zumindest teilweise, vorzugsweise vollflächig mit einer Oberflächenbeschichtung **22** beispielsweise aus keramischen Fasern versehen sein.

[0019] Die Wandungen **18** sind aus einem Filterbasismaterial ausgeführt, das aus einem Sintermetall besteht oder dieses enthält. Während des Herstellungsprozesses wird das Filterbasismaterial erzeugt, indem eine Ausgangsmischung, die das Sintermetall, einen organischen Binder und ein katalytisch aktives Material enthält, einer Formgebung zu einem Grünkörper unterzogen wird. Der Grünkörper wird danach einer Wärmebehandlung zur Ausbildung der Wandungen **18** zugeführt, bei der sich der organische Binder zersetzt und die freigesetzten Gase zur Ausbildung von Poren in den entstehenden Wandungen **18** führen. Als unerwünschter Nebeneffekt kann es jedoch zu einer Aufkohlung des metallischen Materials der Wandungen **18** kommen. Dies wird effektiv durch Zusatz eines katalytisch aktiven Materials verhindert, das den Abbrand des organischen Binders während der Wärmebehandlung katalysiert.

[0020] Die Wirkung des katalytisch aktiven Materials im Filterbasismaterial beruht insbesondere darauf, dass während der Wärmebehandlung der organische Binder in niedermolekulare Substanzen zersetzt wird bzw. eine zumindest partielle Oxidation des organischen Binders bewirkt wird. Dabei sind als katalytisch aktives Material insbesondere Substanzen geeignet, die reversibel Sauerstoff zu binden oder abzugeben vermögen bzw. die eine hohe Dichte an oberflächlichen Redoxzentren aufweisen. Dies sind beispielsweise Oxide des Cers oder Zirkoniums sowie Mischoxide derselben, wie beispielsweise $Ce_xZr_{1-x}O_2$ mit $0.15 < x < 1$, insbesondere $0.4 < x < 1$. Dabei weist das Filterbasismaterial der Wandungen **18** beispielsweise 0.1 bis 5 Gew.%, insbesondere 0.1 bis 2 Gew.% des katalytisch aktiven Materials auf.

[0021] Die dem Herstellungsverfahren zugrunde liegende Ausgangsmischung wird bereit gestellt, indem beispielsweise zunächst eine Mischung eines Sintermetallpulvers mit einem geeigneten katalytisch aktiven Material hergestellt wird. Die Mischungsbestandteile werden vorzugsweise intensiv miteinander vermischt, beispielsweise in einem Taumelmischer. Danach erfolgt der Zusatz eines organischen Binders wie beispielsweise Wachs, Polyvinylacetat oder Polyvinylalkohol. Der Binder kann als Pulver, Granulat, Lösung oder als Emulsion zugegeben werden. Als Lösungs- oder Emulgiermittel kommen Wasser oder

organische, flüssige Medien wie Terpeneol, Alkohole u. a. in Betracht. Der Binder wird vorzugsweise mit einem Anteil von 0.5 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.%, insbesondere 1 bis 2 Gew.% der Ausgangsmischung zugesetzt.

[0022] Da das Sintermetallpulver und das katalytisch aktive Material in trockenem Zustand miteinander vermischt werden, kann das katalytisch aktive Material zusätzlich als Fließmittel fungieren und erleichtert die Dosierung der Mischung aus Sintermetall und katalytisch aktivem Material. Alternativ kann das katalytisch aktive Material jedoch auch in Form einer Suspension in einem organischen oder wässrigen Lösungsmittel zugesetzt werden. Eine weitere Alternative besteht darin, das Sintermetallpulver, das katalytisch aktive Material und den organischen Binder zunächst zusammenzufügen und die Mischung dann einem intensiven Durchmischungsprozess zu unterziehen.

[0023] Anstatt der Zugabe des katalytisch aktiven Materials kann auch die Zugabe von Vorläuferverbindungen desselben (Precursorverbindungen) beispielsweise in Form von Hydroxiden der Elemente Cer, Zirkonium etc. erfolgen. Die Precursorverbindungen reagieren während der Wärmebehandlung dann unter Bildung des katalytisch aktiven Materials.

