



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0092413  
(43) 공개일자 2013년08월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*F01N 3/20* (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)  
*F01N 3/28* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7030044
- (22) 출원일자(국제) 2011년04월19일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2012년11월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2011/032978
- (87) 국제공개번호 WO 2011/133503  
국제공개일자 2011년10월27일
- (30) 우선권주장  
13/087,497 2011년04월15일 미국(US)  
(뒷면에 계속)
- (71) 출원인  
바스프 코포레이션  
미국 뉴저지주 07932 플로르햄 파크 캠퍼스 드라  
이브 100
- 바스프 에스이  
독일 데-67056 루드비히afen
- (72) 발명자  
아르놀트, 미르코  
독일 30173 하노버 안 더 티센리데 45
- 시문트, 스테판  
독일 데-30982 파텐센 담토르펠트 14  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
위혜숙, 장수길

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 가솔린 미립자 필터를 갖는 가솔린 엔진 배출물 처리 시스템

### (57) 요 약

탄화수소, 질소 산화물 및 일산화탄소와 같은 기체상 배출물을 감소시키는 것에 추가로 미립자를 포집하기 위해 가솔린 엔진에서 함께 사용하기에 적절한 배기 시스템 및 성분이 제공된다. 미립자 필터에 위치한 삼원 전환(TWC) 측매를 포함하는 배기 처리 시스템이 제공된다. 1 내지 4 g/ft 범위의 워시코트 부하량을 갖는 코팅된 미립자 필터는, 유로 6과 같이 점점 더 엄격해지는 규제를 충족하기 위한 TWC 측매 활성 및 미립자 포집 기능을 제공함과 동시에, 배압에 대해 최소의 영향을 미친다. 충분히 높은 수준의 산소 저장 성분(OSC)이 필터 상에 및/ 또는 내에 전달된다. 필터는 비코팅 다공도와 실질적으로 동일한 코팅된 다공도를 가질 수 있다. TWC 측매 물질은 첫 번째 입자 세트가 7.5  $\mu\text{m}$  이하의 첫 번째 d90 입자 크기를 갖고 두 번째 입자 세트가 7.5  $\mu\text{m}$  초과의 두 번째 d90 입자 크기를 갖는 입자 크기 분포를 포함할 수 있다. 이것의 제조 및 사용 방법이 또한 제공된다.

(72) 발명자

시아니, 아릴리오

독일 30163 하노버 지텐 스트라세 9

바세르만, 크누트

미국 08540 뉴저지주 프린스턴 세이어 드라이브 58

(30) 우선권주장

61/325,478 2010년04월19일 미국(US)

61/386,997 2010년09월27일 미국(US)

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

비코팅 다공도를 갖는 미립자 필터 상에 또는 내부에 코팅된 삼원 전환(TWC) 촉매 물질을 포함하는 촉매 미립자 필터(catalyzed particulate filter)를 포함하고,

여기서 촉매 미립자 필터는 미립자 필터의 비코팅 다공도와 실질적으로 동일한 코팅 다공도를 갖는 것인

탄화수소, 일산화탄소, 질소 산화물 및 미립자를 포함하는 배기물 스트림의 처리를 위한 가솔린 직접 주입 엔진 하류의 배출물 처리 시스템.

### 청구항 2

제1항에 있어서, TWC 촉매 물질이 최대 가용 수명 열화(full useful life aging) 후에 적어도 100 mg/L의 산소를 저장하는 것인 배출물 처리 시스템.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 비코팅 다공도 및 코팅 다공도가 서로 7% 차이 이내에 있는 것인 배출물 처리 시스템.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 비코팅 다공도 및 코팅 다공도가 55 내지 70%의 범위인 배출물 처리 시스템.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, TWC 촉매 물질을 1.0 내지 4.0 g/in<sup>3</sup> (61 내지 244 g/L) 범위의 양으로 포함하는 배출물 처리 시스템.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 첫 번째 평균 세공 크기가 5 내지 30  $\mu\text{m}$ 의 범위이고, 두 번째 평균 세공 크기가 30 내지 300  $\mu\text{m}$ 의 범위인 배출물 처리 시스템.

### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, TWC 촉매 물질이, 입자의 첫 번째 세트가 7.5  $\mu\text{m}$  이하의 첫 번째  $d_{90}$  입자 크기를 갖고 입자의 두 번째 세트가 7.5  $\mu\text{m}$  초과의 두 번째  $d_{90}$  입자 크기를 갖도록 하는 입자 크기 분포를 포함하는 것인 배출물 처리 시스템.

### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, TWC 촉매 물질이 입자의 두 번째 세트를 10 내지 50 중량% 범위의 양으로 포함하는 것인 배출물 처리 시스템.

### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, TWC 촉매 물질이 단일 워시코트 조성물로부터 형성되고, 첫 번째 단일 워시코트 층이 입구 측에서 미립자 필터의 축 길이의 100%를 따라 존재하고, 두 번째 단일 워시코트 층이 출구 측에서 미립자 필터의 축 길이의 100%를 따라 존재하는 것인 배출물 처리 시스템.

### 청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, TWC 촉매 물질이 단일 워시코트 조성물로부터 형성되고, 첫 번째 단일 워시코트 층이 입구 측에서 상류 말단으로부터 미립자 필터의 축 길이의 50 내지 75%를 따라 존재하고, 두 번째 단일 워시코트 층이 출구 측에서 하류 말단으로부터 미립자 필터의 축 길이의 50 내지 75%를 따라 존재하는 것인 배출물 처리 시스템.

는 것인 배출물 처리 시스템.

#### 청구항 11

미립자 필터 상에 또는 내부에 1.0 내지 4.0 g/in<sup>3</sup> (122 내지 244 g/L) 범위의 양으로 코팅된 삼원 전환 (TWC) 촉매 물질을 포함하고;

여기서 TWC 촉매 물질은 최대 가용 수명 열화 후에 적어도 100 mg/L의 산소를 저장하고 1.0 내지 4.0 g/in<sup>3</sup> (122 g/L 내지 244 g/L) 범위의 양으로 산소 저장 성분을 포함하며;

미립자 필터는 세공의 첫번째 세트가 30 μm 이하의 첫 번째 평균 세공 크기를 갖고 세공의 두번째 세트가 30 μm 초과의 두 번째 평균 세공 크기를 갖도록 하는 세공 크기 분포를 포함하고;

TWC 촉매 물질은 입자의 첫 번째 세트가 7.5 μm 이하의 첫 번째 d<sub>90</sub> 입자 크기를 갖고 입자의 두 번째 세트가 7.5 μm 초과의 두 번째 d<sub>90</sub> 입자 크기를 갖도록 하는 입자 크기 분포를 포함하는 것인

탄화수소, 일산화탄소, 질소 산화물 및 미립자를 포함하는 배기물 스트림의 처리를 위한 가솔린 직접 주입 엔진 하류의 배출물 처리 시스템에 위치하는 촉매 미립자 필터.

#### 청구항 12

킬로미터 당  $6 \times 10^{11}$  이하의 미립자 배출물 수를 제공하기에 효과적인 양으로 미립자 필터 상에 또는 내부에 코팅된 삼원 전환(TWC) 촉매 물질을 포함하는 촉매 미립자 필터를 제공하고;

가솔린 직접 주입 엔진의 하류에 촉매 미립자 필터를 위치시키고;

가솔린 직접 주입 엔진으로부터의 배기 가스를 촉매 미립자 필터와 접촉시키는 것

을 포함하는, 탄화수소, 일산화탄소, 질소 산화물 및 미립자를 포함하는 배기 가스의 처리 방법.

#### 청구항 13

(없음)

#### 청구항 14

제12항에 있어서, 제11항의 촉매 미립자 필터를 제공하는 것을 포함하는 방법.

#### 청구항 15

미립자 필터를 제공하고;

삼원 전환(TWC) 촉매 물질을 제공하고;

TWC 촉매 물질을 미립자 필터 상에 또는 내부에 적어도 1.0 g/in<sup>3</sup> (61 g/L)의 양으로 코팅하여 촉매 미립자 필터를 형성하되, 촉매 미립자 필터가 미립자 필터의 비코팅 다공도와 실질적으로 동일한 코팅 다공도를 갖도록 촉매 미립자 필터를 형성하는 것

을 포함하는, 촉매 미립자 필터의 제조 방법.

## 명세서

### 기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 35 U.S.C. § 119(e) 하에서 U.S. 특허출원 일련번호 61/325,478 (2010년 4월 19일 출원) 및 61/386,997 (2011년 9월 27일 출원) (이들 각각은 그 전문이 본원에 참고문헌으로 포함된다)에 대하여 우선권을 주장한다.

[0003] 본 발명의 분야

[0004] 본 발명은 일반적으로 탄화수소, 일산화탄소 및 질소 산화물을 미립자와 함께 함유하는 가솔린 엔진의 기체상 스트림을 처리하기 위해 사용되는 촉매를 갖는 배출물 처리 시스템에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 미립자 필터, 예컨대 매연 필터 상에 및 내부에 코팅된 삼원 전환(TWC) 촉매 또는 산화 촉매에 관한 것이다.

## 배경기술

[0005] 가솔린 엔진을 위한 미립자 배출물은 곧 공개될 유로 6 (2014) 기준을 포함한 규제를 받고 있다. 특히, 작동 방식의 결과로 미세 미립자가 형성되어지는 특정한 가솔린 직접 주입(GDI) 엔진이 개발되었다. 가솔린 엔진을 위한 기준의 후처리 시스템은 제안된 미립자 물질 기준을 달성하기에 적절하지 않다. 디젤 희박 연소 엔진에 의해 생성된 미립자에 반대로, 가솔린 엔진, 예컨대 GDI 엔진에 의해 생성된 미립자는 더욱 미세하고 양이 더 적은 경향이 있다. 이것은 가솔린 엔진에 비하여 디젤 엔진의 상이한 연소 상태에 기인한다. 예를 들어, 가솔린 엔진은 디젤 엔진보다 더 높은 온도에서 가동된다. 또한, 디젤 엔진에 비해 가솔린 엔진의 배출물에서 탄화수소 성분도 상이하다.

[0006] 비연소 탄화수소, 일산화탄소 및 질소 산화물 오염물을 위한 배출물 기준이 계속 더 엄격해지고 있다. 이러한 기준을 충족하기 위하여, 삼원 전환(TWC) 촉매를 함유하는 촉매 전환장치가 내부 연소 엔진의 배기 가스 라인에 위치한다. 이러한 촉매는 비연소 탄화수소 및 일산화탄소의 배기 가스 스트림에서 산소에 의한 산화뿐만 아니라 질소 산화물의 질소로의 환원을 촉진한다.

[0007] 미립자 트랩 상에 또는 내부에 코팅된 TWC 촉매를 포함하는 촉매 미립자 트랩이 미국 특히 출원 공고 2009/0193796 (Wei)에 제공된다. TWC 촉매가 입구 측, 출구 측, 또는 필터의 양측 모두에 코팅될 수 있다.

[0008] 배암 및 부피 억제 배기 시스템은 추가의 처리 성분을 첨가하는 능력을 제한할 수 있다. 일부 GDI 배출물 시스템에서, 배출물 기준을 달성하기 위하여, 2개 이상의 TWC 촉매 복합체와 NO<sub>x</sub> 트랩 및 SCR 촉매가 요구된다. 이러한 시스템은 배기 관을 따라 추가의 벽돌 또는 여과통을 수용하는 것이 과제이다.

[0009] 그러나, 미립자 기준이 더욱 엄격해짐에 따라, 배기 관을 과도하게 채우고 배암을 증가시키지 않으면서, 미립자 포집 기능을 제공하는 것이 요구되고 있다. 또한, HC, NO<sub>x</sub> 및 CO 전환율이 계속 관심을 받는다. 특정한 필터 기술은 미립자 물질을 포집하기 위해 비교적 작은 세공 및/또는 작은 다공도를 갖지만, 이러한 필터는 일반적으로 HC, NO<sub>x</sub> 및 CO 전환율 요구를 충족하기 위해 충분한 촉매 부하량을 수용할 수 없다.

