



등록특허 10-2125794



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월23일  
(11) 등록번호 10-2125794  
(24) 등록일자 2020년06월17일

- (51) 국제특허분류 (Int. Cl.)  
*F01N 3/035* (2006.01) *B01D 46/24* (2006.01)  
*B01D 53/34* (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)  
*B01J 35/00* (2006.01) *F01N 3/08* (2006.01)  
*F01N 3/10* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*F01N 3/035* (2013.01)  
*B01D 46/24* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7033062
- (22) 출원일자(국제) 2014년04월23일  
심사청구일자 2019년01월29일
- (85) 번역문제출일자 2015년11월19일
- (65) 공개번호 10-2016-0003725
- (43) 공개일자 2016년01월11일
- (86) 국제출원번호 PCT/GB2014/051257
- (87) 국제공개번호 WO 2014/174279  
국제공개일자 2014년10월30일
- (30) 우선권주장  
1307421.6 2013년04월24일 영국(GB)  
(뒷면에 계속)

- (56) 선행기술조사문현  
KR101239602 B1  
KR1020110119748 A

전체 청구항 수 : 총 28 항

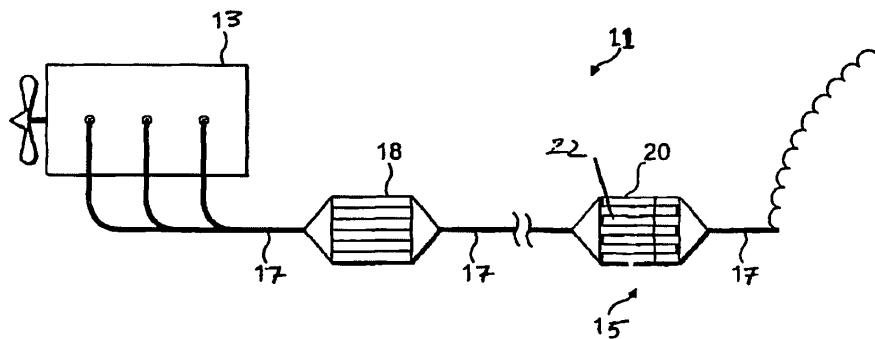
심사관 : 지항재

(54) 발명의 명칭 구역-코팅 측매 워시코트를 포함하는 필터 기재

**(57) 요 약**

포지티브 점화 내연 엔진으로부터 배출된 배기 가스로부터 미립자 물질을 여과하기 위한 측매화 필터는 총 기재 길이를 갖고 세라믹 유입구 벽 표면에 의해 부분적으로 한정된 유입구 채널 및 세라믹 유출구 벽 표면에 의해 부분적으로 한정된 유출구 채널을 갖는 세라믹 다공성 벽-유동형 필터 기재를 포함하며, 여기서 유입구 표면은 제1

(뒷면에 계속)

**대 표 도** - 도4



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

포지티브 점화 내연 엔진으로부터 배출된 배기 가스로부터 미립자 물질을 여과하기 위한 촉매화 필터로서, 여기서 필터는 총 기재 길이를 갖고 세라믹 유입구 벽 표면에 의해 부분적으로 한정된 유입구 채널 및 세라믹 유출구 벽 표면에 의해 부분적으로 한정된 유출구 채널을 갖는 세라믹 다공성 벽-유동형 필터 기재를 포함하며, 여기서 세라믹 유입구 벽 표면은 제1 평균 세공 크기의 세공을 함유하는 제1 다공성 구조에 의해 세라믹 유출구 벽 표면으로부터 분리되고, 여기서 세라믹 다공성 벽-유동형 필터 기재는 촉매 워시코트 조성물로 부분적으로 코팅되고, 여기서 세라믹 다공성 벽-유동형 필터 기재의 워시코팅된 부분의 제2 다공성 구조는 제2 평균 세공 크기의 세공을 함유하고, 여기서 제2 평균 세공 크기는 제1 평균 세공 크기 미만이며, 이때 촉매 워시코트 조성물은 총 기재 길이 미만의 제1 기재 길이의 세라믹 유입구 벽 표면을 포함하는 제1 구역에 배치되고, 여기서 제2 기재 길이의 세라믹 유출구 벽 표면을 포함하는 제2 구역은 워시코트를 전혀 함유하지 않고, 여기서 제1 기재 길이 및 제2 기재 길이의 합은 총 기재 길이의 >100%인 촉매화 필터.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 촉매 워시코트 조성물이 삼원 촉매 워시코트 조성물, 산화 촉매 워시코트 조성물, NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매 워시코트 조성물 및 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매 워시코트 조성물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 촉매화 필터.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 촉매 워시코트 조성물이 삼원 촉매 워시코트 조성물인 촉매화 필터.