[0024] Das katalytisch aktive Material wird vorzugsweise in Form von Nanoteilchen eingesetzt, da auf diese Weise die katalytisch aktive Materialkomponente gleichzeitig das Fließverhalten des zugemischten Sintermetallpulvers günstig beeinflusst und somit auf den Zusatz anderer das Fließverhalten beeinflussender Additive wie beispielsweise flammenhydrolytisch hergestelltem Siliciumdioxid verzichtet werden kann. Weiterhin wird das katalytisch aktive Material beispielsweise in Form von Partikeln eingesetzt, die eine BET-Oberfläche von mehr als 70 m²/g, vorzugsweise 80 bis 180 m²/g, insbesondere 90 bis 120 m²/g aufweisen. Auf diese Weise ist eine ausreichende katalytische Aktivität des katalytisch aktiven Materials gewährleistet.

[0025] Die erzeugte Ausgangsmischung wird anschließend vorzugsweise auf einen hochtemperaturstabilen Metallträger aufgebracht, der als Stützkörper dient und beispielsweise als Drahtgewebe, Streckmetall oder Lochblech ausgeführt ist.

[0026] Abschließend erfolgt eine Wärmebehandlung des mit der Ausgangsmischung belegten Stützkörpers. Die Wärmebehandlung erfolgt vorzugsweise in zwei Phasen, wobei in einer ersten Phase ein Ausbrand des organischen Binders vorzugsweise bei Temperaturen von bis zu 650°C erfolgt und in einer zweiten Phase ein Sinterprozess bei Temperaturen von bis zu 1150 bis 1250°C. Der Binderausbrand erfolgt in einer reduzierenden Ofenatmosphäre bei-

spielsweise in Gegenwart von Wasserstoff, in einer inerten Ofenatmosphäre beispielsweise unter Argon oder in einer oxidierenden Atmosphäre wie beispielsweise einer Mischung von Sauerstoff mit Argon. Weiterhin ist es möglich, der Ofenatmosphäre Wasserdampf hinzuzufügen, um den Binderausbrand zu unterstützen.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Reinigung von Gasgemischen, die Partikel enthalten, insbesondere von rußhaltigen Abgasen von Verbrennungsmotoren, wobei die Vorrichtung als Filter (**10**) ausgeführt ist, der eine dem zu reinigenden Gasgemisch ausgesetzte, poröse Oberfläche (**18**) aus einem sintermetallhaltigen Filterbasismaterial aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, dass das sintermetallhaltige Filterbasismaterial eine katalytisch aktive Materialkomponente enthält.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Materialkomponente in Form von Nanoteilchen im Filterbasismaterial enthalten ist.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Materialkomponente in Form von Partikeln im Filterbasismaterial enthalten ist, die eine BET-Oberfläche von mehr als 70 m²/g aufweisen.

4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Materialkomponente ein Oxid des Cers und/oder Zirkoniums enthält.

5. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Filterbasismaterial keine Verbindungen des Siliciums enthält.

6. Verfahren zur Herstellung einer Vorrichtung zur Reinigung von Gasgemischen, die Partikel enthalten, insbesondere einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Vorrichtung als Filter (**10**) ausgeführt ist, der eine dem zu reinigenden Gasgemisch ausgesetzte poröse Oberfläche (**18**) aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass der Filter (**10**) aus einem Filterbasismaterial ausgeführt wird, welches durch Wärmebehandlung einer Ausgangsmischung erhalten wird, die ein Sintermetallpulver und ein katalytisch aktives Material enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst das Sintermetallpulver mit dem pulverförmigen katalytischen Material vermischt wird und die Mischung dann mit einem organischen Binder versetzt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekenn-

zeichnet, dass zunächst das pulverförmige katalytische Material mit einem Lösungsmittel und/oder einem Binder versetzt wird und nachfolgend mit dem Sintermetallpulver vermischt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass ein Precursormaterial des katalytischen Materials der Ausgangsmischung zugesetzt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmebehandlung eine Behandlung bei einer Temperatur von bis zu 650°C zum Austrieb des organischen Binders und einen nachfolgenden Sinterprozess bei Temperaturen von 1000 bis 1350°C umfasst.