[0010] 미립자 물질 배출물을 충족하면서 제어된 HC, NO<sub>x</sub> 및 CO 전환율을 달성할 수 있도록, 배암을 과도하게 증가시키지 않으면서 효율적인 필터와 함께 충분한 TWC를 제공하는 촉매 필터를 제공하는 것이 계속 요구되고 있다.

## 발명의 내용

[0011] 발명의 개요

[0012] 탄화수소, 질소 산화물 및 일산화탄소와 같은 기체상 배출물을 처리하는 것에 추가로 미립자를 포집하기 위해 가솔린 엔진에서 사용하기에 적절한 배기 시스템 및 성분이 제공된다. 배암에 최소의 영향을 미치면서 전체 삼원 전환(TWC) 기능을 제공하는 가솔린 엔진을 위한 미립자 필터 (GPF 또는 PFG)를 제공하는데 관심이 쏠린다. 규제 및 자동차 제조업자 요구를 충족하기 위하여 두 번째 TWC 촉매와 함께 TWC 촉매 필터를 사용하는 것이 필요할 수도 있는 것으로 인식된다. 가솔린 엔진으로부터의 미립자 물질은 주로 콜드 스타트 동안에 발생된다. 이것은 디젤 엔진으로부터 미립자 물질이 발생되는 방식과 반대이고, 이것은 대략 일정한 속도로 엔진을 시종일관하게 작동시킨다.

[0013] 본 발명의 측면은 탄화수소, 일산화탄소, 질소 산화물 및 미립자를 포함한 배기물 스트림의 처리를 위해 가솔린 직접 주입 엔진의 하류에 있는 배출물 처리 시스템에서 미립자 필터 상에 및/또는 내부에 코팅된 삼원 전환(TWC) 촉매를 포함하는 배기 처리 시스템을 포함한다.

[0014] 첫 번째 측면은 비코팅 다공도와 실질적으로 동일한 코팅 다공도를 갖는 촉매 미립자 필터를 제공한다. 다시 말해서, 이러한 코팅된 필터의 결과로, 엔진의 성능에 해를 끼치지 않는 배암 또는 압력 강하가 일어난다. 해를 끼치지 않는 압력 강하는, 엔진이 코팅 또는 비코팅 상태로 있는 필터 기재의 존재 하에서 넓은 범위의 엔진 가동 방식으로 일반적으로 동일하게 (예, 연료 소모) 작동함을 의미한다. 하나 이상의 상세한 실시양태는, 비

코팅 다공도 및 코팅 다공도가 서로 7% (또는 6%, 또는 5%, 또는 4%, 또는 3%, 또는 2.5%, 또는 2%, 또는 심지어 1%) 차이 이내에 있는 것을 제공한다. 코팅 또는 비코팅 필터의 다공도를 필터에서 측정한다. 다공도를 측정하기 위한 하나의 방법은 필터의 구획을 나누고 각 구획의 다공도를 측정하고, 그 결과의 평균을 내는 것이다. 예를 들어, 필터를 전면/입구 부분 및 후면/출구 부분으로 구획을 나누고, 각 부분의 다공도를 취할 수 있고, 그 결과의 평균을 낼 수 있다.

[0015] 다른 측면은 적어도  $1.0 \text{ g/in}^3$  ( $61 \text{ g/L}$ )의 양으로 필터 상에 또는 필터에 존재하는 삼원 전환(TWC) 촉매 물질을 포함하는 촉매 미립자 필터를 제공한다. 상세한 실시양태는 양이 1.0 내지  $4.0 \text{ g/in}^3$  ( $61 \text{ g/L}$  내지  $244 \text{ g/L}$ ) 또는 1.5 내지  $4.0 \text{ g/in}^3$ , 또는 심지어 2.0 내지  $4.0 \text{ g/in}^3$  인 것을 제공한다. 다른 상세한 측면은, 탄화수소, 일산화탄소, 질소 산화물 및 미립자를 포함하는 배기물 스트림의 처리를 위하여, 가솔린 직접 주입 엔진의 하류에 있는 배출물 처리 시스템에 위치한 촉매 미립자 필터를 제공하며; 촉매 미립자 필터는 미립자 필터 상에 또는 내부에 코팅된 삼원 전환 (TWC) 촉매 물질을 1.0 내지  $4.0 \text{ g/in}^3$  ( $61 \text{ g/L}$  내지  $244 \text{ g/L}$ )의 범위로 포함하고; TWC 촉매 물질은 최대 가용 수명 열화 후에 적어도  $100 \text{ mg/L}$ 의 산소를 저장하고  $1.0 \text{ g/in}^3$  ( $61 \text{ g/L}$  내지  $244 \text{ g/L}$ )의 범위의 양으로 산소 저장 성분을 포함하며; 미립자 필터는 세공의 첫번째 세트가  $30 \mu\text{m}$  이하의 첫 번째 평균 세공 크기를 갖고 세공의 두번째 세트가  $30 \mu\text{m}$  초과의 두 번째 평균 세공 크기를 갖는 세공 크기 분포를 포함하고; TWC 촉매 물질은 입자의 첫 번째 세트가  $7.5 \mu\text{m}$  이하의 첫 번째 평균 입자 크기를 갖고 입자의 두 번째 세트가  $7.5 \mu\text{m}$  초과의 두 번째 평균 입자 크기를 갖는 입자 크기 분포를 포함한다.

[0016] 하나 이상의 실시양태에서, 비코팅 다공도 및 코팅 다공도는 55 내지 70%의 범위이다. 다른 실시양태에서, 미립자 필터는  $15 \mu\text{m}$  범위의 평균 세공 크기를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 코팅 및 비코팅 다공도는 60 내지 70%의 범위이고, 미립자 필터는  $18 \mu\text{m}$  범위의 평균 세공 크기를 갖는다. 특정한 실시양태는 촉매 미립자 필터, 즉 코팅된 필터가  $13 \mu\text{m}$  (또는 심지어  $16 \mu\text{m}$ ) 범위의 평균 세공 크기를 포함할 수 있음을 제공할 수 있다.

[0017] 미립자 필터는 세공의 첫 번째 세트가  $30 \mu\text{m}$  이하의 첫 번째 평균 세공 크기를 갖고 세공의 두 번째 세트가  $30 \mu\text{m}$  초과의 두 번째 평균 세공 크기를 갖도록 하는 세공 크기 분포를 포함할 수 있다. 첫 번째 평균 세공 크기는  $5 \mu\text{m}$  범위이고 두 번째 평균 세공 크기는  $30 \mu\text{m}$  범위일 수 있다. 첫 번째 평균 세공 크기는  $10 \mu\text{m}$  범위일 수 있고 두 번째 평균 세공 크기는  $30 \mu\text{m}$  범위일 수 있다.

[0018] TWC 촉매 물질은 입자의 첫 번째 세트가  $7.5 \mu\text{m}$  이하의 첫 번째  $d_{90}$  입자 크기를 갖고 입자의 두 번째 세트가  $7.5 \mu\text{m}$  초과의 두 번째  $d_{90}$  입자 크기를 갖는 입자 크기 분포를 포함할 수 있다. 첫 번째 평균 입자 크기가 1 내지  $7.5 \mu\text{m}$  (또는 1 내지  $6.5 \mu\text{m}$ , 또는 1 내지  $6.0 \mu\text{m}$ , 또는 1 내지  $5.5 \mu\text{m}$ , 또는 심지어 1 내지  $5.0 \mu\text{m}$ )의 범위일 수 있고, 두 번째 평균 입자 크기가  $7.6 \mu\text{m}$  (또는 10 내지  $100 \mu\text{m}$ , 또는 15 내지  $100 \mu\text{m}$ , 또는 20 내지  $100 \mu\text{m}$ , 또는 30 내지  $100 \mu\text{m}$ , 또는 심지어 50 내지  $100 \mu\text{m}$ )의 범위일 수 있다.  $d_{90}$  입자 크기란  $d_{90}$  이하의 크기를 갖는 입자의 90% 지점을 제공하는 입자 크기 분포 곡선 위의 지점을 가리킨다. 다시 말해서, 입자의 단지 10% 만이  $d_{90}$  초과의 입자 크기를 가질 것이다. TWC 촉매 물질은 10 중량% 이상, 예컨대 10 내지 50 중량% (또는 10 내지 40 중량% 또는 10 내지 30 중량% 또는 심지어 10 내지 20 중량%)의 양으로 입자의 두 번째 세트를 포함할 수 있다. 상세한 실시양태는 첫 번째  $d_{90}$  입자 크기가  $6.0 \mu\text{m}$  이하이고 두 번째  $d_{90}$  입자 크기가  $10.0 \mu\text{m}$  이상인 것을 제공한다.

[0019] 하나의 실시양태는 TWC 촉매 물질이 최대 가용 수명 열화 후에 산소의 적어도  $100 \text{ mg/L}$  (또는 심지어  $200 \text{ mg/L}$ )를 저장한다는 것을 제공한다. 상세한 실시양태는 산소 저장 성분이  $1.0 \text{ g/in}^3$  ( $61 \text{ g/L}$  내지  $244 \text{ g/L}$ )의 범위의 양으로 존재한다는 것을 제공한다.

[0020] TWC 촉매 물질은 백금 군 금속 및 산소 저장 성분을 포함하는 워시코드를 포함할 수 있다. 하나 이상의 실시양태는 워시코드가 단일 층으로 제공됨을 제공한다. 워시코드는 입자 필터의 입구 측, 출구 측 또는 양측 모두에 제공될 수 있다. 워시코드는 로듐, 팔라듐, 세리아 또는 세리아 복합체, 및 알루미나를 포함할 수 있다. 원하는 대로, 워시코드는 알루미나를 갖지 않을 수도 있고 (다시 말해서, 알루미나를 워시코드에 고의적으로 첨가하지 않지만, 미량으로 존재할 수도 있다), 단순히 예를 들어 로듐, 팔라듐 및 세리아 또는 세리아 복합체를 포함한다.