#### 청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서, 삼원 촉매 워시코트 조성물이 고표면적 산화물 상에 지지된 적어도 1종의 백금족 금속, 및 산소 저장 성분을 포함하는 것인 촉매화 필터.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 적어도 1종의 백금족 금속이 (i) 백금 및 로듐; (ii) 팔라듐 및 로듐; (iii) 백금, 팔라듐 및 로듐; (iv) 팔라듐 단독; 및 (v) 로듐 단독으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 촉매화 필터.

#### 청구항 6

제2항에 있어서, NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매 워시코트 조성물이

- 지르코니아-기재 혼합 산화물, 세리아-지르코니아 혼합 산화물 또는 임의로 안정화된 알루미나 상에 지지된 로듐; 및
- 알루미나-기재 고표면적 지지체 및 세리아 또는 세리아를 포함하는 혼합 산화물 상에 지지된 백금, 또는 팔라듐, 또는 둘 다; 및
- 세리아 또는 세리아를 포함하는 혼합 산화물 상에 지지된 알칼리 토금속, 알칼리 금속 또는 란타나이드의 혼합물을 포함하는 것인 촉매화 필터.

#### 청구항 7

제2항에 있어서, SCR 촉매 워시코트 조성물이 AEI, MFI (ZSM-5), ERI, 모데나이트, 페리에라이트, BEA, Y, CHA 및 LEV로 이루어진 군으로부터 선택된 합성 알루미노실리케이트 제올라이트 분자체 상에 지지되거나 또는 상기 합성 알루미노실리케이트 제올라이트 분자체에 교환된 Cu, 또는 Fe, 또는 Ce, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 촉매화 필터.

**청구항 8**

제1항 또는 제2항에 있어서, 제1 구역에서의 촉매 워시코트 조성물 로딩이  $>1.60 \text{ g/in}^3$ 인 촉매화 필터.

**청구항 9**

제1항 또는 제2항에 있어서, 제1 기재 길이가 총 기재 길이의 25 내지 75%인 촉매화 필터.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 제1 기재 길이가 총 기재 길이의 <45%인 촉매화 필터.

**청구항 11**

제2항에 있어서, 촉매 워시코트 조성물이 삼원 촉매 워시코트 조성물, 산화 촉매 워시코트 조성물 또는  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매 워시코트 조성물이며, 여기서 제1 구역에서의 총 백금족 금속 로딩이  $>50 \text{ g/ft}^3$ 인 촉매화 필터.

**청구항 12**

제1항 또는 제2항에 있어서, 고체 워시코트 입자를 포함하는 표면 촉매 워시코트 조성물을 포함하며, 여기서 촉매 워시코트 조성물 총이 제2 다공성 구조의 표면 세공을 덮고, 워시코팅된 다공성 기재의 제2 평균 세공 크기의 세공이 촉매 워시코트 조성물에서의 입자 사이의 공간 (입자간 세공)에 의해 부분적으로 한정된 것인 촉매화 필터.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 고체 워시코트 입자의  $D_{90}$  크기가 10 내지  $40 \mu\text{m}$  범위인 촉매화 필터.