11. Materialpulver, geeignet zur Herstellung einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 7 bis 10 enthaltend ein Sintermetallpulver und ein katalytisch aktives Material.

12. Materialpulver nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das katalytisch aktive Material ein Oxid des Cers und/oder des Zirkoniums ist.

13. Verwendung einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Dieselpartikelfilter.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

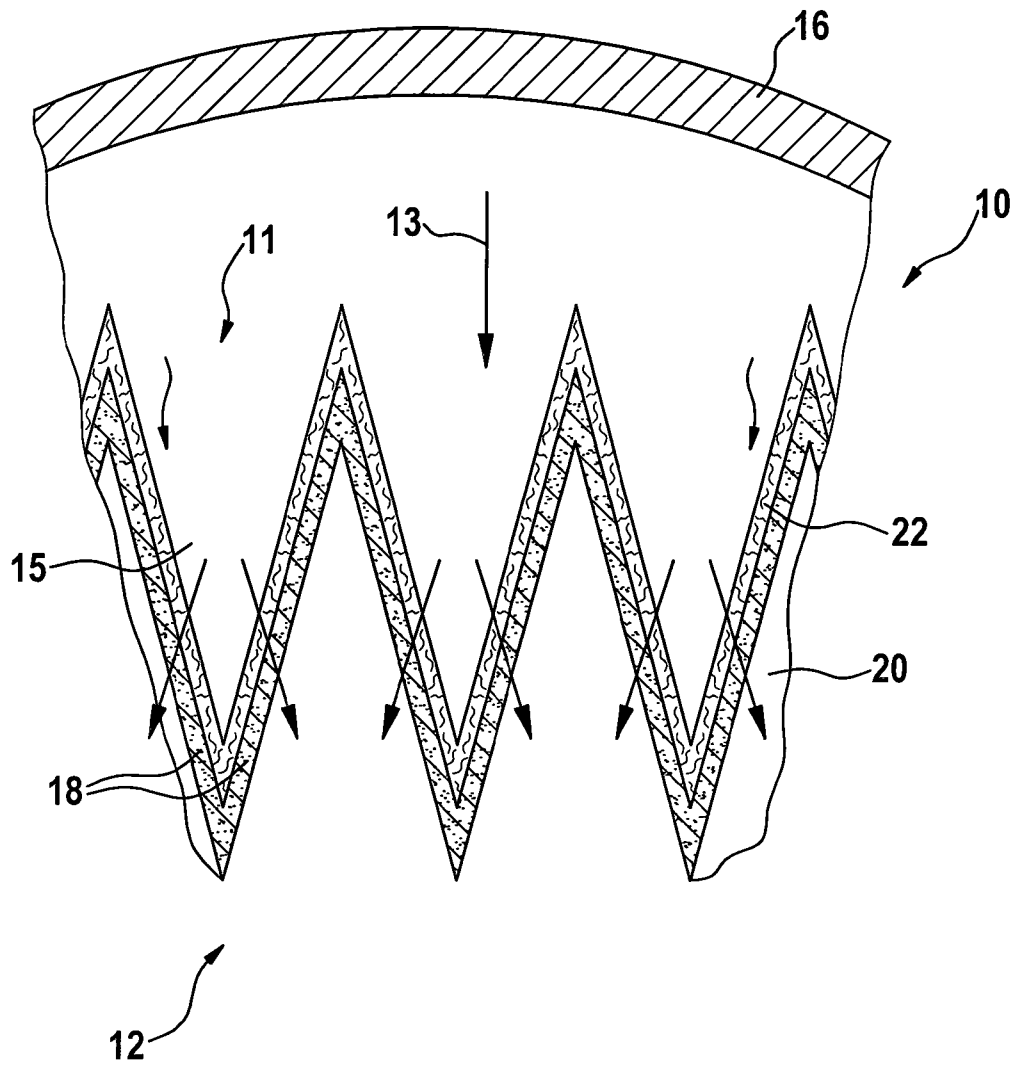


Fig. 1