- [0021] 한 실시양태에서, 첫 번째 단일 워시코트 층이 미립자 필터의 축 길이의 100%를 따라 입구 측에 존재하고, 두 번째 단일 워시코트 층은 미립자 필터의 축 길이의 100%를 따라 출구 측에 존재한다. 다른 실시양태에서, 첫 번째 단일 워시코트 층이 상류 말단으로부터 미립자 필터의 축 길이의 50 내지 75%를 따라 입구 측에 존재하고, 두 번째 단일 워시코트 층이 하류 말단으로부터 미립자 필터의 축 길이의 50 내지 75%를 따라 출구 측에 존재한다. 또 다른 실시양태는, 첫 번째 단일 워시코트 층이 상류 말단으로부터 미립자 필터의 축 길이의 50% 까지를 따라 입구 측에 존재하고, 두 번째 단일 워시코트 층이 하류 말단으로부터 미립자 필터의 축 길이의 50% 까지를 따라 출구 측에 존재한다.
- [0022] 미립자 필터는 코디어라이트, 알루미나, 탄화규소, 알루미늄 티타네이트 또는 몰라이트를 포함할 수 있다.
- [0023] 추가의 실시양태는 양쪽 모두 백금 군 금속, 예컨대 팔라듐 성분을 포함하는 상류 구역 및 하류 구역을 갖는 촉매 필터를 포함하고, 여기에서 상류 구역이 하류 구역에 있는 백금 군 금속의 양보다 많은 양으로 백금 군 금속을 포함한다.
- [0024] 탄화수소, 일산화탄소, 질소 산화물 및 미립자를 포함하는 배기 가스를 처리하는 방법이 또한 제공된다. 방법은, 킬로미터 당  $6 \times 10^{11}$  이하의 미립자 방출 수를 제공하기에 효과적인 양으로 미립자 필터 상에 또는 내부에 코팅된 삼원 전환(TWC) 촉매 물질을 포함하는 촉매 미립자 필터를 제공하고, 가솔린 직접 주입 엔진의 하류에 촉매 미립자 필터를 위치시키고, 가솔린 직접 주입 엔진으로부터의 배기 가스를 촉매 미립자 필터와 접촉시키는 것을 포함한다.
- [0025] 방법은 촉매 미립자 필터, 관통형 기재 상의 TWC 촉매, 또는 이들의 조합에 의한 전체 TWC 기능을 제공하는 것을 더욱 포함할 수 있다.
- [0026] 상세한 실시양태는 미립자 배출 수가 킬로미터 당  $4.0 \times 10^{11}$  이하, 킬로미터 당  $3.0 \times 10^{11}$  이하, 또는 심지어 킬로미터 당  $2.0 \times 10^{11}$  이하임을 제공한다.
- [0027] 촉매 미립자 필터의 제조 방법이 또한 제공된다. 방법은 미립자 필터를 제공하고; 삼원 전환(TWC) 촉매 물질을 제공하고; TWC 촉매 물질을 적어도  $1.0 \text{ g/in}^3$  ( $61 \text{ g/L}$ )의 양으로 미립자 필터 상에 또는 내부에 코팅하여, 촉매 미립자 필터가 미립자 필터의 비코팅 다공도와 실질적으로 동일한 코팅 다공도를 갖도록 하는 촉매 미립자 필터를 형성하는 것을 포함한다.
- [0028] 다른 측면은 탄화수소, 일산화탄소, 질소 산화물 및 미립자를 포함하는 배기 가스의 처리 방법을 제공하고, 이 방법은 이전 실시양태의 어느 것의 배출물 처리 시스템을 가솔린 직접 주입 엔진의 하류에 위치시키고, 엔진으로부터의 배기 가스를 촉매 미립자 필터와 접촉시키는 것을 포함한다.
- [0029] <도면의 간단한 설명>
- [0030] 도 1은 상세한 실시양태에 따른 엔진 배출물 처리 시스템을 나타내는 개략도이고;
- [0031] 도 2는 실시양태에 따른 일체식 엔진 배출물 처리 시스템을 나타내는 개략도이고;
- [0032] 도 3은 벽 유동형 필터 기재의 투시도이고;
- [0033] 도 4는 벽 유동형 필터 기재의 구획의 단면도이고;
- [0034] 도 5는 다양한 다공도의 실시양태를 위한 엔진 속도의 함수로서 촉매 압력 강하의 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 상세한 설명
- [0036] 탄화수소, 질소 산화물 및 일산화탄소와 같은 기체상 배출물을 감소시키는 것에 추가로 미립자를 포집하기 위하여, 가솔린 엔진, 예컨대 가솔린 직접 주입(GDI) 엔진과 함께 사용하기 위해 적절한 배기 시스템 및 성분이 제공된다. 일반적인 용어에서, 특정한 GDI 엔진이 회박( $\lambda > 1$ ) 사용법을 사용할 수도 있긴 하지만 이러한 가솔린 엔진은 화학양론적 양 ( $\lambda = 1$ )으로 작동한다. 그러나, 가솔린 배기 시스템에서 배압 및 부피 억제는 추가의 처리 성분을 첨가할 능력을 제한할 수 있다. 이러한 시스템이 배기 관을 따라서 추가의 벽돌 또는 여과통을 수용하는 것이 과제이다. 그러나, 미립자 기준이 더욱 엄격해짐에 따라, 배압을 과도하게 증가시키지 않으면서 미립자 포집 기능을 제공하는 것이 필요하다. 본 발명자들은, 미세 가솔린 엔진 미립자 물질의 적절한 여과 효율

을 달성하면서, 전체 TWC 기능을 갖는 가솔린 엔진을 위한 촉매 미립자 필터(GPF 또는 PFG)를 설계할 수 있음을 알아내었다. 첫 번째 측면에서, 2 이상의 평균 세공 크기를 갖는 세공 크기 분포 (즉, 비대칭 세공 크기)를 갖는 미립자 필터를 원하는 대로 특정한 입자 크기를 갖는 워시코트로 코팅할 수 있다. 이러한 방식으로, 더욱 큰 세공에서 워시코트의 존재에 의해 필터 효율을 개선하면서, 배암에 대해 최소의 영향을 미치면서 필터의 다양한 크기의 세공이 필터 벽의 표면과 함께 TWC 기능에 대하여 촉매화될 수 있다. 두 번째 측면에서, 유로(Euro) 6과 같은 점점 더 엄격한 규제를 충족하기 위해 TWC 촉매 활성 및 입자 포집 기능을 동시에 제공하면서, 배암에 최소의 영향을 미치면서 워시코트의 양 (예, 1 내지  $4 \text{ g/in}^3$ )을 미립자 필터에 부하한다. 또한, 충분히 높은 수준의 산소 저장 성분(OSC)을 필터 상에 및/또는 내부에 전달한다. 필터는 비코팅 다공도와 실질적으로 동일한 코팅 다공도를 가질 수 있다. 즉, 코팅 필터는 전체 엔진 트레인 동력 성능에 최소의 영향을 미치도록 비코팅 필터와 유사한 배암을 갖는다. 세 번째 측면에서, 구역 설계를 통하여 미립자 필터의 개선된 반활성(light-off)이 달성될 수 있다. 필요에 따라, 코팅된 필터에서 충분한 온도를 달성하기 위하여 기계적 변형 및 열 관리를 사용할 수 있다. 이러한 측면은 단독으로 또는 서로 함께 달성될 수 있다.

[0037] 미립자 (또는 입자) 필터에 관하여, 미세 미립자 물질을 포집하기 위하여 비교적 작은 세공 및/또는 저 다공도가 바람직한 것으로 생각된다. 상세한 실시양태에서, 큰 세공 크기 및 고 다공도의 필터가 워시코트 부하의 존재 하에서 개선된 여과를 나타낼 수 있다는 것을 뜻밖에 알아내었다. 개선된 여과가 달성될 뿐만 아니라, 더욱 큰 세공 크기/고 다공도 필터 상의 워시코트 부하가 기체상 (HC, NO<sub>x</sub> 및 CO) 배출물 기준을 더욱 충족할 수 있다. 또한, 뜻밖에도, 작은 세공 크기/저 다공도 필터에 비하여 큰 세공 크기/고 다공도 필터에 의하여, 일정한 입자 크기 분포 및 워시코트 부하에서 시간에 걸쳐 개선된 여과가 달성된다. 어떠한 이론에 의해 제한되지 않지만, 배암의 영향에 기인하여 작은 세공 크기/저 다공도 필터는 HC, NO<sub>x</sub> 및 CO 전환을 요건을 충족하기 위해 충분한 촉매 부하를 일반적으로 수반할 수 없는 것으로 생각된다.

[0038] 하나 이상의 실시양태에서, 필터 기재는 2 (또는 그 이상)의 평균 세공 크기를 갖고, 이것은 세공 크기 분포 측정을 수행할 때 하나 초과의 평균 세공 크기가 존재할 수 있음을 의미한다. 필터 기재에서 이러한 측정을 수행할 수 있다. 예를 들어, 세공 크기 분포 측정에 존재하는 2개의 뚜렷한 피크가 존재할 수 있다. 한 실시양태에서, 세공 크기 분포의 비대칭 경사로 인하여, 필터는 첫 번째 평균 세공 크기가 30, 25, 20, 15 또는 심지어 10  $\mu\text{m}$  이하이고 두 번째 평균 세공 크기가 30, 50, 70 또는 심지어 100  $\mu\text{m}$  이상이 되도록 하는 세공 크기 분포를 갖는다.

[0039] 유사하게, 촉매 물질은 2 (또는 그 이상)의 평균 입자 크기를 가짐을 특징으로 할 수 있고, 이것은 촉매 물질에 존재하는 하나 초과의 평균 입자 크기가 존재할 수 있음을 의미한다. 이것을 증명하는 하나의 방법은, 비대칭 입자 크기 분포 곡선에 의한다. 이러한 곡선은 하나 이상의 단봉형 (즉, 비대칭) 분포의 합으로부터 얻어질 수 있다. 예를 들어, 촉매 물질의 입자 크기 분포 측정에 존재하는 2개의 뚜렷한 피크가 존재할 수 있다. 본 발명의 특정한 실시양태에 따르면, 첫 번째  $d_{90}$  입자 크기가 7.5  $\mu\text{m}$  이하 (예, 대략 6.5, 6.0, 5.5, 5, 4, 3, 2 또는 심지어 1  $\mu\text{m}$ )를 갖고 두 번째  $d_{90}$  입자 크기가 7.5  $\mu\text{m}$  초과 (예, 7.6, 10, 15, 20, 30 또는 심지어 50  $\mu\text{m}$ )를 되도록 하는 입자 크기 분포를 갖는 촉매 또는 촉매 물질이 제공된다. 하나 초과의 촉매 입자 크기를 갖는 촉매 물질의 전달은 여러 방식으로, 예컨대 2 이상의 평균 입자 크기의 입자 크기 분포를 갖는 하나 이상의 워시코트를 제공하거나, 또는 각각 상이한 단봉형 또는 단일 입자 크기 분포를 갖는 하나 이상의 워시코트를 제공하거나, 또는 이들의 조합에 의하여 수행될 수 있다. 한 실시양태에서, 2개의 평균( $d_{50}$ ) 및/또는  $d_{90}$  입자 크기가 존재하도록 하는 입자 크기 분포를 갖는 하나의 워시코트가 제공된다. 다른 실시양태에서, 각각 상이한 단봉형 입자 크기 분포를 갖는 2개의 워시코트가 제공된다. 추가의 실시양태는, 첫 번째 워시코트가 2개 평균 ( $d_{50}$ ) 및/또는  $d_{90}$  입자 크기의 입자 크기 분포를 갖고 두 번째 워시코트가 단봉형 입자 크기 분포를 갖는 것을 제공한다. 어떠한 이론에 의해 제한되지 않지만, 하나 초과의 평균 입자 크기를 갖는 입자 크기 분포를 갖는 촉매 물질의 사용은 하나 초과의 평균 세공 크기를 갖는 세공 크기 분포를 갖는 필터 상에 및 내부에서 코팅을 증진시키는 것으로 생각된다. 배암을 희생시키지 않으면서, 배출물의 촉매적 처리를 제공하면서 미세한 GDI 엔진 미립자를 포집하기 위해 적절한 전체 다공도/세공 크기 분포가 제공될 수 있다.

[0040] "전체 TWC 기능"이란, 규제 관청 및/또는 자동차 제조업자의 요건에 따라서 HC 및 CO 산화 및 NO<sub>x</sub> 환원이 달성될 수 있음을 의미한다. 이러한 방식으로, HC, CO 및 NO<sub>x</sub> 전환율을 달성하기 위해 백금 군 금속 성분, 예컨대 백금, 팔라듐 및 로듐이 제공되고, 변화하는 A/F (공기-대-연료) 비율의 환경에서 적절한 HC, NO<sub>x</sub> 및 CO 전환율

을 보장하기 위해 충분한 산소 저장 용량을 달성하기 위하여 충분한 산소 저장 성분(OSC)이 제공된다. 충분한 산소 저장 용량은 일반적으로, 자동차 제조업자에 의해 정의된 바와 같은 최대 가용 수명 열화 후에, 촉매가 최소 양의 산소를 저장하거나 방출할 수 있음을 의미한다. 하나의 예에서, 유용한 산소 저장 용량은 산소 리터 당 100 mg일 수 있다. 다른 예를 위하여, 1050°C에서 80 시간의 발열 노화 후에 충분한 산소 저장 용량은 산소 리터 당 200 mg일 수 있다. 배출 가스 자기 진단(OBD) 시스템이 기능화 촉매를 검출하도록 보장하기 위해 충분한 산소 저장 용량이 요구된다. 충분한 산소 저장 용량의 부재 하에서는, OBD가 비-기능화 촉매의 불안을 유발할 것이다. 높은 산소 저장 용량은 충분한 양 이상이고, 이것은 촉매의 작동 범위를 넓히고 자동차 제조업자에게 엔진 관리를 더욱 유연하게 한다.