**청구항 14**

제12항에 있어서, 고체 워시코트 입자의 평균 입자 크기 ( $D_{50}$ )가 1 내지  $20 \mu\text{m}$  범위인 촉매화 필터.

**청구항 15**

제1항 또는 제2항에 있어서, 워시코트가 고체 워시코트 입자를 포함하며, 여기서 제1 다공성 구조 또는 제2 다공성 구조의 표면에서의 세공이 세공 개구를 포함하고, 워시코트가 모든 표면 세공 개구의 협소화를 유발하는 것인 촉매화 필터.

**청구항 16**

제1항 또는 제2항에 있어서, 워시코트가 고체 워시코트 입자를 포함하며, 여기서 워시코트가 다공성 기재의 제2 다공성 구조 내에 위치하는 것인 촉매화 필터.

**청구항 17**

제15항에 있어서, 고체 워시코트 입자의 평균 크기 ( $D_{50}$ )가 다공성 기재의 평균 세공 크기 미만인 촉매화 필터.

**청구항 18**

제15항에 있어서, 고체 워시코트 입자의  $D_{90}$  크기가 4 내지  $6 \mu\text{m}$  범위인 촉매화 필터.

**청구항 19**

제15항에 있어서, 고체 워시코트 입자의 평균 크기 ( $D_{50}$ )가 1 내지  $3 \mu\text{m}$  범위인 촉매화 필터.

**청구항 20**

제1항 또는 제2항에 있어서, 비코팅된 다공성 기재가  $>40\%$  의 다공도를 갖는 것인 촉매화 필터.

**청구항 21**

제1항 또는 제2항에 있어서, 다공성 기재의 제1 다공성 구조의 제1 평균 세공 크기가 8 내지 45  $\mu\text{m}$ 인 촉매화 필터.

### 청구항 22

제1항 또는 제2항에 따른 촉매화 필터를 포함하며, 여기서 제1 구역이 제2 구역의 상류에 배치된 것인, 포지티브 점화 내연 엔진을 위한 배기 시스템.

### 청구항 23

제22항에 있어서, 배기 시스템이 촉매화 필터의 상류에 배치된 삼원 촉매 조성물 또는  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매 조성물을 포함하는 관통형 모노리스 기재를 포함하는 것인 배기 시스템.

### 청구항 24

제22항에 있어서, 촉매 워시코트 조성물이 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매 워시코트 조성물이며, 질소함유 환원제를 촉매화 필터의 유동 배기 가스 상류에 분사하기 위한 분사기 수단을 포함하는 배기 시스템.

### 청구항 25

제22항에 따른 배기 시스템을 포함하는 포지티브 점화 엔진.

### 청구항 26

제25항에 있어서, 촉매 워시코트 조성물이 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매 워시코트 조성물이며, 촉매화 필터의 상류에 배치된 삼원 촉매 조성물 또는  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매 조성물을 포함하는 관통형 모노리스 기재 상에 암모니아를 배기 시스템 내 발생시키기 위해 적어도 1종의 엔진 실린더를 제어하여 농후 배기 가스를 배출하기 위한 엔진 관리 수단을 포함하는 배기 시스템을 포함하는 포지티브 점화 엔진.

### 청구항 27

제25항에 따른 포지티브 점화 엔진을 포함하는 차량.