- [0041] 산소 저장 성분(OSC)이란, 산화 조건 하에서 산소 또는 질소 산화물과 같은 산화제와 능동적으로 반응할 수 있거나 환원 조건 하에서 일산화탄소(CO) 또는 수소와 같은 환원제와 반응할 수 있는 다-원자가 상태를 갖는 물질을 가리킨다. 적절한 산소 저장 성분의 예는 세리아를 포함한다. 프라세오디미아가 또한 OSC로서 포함될 수 있다. 위시코드 층으로 OSC의 전달은 예를 들어 혼합된 산화물의 사용에 의해 달성될 수 있다. 예를 들어, 세리아는 세륨 및 지르코늄의 혼합된 산화물, 및/또는 세륨, 지르코늄 및 네오디뮴의 혼합된 산화물에 의해 전달될 수 있다. 예를 들어, 프라세오디미아가 프라세오디뮴 및 지르코늄의 혼합된 산화물, 및/또는 프라세오디뮴, 세륨, 란타눔, 이트륨, 지르코늄 및 네오디뮴의 혼합된 산화물에 의해 전달될 수 있다.
- [0042] 본 발명의 일례의 실시양태를 설명하기 전에, 본 발명은 구성의 세부사항 또는 하기 상세한 설명에 기재된 공정 단계에 제한되지 않는다는 것을 이해해야 한다. 본 발명은 다른 실시양태가 가능하고 다양한 방식으로 실행되거나 수행될 수 있다.
- [0043] 도 1을 보면, 배출물 처리 시스템(3)은 배기물을 라인(7)을 통해 임의의 첫 번째 TWC 촉매(9)로 운반하는 가솔린 엔진(5)을 포함한다. 일부 경우에, 첫 번째 TWC 촉매는 하류 TWC-코팅된 미립자 필터(13) 때문에 달리 요구되는 것보다 작을 수 있고, 이것은 라인(11)을 통해 배기물 스트림을 수용한다. TWC-코팅된 미립자 필터(13)가 전체 TWC 기능을 제공하는 경우에, 첫 번째 TWC가 요구되지 않을 수도 있다. 라인(15)은 시스템 밖에서 추가의 처리 성분 및/또는 꼬리 관으로 연결될 수 있다. 다른 경우에, TWC-코팅된 미립자 필터(13)는 방출 요건을 충족하기 위해 첫 번째 TWC 촉매와 함께 작동하도록 설계된 TWC 촉매 부하물을 함유한다.
- [0044] 도 2는 TWC 촉매 구획(32), 미립자 필터 구획(34), 임의의 NO<sub>x</sub> 트랩(36) 및 SCR(38)을 포함하는 통합된 배출물 처리 시스템(30)을 나타낸다. 배기 가스 배출물 스트림의 처리 동안에, 배기ガ스가 비연소 탄화수소(HC), 일산화탄소(CO), 질소 산화물(NO<sub>x</sub>) 및 미립자 물질과 같은 배기ガ스 배출 오염물의 처리 및/또는 전환을 위하여 통합된 배출물 처리 시스템(30)을 통하여 엔진으로부터 흐른다. 배기 가스는 상류 TWC 촉매 구획(32), 미립자 필터 구획(34), 임의의 NO<sub>x</sub> 트랩(36) 및 SCR 촉매(38)를 통해 연속하여 흐른다. 대안적인 통합된 시스템에서, TWC 촉매를 미립자 필터 상에 코팅할 수 있고, 이에 의해 구획을 제거한다.
- [0045] 양호한 활성 및 긴 수명을 나타내는 TWC 촉매는 고 표면적, 내화성 금속 산화물 지지체, 예를 들어 고 표면적 알루미나 코팅 상에 배치된 하나 이상의 백금 군 금속 (예, 백금, 팔라듐, 로듐, 레늄 및 이리듐)을 포함한다. 지지체를 내화성 세라믹 또는 금속 별집형 구조를 포함하는 모노리스 담체와 같은 적절한 담체 또는 기체, 또는 적절한 내화성 물질의 구 또는 짧은 압출 단편과 같은 내화성 입자 상에 담지시킨다. 지르코니아, 티타니아, 알칼리 토금속 산화물, 예컨대 바리아, 칼시아 또는 스트론티아, 또는 가장 일반적으로 희토류 금속 산화물, 예를 들어 세리아, 란타나 및 2 이상의 희토류 금속 산화물의 혼합물에 의하여 내화성 금속 산화물 지지체를 열분해에 대해 안정화시킬 수도 있다. 예를 들어, 미국 특허 4,171,288 (Keith) 참조. 또한, TWC 촉매는 산화 저장 성분을 포함하도록 제형될 수 있다.
- [0046] 촉매 위시코드 층에서 "지지체"란, 결합, 분산, 함침 또는 다른 적절한 방법을 통하여 귀금속, 안정화제, 촉진제, 결합제 등을 수용하는 물질을 가리킨다. 지지체의 예는, 이에 한정되지 않지만, 고 표면적 내화성 금속 산화물, 및 산소 저장 성분을 함유하는 복합체를 포함한다. 고 표면 내화성 금속 산화물 지지체는 20Å 초파의 세공 및 넓은 세공 분포를 갖는 지지체 입자를 가리킨다. 고 표면적 내화성 금속 산화물 지지체, 예를 들어 "감마 알루미나" 또는 "활성화 알루미나"라고 불리는 알루미나 지지체 물질은 전형적으로 60 m<sup>2</sup>/그램 초파, 종종 약 200 m<sup>2</sup>/g 또는 그 이상까지 BET 표면적을 나타낸다. 이러한 활성화 알루미나는 보통 알루미나의 감마 및 텔타 상의 혼합물이지만, 실질적인 양의 에타, 카파 및 세타 알루미나 상을 함유할 수도 있다. 주어진 촉매에서 적어도 일부의 촉매 성분을 위한 지지체로서 활성화 알루미나 이외의 내화성 금속 산화물을 사용할 수 있다. 예를 들어, 벌크 세리아, 지르코니아, 알파 알루미나 및 기타 물질이 이러한 용도를 위해 알려져 있다. 이러한

다수의 물질이 활성화 알루미나에 비하여 상당히 낮은 BET 표면적을 갖는다는 단점이 있긴 하지만, 이러한 단점은 얻어진 촉매의 더욱 큰 내구성에 의해 상쇄되는 경향이 있다. "BET 표면적"은 N<sub>2</sub> 흡착에 의하여 표면적을 결정하기 위한 브루나우어(Brunauer), 엠메트(Emmett), 텔러(Teller) 방법이라 불리는 통상적인 의미를 갖는다.

[0047] 하나 이상의 실시양태는 알루미나, 알루미나-지르코니아, 알루미나-세리아-지르코니아, 란타나-알루미나, 란타나-지르코니아-알루미나, 바리아-알루미나, 바리아 란타나-알루미나, 바리아 란타나-네오디미아 알루미나 및 알루미나-세리아로 구성된 군에서 선택된 활성화 화합물을 포함하는 고 표면적 내화성 금속 산화물 지지체를 포함한다. 산소 저장 성분을 함유하는 복합체의 예는, 이에 한정되지 않지만 세리아-지르코니아 및 세리아-지르코니아-란타나를 포함한다. "세리아-지르코니아 복합체"란, 어느 성분의 양을 규정하지 않으면서 세리아 및 지르코니아를 포함하는 복합체를 의미한다. 적절한 세리아-지르코니아 복합체는 이에 한정되지 않지만 예를 들어 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90% 또는 심지어 95%의 세리아 함량을 갖는 복합체를 포함한다. 특정한 실시양태는, 지지체가 100%의 명목상 세리아 함량 (즉, > 99% 순도)을 갖는 벌크 세리아를 포함한다는 것을 제공한다. 하나 이상의 실시양태에서, 지지체 물질은 촉매의 산소 저장 용량을 최대화하기 위하여 알루미나를 실질적으로 갖지 않는다. "알루미나를 실질적으로 갖지 않는"이란, 알루미나가 촉매 물질의 총 부하량의 5% 이하의 양으로 존재하는 것을 의미한다. 원하는 대로, 촉매 물질은 알루미나를 완전히 갖지 않을 수 있고, 다시 말해서 알루미나-비함유일 수 있다.

[0048] 여기에서 사용된 바와 같이, 제올라이트와 같은 분자 체는 미립자 형태에서 촉매적 귀금속 군을 지지할 수도 있는 물질이고, 평균 세공 크기는 20 Å 이하인 실질적으로 균일한 세공 분포를 갖는 물질을 가리킨다. 촉매 워시코트 층에서 "비-제올라이트 지지체"는, 결합, 분산, 함침 또는 기타 적절한 방법을 통하여 귀금속, 안정화제, 촉진제, 결합제 등을 수용하는, 분자 체 또는 제올라이트가 아닌 물질을 가리킨다. 이러한 지지체의 예는 이에 한정되지 않지만 고 표면적 내화성 금속 산화물을 포함한다.

[0049] "함침된"이란 언급은, 귀금속-함유 용액이 지지체의 세공에 들어감을 의미한다. 상세한 실시양태에서, 귀금속의 함침이 초기 침윤에 의해 달성되고, 이 경우에 희석된 귀금속-함유 부피는 지지체의 세공 부피와 대략 동일하다. 초기 침윤 함침은 일반적으로 지지체 세공 체계 전체에 걸쳐 전구체의 용액을 실질적으로 균일하게 분포 시킨다. "진밀한 접촉"이란, OSC가 Pd 성분 전에 산소 성분과 접촉하도록 동일한 지지체에서, 유효 량의 접촉 되는 성분 (예를 들어 Pd 및 OSC)을 직접적인 접촉으로 및/또는 상당히 근접하여 갖는다는 것이다.

[0050] TWC 촉매 물질은 백금 군 금속 및 산소 저장 성분 복합체 물질을 포함하는 첫 번째 워시코트를 포함할 수 있다. 임의로, 백금 군 금속-함유 워시코트 전에, 세리아를 포함하는 언더 워시코트 및 임의로 란타늄, 지르코늄, 프라세오디뮴, 이트륨 및 네오디뮴으로 구성된 군에서 선택된 안정화제로 필터를 코팅할 수 있다. 산소 저장 성분이 0.5 내지 4.0 g/in<sup>3</sup> (30.5 g/L 내지 244 g/L)의 범위의 양으로 미리설정될 수 있다. 하나의 실시양태는 TWC 촉매 물질이 알루미나를 실질적으로 갖지 않는다는 것을 제공한다. 다른 실시양태는 TWC 촉매 물질이 NO<sub>x</sub> 포집 성분을 갖지 않는다는 것을 제공한다. 또 다른 실시양태에서, TWC 촉매 물질은 최대 가용 수명 열화 후에 적어도 200 mg/L의 산소를 저장한다.

[0051] 구역화 실시양태에서, 촉매 미립자 필터는 양쪽 모두 팔라듐 성분을 포함하는 상류 구역 및 하류 구역을 포함하고, 여기에서 상류 구역은 하류 구역에 있는 팔라듐 성분의 양보다 큰 양으로 팔라듐 성분을 포함한다. 하나의 예는 상류 구역에 20 내지 100 g/ft<sup>3</sup> (0.7 내지 3.5 g/L)의 팔라듐 및 하류 구역에 1 내지 20 g/ft<sup>3</sup>의 팔라듐이 존재함을 제공한다.

#### [0052] 미립자 트랩

[0053] 미립자 트랩이란, 직접 주입 가솔린 엔진에서 연소 반응에 의해 발생된 미립자를 포집하기 위한 형태와 크기를 갖는 필터를 의미한다. 미립자의 포집은, 예를 들어 미립자 (또는 매연) 필터의 사용에 의해, 미립자의 흐름 방향의 변화가 미립자를 배기물 스트림 밖으로 떨어뜨릴 수 있도록 하는 내부의 구불구불한 경로를 갖는 관통형 기재의 사용에 의해, 주름잡힌 금속 담체와 같은 금속 기재의 사용에 의해, 또는 당업자에게 공지된 다른 방법에 의해 일어날 수 있다. 다른 여과 장치, 예컨대 배기물 스트림 밖으로 입자를 털어낼 수 있는 거친 표면을 갖는 관이 적절할 수 있다. 굴곡부를 갖는 관이 또한 적절할 수도 있다.

[0054] 필터에 관하여, 도 3은 미립자 필터를 위해 적절한 일례의 벽 유동형 필터 기재의 투시도를 나타낸다. TWC 또는 산화 촉매 조성물을 지지하기 위해 유용한 벽 유동형 기재는, 기재의 세로 축 (또는 축 길이)을 따라 뻗어있

는 다수의 미세하고 실질적으로 평행한 기체 유동 통로를 갖고 있다. 전형적으로, 각각의 통로는 기체 본체의 한쪽 말단에서 봉쇄되고, 교대로 통로가 반대쪽 말단 면에서 봉쇄된다. 이러한 모노리스 담체는 단면적 평방 인치 당 약 300개 이하의 유동 통로 (또는 "셀")를 함유할 수도 있으나, 훨씬 덜 사용할 수도 있긴 하다. 예를 들어, 담체는 평방 인치 당 약 7 내지 300, 더욱 통상적으로 약 200 내지 300 셀 ("cpsi")을 가질 수도 있다. 세포는 직사각형, 정사각형, 원형, 계란형, 삼각형, 육각형인 단면을 가질 수 있거나, 다른 다각형 형태일 수도 있다. 벽 유동형 기체는 전형적으로 0.008 내지 0.016 인치의 벽 두께를 갖는다. 특정한 벽 유동형 기체는 0.010 내지 0.012 인치의 벽 두께를 갖는다. 필터의 축 길이를 따라 코팅이 제공되도록 축 구역화가 바람직할 수도 있다. 입구 측에서, 상류 말단(54)으로부터 측정되는 바와 같이, 코팅이 축 길이의 50% 이하 (예를 들어, 1 내지 49.9%, 또는 10 내지 45%), 축 길이의 50 내지 75%, 또는 축 길이의 심지어 100%까지 뻗어 있을 수도 있다. 출구 측에서, 하류 말단(56)으로부터 측정된 바와 같이, 코팅은 축 길이의 50% 이하 (예를 들어, 1 내지 49.9%, 또는 10 내지 45%), 축 길이의 50 내지 75%, 또는 축 길이의 심지어 100%까지 뻗어 있을 수도 있다.

[0055] 도 3 및 4는 다수의 통로(52)를 갖는 벽 유동형 필터 기체(50)를 나타낸다. 통로는 필터 기체의 내부 벽(53)에 의해 관상으로 폐쇄된다. 기체는 입구 또는 상류 말단(54) 및 출구 또는 하류 말단(56)을 갖는다. 교대하는 통로가 입구 말단에서 입구 플러그(58)로 막히고 출구 말단에서 출구 플러그(60)로 막혀서 입구(54)와 출구(56)에서 서로 반대의 체커판 패턴을 형성한다. 기체 스트림(62)이 막히지 않은 채널 입구(64)를 통해 상류 말단(54)으로 들어가고, 출구 플러그(60)에 의해 정지되고, 채널 벽(53) (다공성)을 통하여 출구 측(66)으로 확산된다. 필터의 입구 측 상의 코팅은, 기체 스트림(62)이 입구 코팅을 먼저 접촉하도록 코팅이 벽(53) 상에 또는 내부에 존재하는 것을 의미한다. 필터의 출구 측 상의 코팅은, 기체 스트림(62)이 입구 코팅 다음에 출구 코팅과 접촉하도록 코팅이 벽(53) 상에 또는 내부에 존재하는 것을 의미한다. 기체는 입구 플러그(58) 때문에 벽의 입구 측으로 다시 되돌아갈 수 없다.

[0056] 벽 유동형 필터 기체는 세라믹계 물질, 예컨대 코디어라이트, 알루미나, 탄화규소, 알루미늄 티타네이트, 몰라이트 또는 내화성 금속으로 구성될 수 있다. 또한, 벽 유동형 기체는 세라믹 섬유 복합 물질로 형성될 수도 있다. 특정한 벽 유동형 기체는 코디어라이트, 탄화규소 및 알루미늄 티타네이트로부터 형성된다. 이러한 물질은 배기물 스트림을 처리할 때 겪게 되는 환경, 특히 고온을 견딜 수 있다.

[0057] 본 발명의 시스템에서 사용하기 위한 벽 유동형 기체는, 물품을 가로지른 배압 또는 압력을 너무 크게 증가시키지 않으면서 유체 스트림이 통과하는 얇은 다공성 벽 벌집형(모노리스)을 포함할 수 있다. 시스템에서 사용된 세라믹 벽 유동형 기체는 적어도 40% (예를 들어, 40 내지 70%)의 다공도를 갖는 물질로 형성될 수 있다. 유용한 벽 유동형 기체는 10 마이크로미터 이상의 전체 평균 세공 크기를 가질 수 있다. 특정한 벽 유동형 기체는 30  $\mu\text{m}$  이하의 첫 번째 평균 세공 크기 및 30  $\mu\text{m}$  이상의 두 번째 평균 세공 크기를 갖는 비대칭 세공 크기 분포를 갖는다. 특정한 실시양태에서, 기체는 적어도 55%의 다공도, 10 내지 30 마이크로미터의 첫 번째 평균 세공 크기 및 31 내지 100 마이크로미터의 두 번째 평균 세공 크기를 가질 수 있다. 이러한 다공도 및 평균 세공 크기를 갖는 기체를 하기 기체된 기술로 코팅할 때, 적절한 수준의 TWC 조성물을 기체에 부하하여 뛰어난 탄화수소, CO 및/또는 NO<sub>x</sub> 전환 효율을 달성할 수 있다. 이러한 기체는 촉매 부하에도 불구하고 적절한 배기물 스트림 특징, 즉 허용 가능한 배압을 유지할 수 있다.

[0058] 본 발명에서 사용되는 다공성 벽 유동형 필터는 하나 이상의 촉매 물질이 원소의 벽 상에 있거나 벽 안에 함유됨을 특징으로 한다. 촉매 물질은 구성요소 벽의 입구 측 단독, 출구 측 단독, 입구 및 출구 측의 양측 모두에 존재할 수도 있거나, 벽 자체가 모두 또는 부분적으로 촉매 물질로 구성될 수도 있다. 본 발명은 구성요소의 입구 및/또는 출구 벽 상에 하나 이상의 촉매 물질의 워시코트 및 하나 이상의 촉매 물질의 워시코트의 조합을 사용하는 것을 포함한다.

[0059] TWC 또는 산화 촉매 조성물로 벽 유동형 필터를 코팅하기 위하여, 기체의 꼭대기가 슬러리 표면 바로 위에 위치하도록 기체를 촉매 슬러리의 일부에 수직으로 침지시킨다. 이러한 방식으로, 슬러리가 각각의 벌집형 벽의 입구 측과 접촉하지만, 각각의 벽의 출구 측과 접촉되는 것을 막는다. 샘플을 약 30 내지 60초 동안 슬러리에 방치한다. 슬러리로부터 필터를 제거하고, 채널로부터 배수한 다음, (슬러리 침투 방향에 반대로) 압축 공기로 송풍한 다음, 슬러리 침투 방향으로부터 진공을 뽑아냄으로써 벽 유동형 필터로부터 과다한 슬러리를 제거한다. 이러한 기술을 사용함으로써, 촉매 슬러리가 필터의 벽에 침투하고, 최종 필터에서 과다한 배압이 형성되는 정도까지 세공이 폐색되지 않는다. 여기에서 사용된 바와 같이, 필터 상에서 촉매 슬러리의 분산을 설명하기 위해 사용될 때 용어 "침투하다"는 촉매 조성물이 필터의 벽 전체에 분산되는 것을 의미한다.

[0060] 코팅된 필터를 전형적으로 약 100°C에서 건조시키고 더 높은 온도 (예를 들어 300 내지 450°C 및 590°C까지)에서 하소시킨다. 하소 후에, 필터의 코팅 및 비코팅 중량의 하소를 통하여 촉매 부하량을 결정할 수 있다. 당업자에게 명백한 바와 같이, 코팅 슬러리의 고체 함량을 변경함으로써 촉매 부하량을 변경할 수 있다. 대안적으로, 코팅 슬러리에서 필터의 반복된 침지를 수행한 다음 상기 기재된 바와 같이 과량의 슬러리를 제거할 수 있다.

[0061] 금속 기재에 관하여, 유용한 기재는 하나 이상의 금속 또는 금속 합금으로 구성될 수도 있다. 금속 담체는 주름진 시트 또는 모노리스 형태와 같은 다양한 형태로 사용될 수도 있다. 특정한 금속 지지체는 내열성 금속 및 금속 합금, 예컨대 티타늄 및 스테인레스 스틸 뿐만 아니라 철이 실질적 또는 주요 성분인 다른 합금인 다른 합금을 포함한다. 이러한 합금은 하나 이상의 니켈, 크로뮴 및/또는 알루미늄을 함유할 수도 있고 이러한 금속의 총 량은 유리하게는 합금의 적어도 15 중량%, 예를 들어 10 내지 25 중량%의 크로뮴, 3 내지 8 중량%의 알루미늄 및 20 중량%이하의 니켈을 포함할 수도 있다. 합금은 소량 또는 미량의 하나 이상의 다른 금속, 예컨대 망간, 구리, 바나듐, 티타늄 등을 함유할 수도 있다. 담체의 표면에서 산화물 층을 형성함으로써 합금의 부식에 대한 내성을 개선하기 위하여 금속 담체의 표면을 고온, 예를 들어 1000°C 이상에서 산화시킬 수도 있다. 이러한 고온-유도된 산화는 담체에 대한 촉매 물질의 부착성을 향상시킬 수도 있다.

#### [0062] 촉매 복합체 워시코트의 제조

[0063] 촉매 복합체는 단층 또는 다층으로 형성될 수도 있다. 일부 경우에, 촉매 물질의 하나의 슬러리를 제조하고 이 슬러리를 사용하여 담체 상에 다층을 형성하는 것이 적절할 수도 있다. 선행 기술에 공지된 방법에 의하여 복합체가 쉽게 제조될 수도 있다. 대표적인 방법을 이하에 기재한다. 여기에서 사용된 바와 같이, 용어 "워시코트"는 기재 담체 물질, 예컨대 별집형 담체 물질에 적용된 촉매 또는 기타 물질의 얇은 부착성 코팅의 통상적인 의미를 갖고, 처리하고자 하는 기체 흐름이 통로를 통해 통과할 수 있도록 충분히 다공성이다. 따라서, "워시코트 층"은 지지체 입자로 구성된 코팅으로서 정의된다. "촉매 워시코트 층"은 촉매 성분으로 함침된 지지체 입자로 이루어진 코팅이다.

[0064] 촉매 복합체는 담체 상의 층으로 쉽게 제조될 수 있다. 특정한 워시코트의 첫 번째 층을 위하여, 고 표면적 내화성 금속 산화물, 예컨대 감마 알루미나의 미세 분리된 입자를 적절한 부형제, 예를 들어 물에 슬러리화한다. 귀금속 (예, 팔라듐, 로듐, 백금 및/또는 이들의 조합), 안정화제 및/또는 촉진제와 같은 성분을 혼입하기 위하여, 이러한 성분을 수용성 또는 수분산성 화합물 또는 착물의 혼합물로서 슬러리에 혼입시킬 수도 있다. 전형적으로, 팔라듐을 원한다면, 내화성 금속 산화물 지지체, 예를 들어 활성화 알루미나 상에서 성분의 분산을 달성하기 위하여 팔라듐 성분을 화합물 또는 착물의 형태로 사용한다. 용어 "팔라듐 성분"은, 그의 하소 또는 사용 시에, 분해되거나 또는 촉매적 활성 형태, 통상 금속 또는 금속 산화물로 전환되는 화합물, 착물 등을 의미한다. 내화성 금속 산화물 지지체 입자 상에 금속 성분을 함침하거나 침착시키기 위해 사용되는 액체 매질이 금속 또는 그의 화합물 또는 그의 착물 또는 촉매 조성물에 존재할 수도 있고 가열 및/또는 진공의 적용 시에 기화 또는 분해에 의하여 금속 성분으로부터 제거될 수 있는 다른 성분과 좋지 않게 반응하지 않는 이상, 수용성 화합물 또는 수분산성 화합물 또는 금속 성분의 착물이 사용될 수도 있다. 일부 경우에, 촉매가 사용될 때 까지 액체가 완전히 제거되지 않을 수도 있고, 작업 동안에 겪게되는 고온에 노출될 수도 있다. 일반적으로, 경제적 및 환경적 측면의 관점에서, 귀금속의 가용성 화합물 또는 착물의 수용액이 사용된다. 예를 들어, 적절한 화합물은 팔라듐 니트레이트 또는 로듐 니트레이트이다.