### 청구항 28

포지티브 점화 내연 엔진의 배기 가스에서 질소 산화물 및 미립자 물질을 동시에 전환시키는 방법으로서, 총 기재 길이를 갖고 유입구 표면 및 유출구 표면을 갖는 다공성 기재를 포함하는 촉매화 필터와 가스를 접촉시키는 단계를 포함하며, 여기서 유입구 표면은 제1 평균 세공 크기의 세공을 함유하는 제1 다공성 구조에 의해 유출구 표면으로부터 분리되고, 여기서 다공성 기재는 촉매 워시코트 조성물로 부분적으로 코팅되고, 여기서 다공성 기재의 워시코팅된 부분의 제2 다공성 구조는 제2 평균 세공 크기의 세공을 함유하고, 여기서 제2 평균 세공 크기는 제1 평균 세공 크기 미만이며, 이때 촉매 워시코트 조성물은 총 기재 길이 미만의 제1 기재 길이의 유입구 표면을 포함하는 제1 구역에 배치되고, 여기서 제2 기재 길이의 유출구 표면을 포함하는 제2 구역은 워시코트를 전혀 함유하지 않고, 여기서 제1 기재 길이 및 제2 기재 길이의 합은 총 기재 길이의 >100%인 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 특히 포지티브 점화 내연 엔진으로부터 배출된 배기 가스로부터 미립자 물질을 여과하는 촉매화 필터에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002]

포지티브 점화 엔진은 스파크 점화를 사용하여 탄화수소 및 공기 혼합물의 연소를 유발한다. 대조적으로, 압축 점화 엔진은 탄화수소를 압축 공기로 분사함으로써 탄화수소의 연소를 유발한다. 포지티브 점화 엔진은 가솔린 연료, 메탄올 및/또는 에탄올을 포함하는 산소화물과 블렌딩된 가솔린 연료, 액체 석유 가스 또는 압축 천연 가스에 의해 연료공급될 수 있다. 포지티브 점화 엔진은 화학량론적으로 작동된 엔진 또는 희박-연소 작동된 엔

진일 수 있다.

[0003] 주위 PM은 대부분의 저자들에 의해 그의 공기역학 직경 (공기역학 직경은, 공기 중 침강 속도가 측정된 입자와 동일한  $1 \text{ g/cm}^3$  밀도 구체의 직경으로서 정의됨)을 기준으로 하여 하기 카테고리로 나누어진다:

(i) PM-10 –  $10 \mu\text{m}$  미만의 공기역학 직경의 입자;

(ii)  $2.5 \mu\text{m}$  미만의 직경의 미세 입자 (PM-2.5);

(iii)  $0.1 \mu\text{m}$  (또는  $100 \text{ nm}$ ) 미만의 직경의 초미세 입자; 및

(iv)  $50 \text{ nm}$  미만의 직경을 특징으로 하는 나노입자.

[0008] 1990년대 중반 이래로, 미세 및 초미세 입자가 건강에 미치는 악영향의 가능성으로 인해 내연 엔진으로부터 배출되는 미립자의 입자 크기 분포는 점점 더 주목받아 왔다. 주위 공기 중 PM-10 미립자의 농도는 미국 법에 의해 규제된다. 인간 사망률과  $2.5 \mu\text{m}$  미만의 미세 입자의 농도 사이의 강한 상관관계를 나타내는 건강 연구의 결과 때문에, PM-2.5에 대한 새로운 추가의 주위 공기 품질 표준이 미국에서 1997년에 도입되었다.

[0009] 나노입자는 보다 큰 크기의 미립자보다 인간 폐 내에 더 깊이 침투하는 것으로 이해되며 그 결과 이들이 보다 큰 입자보다 더 유해한 것으로 여겨지기 때문에 ( $2.5\text{-}10.0 \mu\text{m}$  범위의 미립자로의 연구의 결과로부터 추정됨), 이제는 관심이 디젤 및 가솔린 엔진에 의해 발생되는 나노입자로 이동해 왔다.

[0010] 디젤 미립자의 크기 분포는 입자 핵형성 및 응집 메카니즘에 상응하는 널리 정립된 이중모드 특성을 가지며, 상응하는 입자 유형은 핵 모드 및 축적 모드로 각각 지칭했다 (도 1 참조). 도 1로부터 알 수 있듯이, 핵 모드에서, 디젤 PM은 매우 작은 질량을 보유하는 다수의 작은 입자로 구성된다. 거의 모든 디젤 미립자는  $1 \mu\text{m}$ 보다 상당히 더 작은 크기를 가지며, 즉 1997년 미국 법 하에 속하는 미세, 초미세 및 나노입자의 혼합물을 포함한다.