[0065] 본 발명의 적층 촉매 복합체의 층을 제조하기 위해 적절한 방법은 바람직한 귀금속 화합물 (예, 팔라듐 화합물)의 용액 및 적어도 하나의 지지체, 예컨대 미세 분리되고 높은 표면적의 내화성 금속 산화물 지지체, 예를 들어 감마 알루미나의 혼합물을 제조하는 것이고, 이것은 실질적으로 모든 용액을 흡수시키기에 충분히 건조한 상태이고, 이후에 코팅 가능한 슬러리를 형성하기 위해 물과 조합되는 습윤 고체를 형성한다. 하나 이상의 실시양태에서, 슬러리는 산성, 예를 들어 pH 약 2 내지 약 7 미만이다. 슬러리에 적절한 양의 무기 또는 유기 산의 침가에 의하여 슬러리의 pH를 낮출 수도 있다. 산 및 원료 물질의 상용성을 고려할 때 양쪽의 조합을 사용할 수 있다. 무기 산은 이에 한정되지 않지만 질산을 포함한다. 유기 산은 이에 한정되지 않지만 아세트산, 프로피온산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루탐산, 아디프산, 말레산, 푸마르산, 프탈산, 타르타르산, 시트르산 등을 포함한다. 이후에, 원한다면, 산소 저장 성분의 수용성 또는 수분산성 화합물, 예를 들어 세륨-지르코늄 복합체, 안정화제, 예를 들어 바륨 아세테이트, 및 촉진제, 예를 들어 란타눔 니트레이트를 슬러리에 첨가할 수도 있다.

[0066] 한 실시양태에서, 슬러리를 분쇄하여 평균 직경 약 30 마이크로미터 미만, 약 0.1 내지 15 마이크로미터의 입자

크기를 갖는 실질적으로 모든 고체를 얻는다. 분쇄를 볼 밀, 원형 밀, 또는 기타 유사한 장치에서 달성할 수도 있고, 슬러리의 고체 함량은 예를 들어 약 20 내지 60 중량%, 더욱 특별하게는 약 30 내지 40 중량%일 수도 있다.

[0067] 추가의 층, 즉 두 번째 및 세 번째 층을 제조하고, 담체 상에 첫 번째 층의 침착을 위하여 상기 기재된 것과 동일한 방식으로 첫 번째 층 상에 침착시킬 수도 있다.

[0068] 실시예

[0069] 하기 비-제한적 실시예는 본 발명의 다양한 실시양태를 예증하기 위한 것이다. 각각의 실시예에서, 담체는 코디어라이트이다.

[0070] 실시예 1

[0071] 비교

[0072] 1 g/in<sup>3</sup> (61 g/L)의 워시코트 부하량을 갖는 별집형 관통형 기재 상에 삼원 전환(TWC) 촉매를 제조하였다. 관통형 기재는 4.66\*5"의 크기, 300/12 cpsi, 1.4L 부피, 30 g/ft<sup>3</sup> 백금 균 금속(PGM), 및 0/27/3의 Pt/Pd/Rh의 PGM 비율을 갖는다.

[0073] 실시예 2

[0074] 기재 벽 내에 삼원 전환(TWC) 촉매를 갖는 저 다공도의 입자 필터를 1 g/in<sup>3</sup> (61 g/L), 2 g/in<sup>3</sup> (122 g/L (2 g/in<sup>3</sup>)) 및 3 g/in<sup>3</sup> (183 g/L)의 워시코트 부하량으로 제조하였다. 필터 기재는 4.66\*5"의 크기, 300/12 cpsi, 1.4L 부피, 30 g/ft<sup>3</sup> 백금 균 금속(PGM), 및 0/27/3의 Pt/Pd/Rh의 PGM 비율을 갖는다. 필터 기재는 45% 다공도 및 13 μm의 평균 세공 크기를 갖는다.

[0075] 실시예 3

[0076] 기재 벽 내에 삼원 전환(TWC) 촉매를 갖는 고 다공도의 입자 필터를 1 g/in<sup>3</sup> (61 g/L), 2 g/in<sup>3</sup> (122 g/L) 및 3 g/in<sup>3</sup> (183 g/L)의 워시코트 부하량으로 제조하였다. 필터 기재는 4.66\*5"의 크기, 300/12 cpsi, 1.4L 부피, 30 g/ft<sup>3</sup> 백금 균 금속(PGM), 및 0/27/3의 Pt/Pd/Rh의 PGM 비율을 갖는다. 필터 기재는 65% 다공도 및 20 μm의 평균 세공 크기를 갖는다.

[0077] 실시예 4

[0078] 각각 1 g/in<sup>3</sup> (61 g/L)를 갖는 실시예 1, 2 및 3의 복합체를 900°C에서 2% O<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O 및 나머지 N<sub>2</sub> 중에서 열수 오븐 노화 하에 4시간 동안 노화시켰다. 새로운 유럽 드라이브 사이클(NEDC) 조건 및 근접-장착 위치에서 가솔린 직접 주입 엔진의 하류에 위치하는 복합체를 갖는 1.6 L 엔진 하에서, PMP 프로토콜을 사용하여 미립자 수를 측정하였다 (표 1). 또한 비-메탄 탄화수소(NMHC), 총 탄화수소(HC), 일산화탄소(CO) 및 NO<sub>x</sub>의 배출을 측정하였다 (표 1).

[0079] <표 1>

	실시예 1 비교	실시예 2 (저 다공도)	실시예 3 (고 다공도)	유로 6 기준
미립자 수 (#/km)	1.61E+12	1.91E+11	7.08E+11*	6.00E+11*
NMHC (g/km)	0.06	0.155	0.134	0.068
THC (g/km)	0.069	0.169	0.146	0.1
CO/10 (g/km)	0.0313	0.07	0.0585	0.1
NOx (g/km)	0.124	0.244	0.228	0.060

\* 유럽 위원회에 의해 제안됨

[0080] 비교 실시예 1에 비하여 실시예 2 및 3의 코팅된 필터에 대해 상당히 낮은 TWC 촉매 효율이 존재한다. 그러나, 실시예 1의 비교 관통형 기재는 여과 효율을 나타내지 않는다. 1 g/in<sup>3</sup> (61 g/L)의 워시코트 부하량에서 실시예 2의 저 다공도 필터는 유로 6 기준을 충족하였다. NEDC의 EUDC 구획 동안에 실시예 2 및 3의 배압을 평가하

였다. 실시예 3에 비하여 실시예 2에 대해 상당히 높은 배압이 존재하였다.

[0082] 실시예 5

[0083] 다양한 워시코드 부하량에서 실시예 3의 복합체를 1000°C 발열 노화 하에서 80 시간 동안 노화시켰다. 새로운 유럽 드라이브 사이클(NEDC) 조건 및 근접-장착 위치에서 가솔린 직접 주입 엔진의 하류에 위치하는 복합체를 갖는 1.6 L 엔진 하에서, PMP 프로토콜을 사용하여 미립자 수를 측정하였다 (표 2a). 또한 미립자 물질, 총 탄화수소(HC), 일산화탄소(CO) 및 NO<sub>x</sub>의 배출을 측정하였다 (표 2a).

[0084] <표 2a>

	실시예 3 1 g/in <sup>3</sup> (61 g/L)	실시예 3 2 g/in <sup>3</sup> (122 g/L)	실시예 3 3 g/in <sup>3</sup> (183 g/L)	유로 6 기준
미립자 수 (#/km)	4.09E+12	1.30E+11	8.3E+10	6.00E+11*
미립자 질량 (g/km)	0.0005	0.0006	0.0007	0.0045
HC (g/km)	0.335	0.294	0.269	0.1
CO/10 (g/km)	0.1744	0.1585	0.1366	0.1
NOx (g/km)	0.425	0.385	0.289	0.060

\* 유럽 위원회에 의해 제안됨

[0085]

[0086] 워시코드 부하량의 증가는 유로 6 미립자 수 규제 하에서 고 다공도 필터를 잘 작동시켰다. 모든 필터의 미립자 배출은 유로 6 기준을 쉽게 충족시켰다. 더 높은 워시코드 부하량은 배출물, 특히 NO<sub>x</sub>를 감소시켰다. 2 g/in<sup>3</sup> 부하량에서 실시예 3, 고 다공도 필터를 위한 배압은 실시예 2에 제공된 저 다공도의 비코팅 필터와 유사하였다.

[0087] 실시예 3 고 다공도 필터의 부하량의 다공도의 4.66×4.5"의 필터 기재를 1000°C 발열 노화 하에 80 시간 동안 노화시키고, 그의 산소 저장 용량을 시험하였다. 표 2b는 데이터의 요약을 제공하고, 데이터는 501°C/26.1 kg/h에서 전면/후면 센서 지연 시간 풍부/희박을 기준으로 하여 계산되었다.

[0088] <표 2b>

	실시예 3 1 g/in <sup>3</sup> (61 g/L)	실시예 3 2 g/in <sup>3</sup> (122 g/L)	실시예 3 3 g/in <sup>3</sup> (183 g/L)
산소 저장 (mg)	12.0	20.9	28.9

[0089]

[0090] 워시코드 부하량의 증가는 산소 저장 용량을 증가시킨다.

[0091] 실시예 6

[0092] 1 g/in<sup>3</sup> (122 g/L) 및 3 g/in<sup>3</sup> (183 g/L)를 갖는 코팅 필터를 60 g/ft<sup>3</sup> 귀금속 군을 갖는 관통형 기재 상에서 근접 장착 TWC 촉매와 조합하였다. 이들을 관통형 기재 상에서 근접 장착 TWC 촉매 (CC) 또는 언더 플로어(UF) TWC와 조합하여 관통형 기재 상에서 근접 장착 TWC 촉매를 갖는 비교 시스템과 함께 CO<sub>2</sub> 배출에 대해 시험하였다. 언더 플로어 위치에서 가솔린 직접 주입 엔진의 하류에 위치하는 복합체를 갖는 2.0L 엔진에 대한 각각의 NEDC 평가 결과를 표 3에 나타낸다.

[0093] <표 3>

CO <sub>2</sub> 배출물 (g/km)	CC + 실시예 3 1 g/in <sup>3</sup> (61 g/L)	CC+ 실시예 3 3 g/in <sup>3</sup> (183 g/L)	CC 단독	CC + UF TWCs
시험 번호 1	186.89	183.04	186.5	183.16
시험 번호 2	184.03	182.9	185.97	184.3
시험 번호 3	182.39	184.4	185.04	182.23
시험 번호 4	180.82	182.7	-	-
시험 번호 5	181.6	-	-	-

[0094]

[0095] TWC 촉매-단독 시스템에 비하여, 코팅 미립자 필터와 조합된 근접 장착 TWC 촉매에 대하여 유사한 수준의 CO<sub>2</sub> 배출률은 NEDC 시험 조건 하에서 연료 손실을 나타내지 않았다.

[0096] 실시예 7

[0097] 실시예 3의 2 g/in<sup>3</sup> (122 g/L) 부하량의 첨가와 함께 실시예 6의 시스템을 1000°C 발열 노화 하에서 80시간 동안 노화시켰다. 새로운 유럽 드라이브 사이클 (NEDC) 조건 및 언더 플로어 위치에서 가솔린 직접 주입 엔진의 하류에 위치하는 복합체를 갖는 2.0L 엔진 하에서, 총 탄화수소(HC), 일산화탄소(CO) 및 NO<sub>x</sub>를 측정하였다 (표 4).

[0098] <표 4>

	CC + 실시예 3 1 g/in <sup>3</sup> (61 g/L)	CC+ 실시예 3 2 g/in <sup>3</sup> (122 g/L)	CC+ 실시예 3 3 g/in <sup>3</sup> (183 g/L)	CC 단독	CC + UF
HC (g/km)	0.0428	0.0411	0.0370	0.0472	0.0283
CO/10 (g/km)	0.0579	0.0601	0.0592	0.0640	0.0444
NOx (g/km)	0.0498	0.0459	0.0449	0.0615	0.0343

[0099]

[0100] 언더 플로어(UF) TWC 또는 코팅 미립자 필터의 첨가는 시스템이 유로 6 배출물 기준을 충족할 수 있도록 한다.

[0101] 실시예 8

[0102] 근접-장착 위치에서 60 g/ft<sup>3</sup> 백금 균 금속 TWC 촉매 및 3 g/in<sup>3</sup> 코팅 미립자 필터의 시스템을 1000°C 발열 노화 하에서 80 시간 동안 노화시키고, 2.0L 엔진을 사용하여 반복 NEDC 시험 하에 시험하였다. 표 5는 3개의 시험 후에 코팅 필터에 대한 미립자 수를 나타낸다. 이어서, 이러한 코팅 필터를 15분 모방 고속도로 주행의 재생 활성, 다수의 가속, 및 ~130 km/h의 최대 속도 및 700°C에 이르는 연료 차단으로 처리하였다. NEDC 시험을 4회 더 반복하였다.

[0103] <표 5>

미립자 수 (#/km)	실시예 3 g/in <sup>3</sup> ( g/L)
시험 번호 1	2.53E+11
시험 번호 2	4.96E+10
시험 번호 3	2.00E+10
<b>재생 후</b>	
시험 번호 1b	2.35E+11
시험 번호 2b	4.89E+10
시험 번호 3b	2.68E+10
시험 번호 4b	1.68E+10

[0104]

[0105] 표 5는 시간에 걸쳐 개선된 미립자 필터의 여과 효율을 나타낸다. 추가로, 코팅 필터가 예상된 고속도로 운전 조건 하에서 재생될 수 있음을 나타낸다. 또한, 재생 후에 HC, CO 또는 NO<sub>x</sub> 전환율에 대해 영향을 나타내지 않는 배출물 데이터가 수득되었다.

[0106] 실시예 9

[0107] 실시예 3의 다양한 부하량의 코팅 미립자 필터를, 언더 플로어 위치에서 가솔린 직접 주입 엔진의 하류에 위치하는 복합체를 갖는 2.0L 엔진을 사용하여, 반복된 NEDC 시험 하에서 시험하였다. 표 6은 코팅 필터에 대한 미립자 수를 나타낸다.

[0108] &lt;표 6&gt;

	CC + 실시예 3 1 g/in <sup>3</sup> (61 g/L)	CC+ 실시예 3 2 g/in <sup>3</sup> (122 g/L)	CC+ 실시예 3 3 g/in <sup>3</sup> (183 g/L)
시험 번호 1	6.74E+11	3.33E+11	2.35E+11
시험 번호 2	5.26E+11	7.08E+10	4.89E+10
시험 번호 3	5.76E+11	-	2.68E+10
시험 번호 4	5.52E+11	-	1.68E+10

[0109]

[0110] 위시코트 부하량이 증가함에 따라 언더 플로어 위치에서 고 다공도 필터의 여과 효율이 개선되었다.

[0111] 실시예 10

[0112] 다양한 구역화 형태와 함께 2 g/in<sup>3</sup> (122 g/L)의 위시코트 부하량에서 기재 벽 상에 또는 내부에 삼원 전환 (TWC) 촉매를 갖는 촉매 입자 필터를 제조하였다. 비코팅 필터 기재는 20 μm의 평균 세공 크기를 갖고 4.66\* 5"의 크기, 300/12 cpsi, 1.4 L 부피를 가졌다. 위시코트는 60 g/ft<sup>3</sup> 백금 군 금속 (PGM) 및 0/57/3의 Pt/Pd/Rh의 PGM 비율을 가졌다. 표 7은 실시예 10A, 10B 및 10C의 위시코트 및 비코팅 필터에 비하여 얻어지는 필터의 요약을 제공한다. 다공도에 관하여, 전면, 중간 및 후면 위치를 포함하여 필터의 구획을 시험하였다. 중간 부분은 전체 기재의 작은 분획이었다. 전면 및 후면 부분의 다공도 측정의 평균으로부터 필터의 다공도가 수득된다. 비대칭 입자 크기 분포를 갖는, 실시예 10C에 대해 언급된 d50 및 d90 입자 크기에 관하여, 이들은 2개의 단봉형 분포의 합에 상응한다.

[0113] &lt;표 7&gt;

	실시예 10A	실시예 10B	실시예 10C	비코팅 필터
위시코트 부하량 g/in <sup>3</sup> (g/L)	2 (122)	2 (122)	2 (122)	-
입자 특징	단일 평균 크기 실질적으로 대칭 분포	단일 평균 크기 실질적으로 대칭 분포	2개 평균 크기 비대칭 분포	-
위시코트 입자 d50(μm) 빈도	2.04 94 Max = 94	2.04 94 Max = 94	3.19 95 Max = 99	-
위시코트 입자 d90(μm) 빈도	5.48 45	5.48 45	16.37 48	-
구역화	100% 입구 100% 출구	50% 입구 50% 출구	100% 입구 100% 출구	-
다공도 전체 다공도 전방 (30 μm 초과의 세공의 다공도 기여도)	57.0% (5.7%)	58.8% (7.4%)	59.5% (4%)	62.5% (9.7%)
전체 다공도 중간 (30 μm 초과의 세공의 다공도 기여도)	56.5% (5.1%)	54.4% (5.0%)	61.2% (4.1%)	63.5% (10.1%)
전체 다공도 후방 (30 μm 초과의 세공의 다공도 기여도)	57.5% (5.8%)	58.1% (7.2%)	60.9% (3.7%)	63.0% (10.6%)

[0114]

[0115] 실시예 11

[0116] 실시예 10의 촉매 필터를 1000°C 발열 노화 하에서 80 시간 동안 노화시켰다. 새로운 유럽 드라이브 사이클(NEDC) 조건 및 근접-장착 위치에서 가솔린 직접 주입 엔진의 하류에 위치하는 복합체를 갖는 1.6L 엔진 하에서, PMP 프로토콜을 사용하여 미립자 수를 측정하였다(표 8). 또한, 미립자 물질, 총 탄화수소(HC), 일산화탄소(CO) 및 NO<sub>x</sub>의 배출을 측정하였다(표 8). 배압에 대한 다공도의 영향을 도 5에 제공한다.

[0117] <표 8>

	실시예 10A	실시예 10B	실시예 10C	유로 6 기준
미립자 수 (#/km)	3.97E+11	1.81E+11	1.73E+11	6.00E+11*
NMHC (g/km)	0.098	0.095	0.092	0.068
THC (g/km)	0.109	0.106	0.103	0.1
CO/10 (g/km)	0.0982	0.0955	0.0903	0.1
NOx (g/km)	0.106	0.102	0.093	0.060

\* 유럽 위원회에 의해 제안됨

[0119] 표 8의 데이터는, 2개의 평균 입자 크기를 갖는 입구에서 100% 및 출구에서 100% 코팅된 워시코트를 갖는 실시예 10C의 고 다공도 촉매 필터가, 실시예 10A에 비하여, 일정한 전체 부하량에서 더 낮은 NO<sub>x</sub>, CO 및 HC 전환율을 제공함을 나타낸다. 실시예 10C의 워시코트에서 여과 효율이 또한 개선된다.

[0120] 실시예 12

[0121] 다양한 구역화 형태와 함께 2 g/in<sup>3</sup> (122 g/L)의 워시코트 부하량에서 기재 벽 상에 또는 내부에 삼원 전환(TWC) 촉매를 갖는 촉매 입자 필터를 제조하였다. 비코팅 필터 기재는 20 μm의 평균 세공 크기를 갖고 4.66\* 5"의 크기, 300/12 cpsi, 1.4 L 부피를 가졌다. 워시코트는 60 g/ft<sup>3</sup> 백금 군 금속(PGM) 및 0/57/3의 Pt/Pd/Rh의 PGM 비율을 가졌다. 표 9는 실시예 12A, 12B, 12C 및 12D의 워시코트 및 얻어지는 필터의 요약을 제공한다. 비코팅 필터는 표 7에 나타낸 것과 같다. 다공도에 관하여, 전면, 중간 및 후면 위치를 포함하여 필터의 구획을 시험하였다. 중간 부분은 전체 기재의 작은 분획이었다. 전면 및 후면 부분의 다공도 측정의 평균으로부터 필터의 다공도가 수득된다. 비대칭 입자 크기 분포를 갖는, 실시예 12A, 12B, 12C 및 12D에 대해 언급된 d50 및 d90 입자 크기에 관하여, 이들은 2개의 단봉형 분포의 합에 상응한다.

[0122] &lt;표 9&gt;

	실시예 12A	실시예 12B	실시예 12C	실시예 12D
위시코트 부하량 g/in <sup>3</sup> (g/L)	2 (122)	2.5 (152.5)	2 (122)	2.5 (152.5)
입자 특징	2개 평균 크기 비대칭 분포	2개 평균 크기 비대칭 분포	2개 평균 크기 비대칭 분포	2개 평균 크기 비대칭 분포
위시코트 입자 d50(μm) 빈도	2.23	2.23	2.23	2.23
위시코트 입자 d90(μm) 빈도	6.6	6.	6.6	6.6
구역화	50% 입구 50% 출구	50% 입구 50% 출구	100% 입구 100% 출구	100% 입구 100% 출구
다공도 전체 다공도 전방 (30 μm 초과의 세공의 다공도 기여도)	61.2% (5.3%)	62.4% (4.8%)	60.4% (5.5%)	60.0% (3.7%)
전체 다공도 중간 (30 μm 초과의 세공의 다공도 기여도)	56.4% (2.7%)	61.9% (3.1%)	60.1% (5.4%)	60.1% (3.2%)
전체 다공도 후방 (30 μm 초과의 세공의 다공도 기여도)	61.7% (6.0%)	62.4% (4.8%)	61.7% (5.9%)	59.9% (4.0%)

[0123]

[0124] 실시예 13

[0125] 실시예 12의 촉매 필터를 1000°C 발열 노화 하에서 80 시간 동안 노화시켰다. 새로운 유럽 드라이브 사이클 (NEDC) 조건 및 근접-장착 위치에서 가솔린 직접 주입 엔진의 하류에 위치하는 복합체를 갖는 1.6L 엔진 하에서, PMP 프로토콜을 사용하여 미립자 수를 측정하였다. 또한, 미립자 물질, 총 탄화수소(HC), 일산화탄소(CO) 및 NO<sub>x</sub>의 배출을 측정하였다.

[0126] 실시예 14

[0127] 촉매 물질을 갖는 미립자 필터를 2개 코트를 사용하여 제조하였다: 첫 번째 입구 코트 및 두 번째 입구 코트. 삼원 전환(TWC) 촉매 복합체는 상류 구역이 하류 구역에 비해 더 많은 팔라듐을 갖도록 팔라듐을 함유한다. 코트는 다음과 같이 제조된다.

[0128] 첫 번째 입구 코트

[0129] 첫 번째 입구 코트에 존재하는 성분은 45 중량% 세리아 및 팔라듐을 갖는 세리아-지르코니아 복합체이다. 첫 번째 입구 코트는 필터의 전체 길이를 따라 제공된다. 코팅 후에, 필터와 첫 번째 입구 코트를 건조시키고 이어서 550°C의 온도에서 약 1시간 동안 하소시킨다.

[0130] 두 번째 입구 코트

[0131] 두 번째 입구 코트는 팔라듐을 포함하고, 이것이 상류 말단으로부터 시작하여 필터의 길이를 따라 침지물로서 또는 위시코트 슬러리로서 적용되어 상류 구역을 형성한다. 적용 후에, 필터와 첫 번째 입구 코트 및 두 번째 입구 코트를 건조시키고, 550°C의 온도에서 약 1시간 동안 하소시킨다.

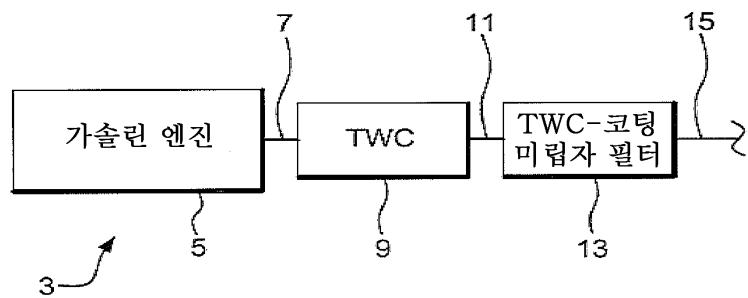
[0132] 실시예 15

- [0133] 촉매 물질을 갖는 미립자 필터를 2개 코트를 사용하여 제조하였다: 입구 코트 및 출구 코트. 삼원 전환(TWC) 촉매 복합체는 팔라듐 및 로듐을 함유한다. 코트는 다음과 같이 제조된다.
- [0134] 입구 코트
- [0135] 첫 번째 입구 코트에 존재하는 성분은 팔라듐이고, 이 코트는 세리아를 함유하지 않는다. 코팅 후에, 필터와 입구 코트를 건조시키고 이어서 550°C의 온도에서 약 1시간 동안 하소시킨다.
- [0136] 출구 코트
- [0137] 출구 코트는 로듐 및 45중량% 세리아를 갖는 세리아-지르코니아 복합체를 포함한다. 적용 후에, 필터와 입구 코트 및 출구 코트를 건조시키고, 550°C의 온도에서 약 1시간 동안 하소시킨다.
- [0138] 실시예 16
- [0139] 촉매 물질을 갖는 미립자 필터를 2개 코트를 사용하여 제조하였다: 입구 코트 및 출구 코트. 삼원 전환(TWC) 촉매 복합체는 백금 및 로듐을 함유한다. 코트는 다음과 같이 제조된다.
- [0140] 입구 코트
- [0141] 첫 번째 입구 코트에 존재하는 성분은 NO<sub>x</sub> 포집 물질로서 백금 및 바륨이다. 코팅 후에, 필터와 입구 코트를 건조시키고 이어서 550°C의 온도에서 약 1시간 동안 하소시킨다.
- [0142] 출구 코트
- [0143] 출구 코트는 로듐 및 45중량% 세리아를 갖는 세리아-지르코니아 복합체를 포함한다. 적용 후에, 필터와 입구 코트 및 출구 코트를 건조시키고, 550°C의 온도에서 약 1시간 동안 하소시킨다.
- [0144] 실시예 17
- [0145] 촉매 물질을 갖는 미립자 필터를 2개 코트를 사용하여 제조하였다: 입구 코트 및 출구 코트. 삼원 전환(TWC) 촉매 복합체는 백금 및 팔라듐을 함유한다. 코트는 다음과 같이 제조된다.
- [0146] 입구 코트
- [0147] 첫 번째 입구 코트에 존재하는 성분은 팔라듐이고 이 코트는 세리아를 함유하지 않는다. 코팅 후에, 필터와 입구 코트를 건조시키고 이어서 550°C의 온도에서 약 1시간 동안 하소시킨다.
- [0148] 출구 코트
- [0149] 출구 코트는 백금, 45중량% 세리아를 갖는 세리아-지르코니아 복합체, 및 탄화수소 포집 물질인 제올라이트를 포함한다. 적용 후에, 필터와 입구 코트 및 출구 코트를 건조시키고, 550°C의 온도에서 약 1시간 동안 하소시킨다.
- [0150] 실시예 18
- [0151] 하나의 입구 코트를 사용하여 촉매 물질을 갖는 미립자 필터를 제조한다. 입구 코트는 첫 번째 평균 입자 크기가 30 μm 이하이고 두 번째 입자 크기가 30 μm 초과인 양봉형 입자 크기 분포를 갖는다. 입자 필터는 첫 번째 평균 세공 크기가 30 μm 이하이고 두 번째 세공 크기가 30 μm 초과인, 양봉형 세공 크기 분포를 갖는다.
- [0152] 실시예 19
- [0153] 2개의 입구 코트를 사용하여 촉매 물질을 갖는 미립자 필터를 제조한다. 첫 번째 입구 코트는 평균 입자 크기가 30 μm 이하인 첫 번째 단봉형 입자 크기 분포를 갖고, 이것이 상류 말단으로부터 입구의 50%를 따라 코팅된다. 두 번째 입구 코트는 평균 입자 크기가 30 μm 초과인 두 번째 단봉형 입자 크기 분포를 갖고, 이것이 필터의 전체 길이에 코팅된다. 입자 필터는 첫 번째 평균 세공 크기가 30 μm 이하이고 두 번째 세공 크기가 30 μm 초과인 양봉형 세공 크기 분포를 갖는다.
- [0154] 실시예 20
- [0155] 두 번째 입구 코트를 사용하여 실시예 5의 미립자 필터를 더욱 제조하고, 이것은 약 15 μm의 평균 입자 크기를 갖는 세 번째 단봉형 입자 크기 분포를 가지며, 상류 말단으로부터 입구의 50%를 따라 코팅된다.

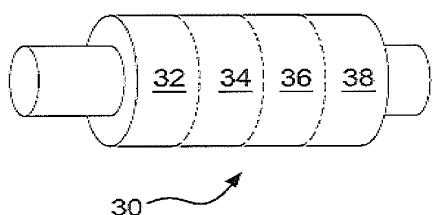
- [0156] 실시예 21
- [0157] 비교
- [0158] 2개의 코트 (입구 코트 및 출구 코트)를 사용하여 촉매 물질을 갖는 입자 필터를 제조한다. 팔라듐, 로듐, 알루미나 및 세리아-지르코니아의 워시코트로부터 삼원 전환(TWC) 촉매 물질이 형성되고, 이것은 3.5  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기를 갖는 단봉형 입자 크기 분포를 갖는다. 코트를 다음과 같이 제조한다:
- [0159] 입구 코트
- [0160] TWC 촉매 물질 워시코트로  $0.5 \text{ g/in}^3$ 의 부하량으로 필터의 입구 측을 코팅한다. 코팅 후에, 필터와 입구 코트를 건조시키고  $550^\circ\text{C}$ 의 온도에서 약 1시간 동안 하소시킨다.
- [0161] 출구 코트
- [0162] 입구 코트와 동일한 워시코트 및 동일한 부하량으로 필터의 출구 측을 코팅한다. 적용 후에, 필터와 입구 코트 및 출구 코트를 건조시키고  $550^\circ\text{C}$ 의 온도에서 약 1시간 동안 하소시킨다.
- [0163] 실시예 22
- [0164] 비교
- [0165] 하나의 입구 코트를 사용하여 촉매 물질을 갖는 입자 필터를 제조한다. 3.5  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기를 갖는 단봉형 입자 크기 분포를 갖는, 팔라듐, 로듐, 알루미나 및 세리아-지르코니아의 워시코트로부터 삼원 전환(TWC) 촉매 복합체를 형성한다. 입구 코트를 다음과 같이 제조한다.
- [0166] 입구 코트
- [0167] TWC 워시코트로  $1.0 \text{ g/in}^3$ 의 부하량으로 필터의 입구 측을 코팅한다. 코팅 후에, 필터와 입구 코트를 건조시키고  $550^\circ\text{C}$ 의 온도에서 약 1시간 동안 하소시킨다.
- [0168] 실시예 23
- [0169] 하나의 입구 코트를 사용하여 삼원 전환(TWC) 촉매 물질을 갖는 입자 필터를 제조한다. 입구 코트는 0.5 내지  $4.0 \text{ g/in}^3$  범위의 양으로 워시코트로부터 형성되고, 워시코트는 팔라듐, 로듐 및 세리아-지르코니아를 포함한다. 이러한 워시코트는 실질적으로 알루미나를 갖지 않고, 총 촉매 물질 부하량의 단지 5 중량% 이하의 알루미나가 존재한다.
- [0170] 실시예 24
- [0171] 2개의 입구 코트를 사용하여 삼원 전환(TWC) 촉매 물질을 갖는 입자 필터를 제조한다. 첫 번째 입구 코트는  $0.25$  내지  $2.0 \text{ g/in}^3$  범위의 양으로 워시코트로부터 형성되고, 여기에서 워시코트는 팔라듐 및 세리아-지르코니아를 포함한다. 두 번째 입구 코트는  $0.25$  내지  $2.0 \text{ g/in}^3$  범위의 양으로 워시코트로부터 형성되고, 여기에서 워시코트는 첫 번째 입구 코트의 세리아-지르코니아와 동일하거나 상이한 세리아-지르코니아 및 로듐을 포함한다. 양쪽 워시코트는 실질적으로 알루미나를 갖지 않고, 총 촉매 물질 부하량의 단지 5 중량% 이하의 알루미나가 존재한다.
- [0172] 본 명세서 전체에서 "한 실시양태", "특정한 실시양태", "하나 이상의 실시양태" 또는 "실시양태"는, 실시양태와 관련하여 설명된 특정한 특성, 구조, 물질 또는 특징들이 본 발명의 적어도 하나의 실시양태에 포함됨을 의미한다. 따라서, 본 명세서에서 "하나 이상의 실시양태에서", "특정한 실시양태에서", "하나의 실시양태에서" 또는 "실시양태에서"와 같은 표현이 반드시 본 발명의 동일한 실시양태만을 가리키는 것은 아니다. 또한, 특정한 특성, 구조, 물질 또는 특징들은 하나 이상의 실시양태에서 적절한 방식으로 조합될 수도 있다.
- [0173] 본 발명은 상기 기재된 실시양태 및 그에 대한 변형을 특별히 언급하여 설명되었다. 본 명세서를 읽거나 해석할 때 추가의 변형 및 변화를 행할 수도 있다. 본 발명의 범주 내에 속하는 이상 이러한 변형 및 변화도 모두 포함되는 것으로 이해된다.

## 도면

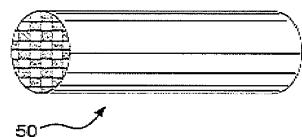
## 도면1



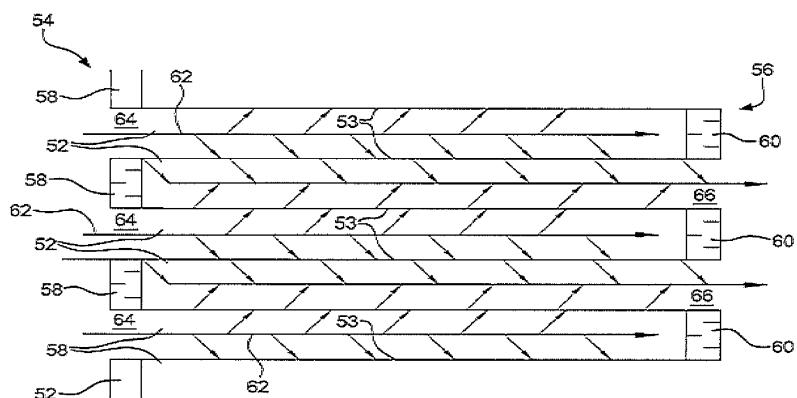
## 도면2



## 도면3



## 도면4



도면5