[0011] 핵 모드 입자는 대부분 휘발성 응축물 (탄화수소, 황산, 질산 등)로 구성되고 고체 물질, 예컨대 회분 및 탄소를 거의 함유하지 않는 것으로 여겨진다. 축적 모드 입자는 응축물 및 흡착된 물질 (중질 탄화수소, 황 종, 질소 산화물 유도체 등)과 상호혼합된 고형물 (탄소, 금속성 회분 등)을 포함하는 것으로 이해된다. 조대 모드 입자는 디젤 연소 과정에서 발생되는 것으로 여겨지지는 않으며, 엔진 실린더의 벽, 배기 시스템 또는 미립자 샘플링 시스템으로부터 미립자 물질의 침착 및 후속적 재연행과 같은 메카니즘을 통해 형성될 수 있다. 이러한 모드 사이의 관계가 도 1에 제시된다.

[0012] 핵형성 입자의 조성은 엔진 작동 조건, 환경 조건 (특히 온도 및 습도), 희석 및 샘플링 시스템 조건에 따라 변화할 수 있다. 실험실 작업 및 이론은 핵 모드 형성 및 성장의 대부분이 낮은 희석 비 범위에서 발생함을 보여주었다. 이러한 범위에서, 중질 탄화수소 및 황산과 같은 휘발성 입자 전구체의 가스에서 입자로의 전환은, 핵 모드의 동시 핵형성 및 성장, 및 축적 모드에서의 기존 입자 상에의 흡착을 초래한다. 실험실 시험 (예를 들어 SAE 980525 및 SAE 2001-01-0201 참조)은, 공기 희석 온도가 감소함에 따라 핵 모드 형성이 크게 증가하지만, 습도가 영향을 미치는지의 여부에 대해서는 상충되는 증거가 존재함을 보여주었다.

[0013] 일반적으로, 낮은 온도, 낮은 희석 비, 높은 습도 및 긴 체류 시간은 나노입자 형성 및 성장에 유리하다. 연구에 의해, 나노입자는 매우 높은 로딩에서만 고체 분획물인 증거와 함께 중질 탄화수소 및 황산과 같은 휘발성 물질로 주로 이루어져 있음을 알 수 있다.

[0014] 대조적으로, 정상 상태 작동에서 가솔린 미립자의 엔진배출 크기 분포는 약  $60\text{-}80\text{nm}$ 의 피크를 갖는 단일모드 분포를 나타낸다 (예를 들어 SAE 1999-01-3530에서의 도 4 참조). 디젤 크기 분포와 비교하여, 가솔린 PM은 주로 초미세이며 무시할만한 축적 및 조대 모드를 갖는다.

[0015] 디젤 미립자 필터에서의 디젤 미립자 중의 미립자 수집은 다공성 장벽을 사용하여 가스 상으로부터 가스계 미립자를 분리하는 원리를 기반으로 한다. 디젤 필터는 심층 필터 및/또는 표면형 필터로서 한정될 수 있다. 심층 필터에서, 필터 매체의 평균 세공 크기는 수집된 입자의 평균 직경보다 크다. 입자들은 화산 침착 (브라운 운동), 관성 침착 (충돌) 및 유동-라인 차단 (브라운 운동 또는 관성)을 비롯한 심층 여과 메카니즘의 조합을 통해 매체 상에 침착된다.

[0016] 표면형 필터에서, 필터 매체의 세공 직경은 PM의 직경보다 작아서, PM이 체질에 의해 분리된다. 분리는 수집된 디젤 PM 자체의 구축에 의해 수행되고, 이러한 구축은 통상적으로 "여과 케이크"로 지칭되며, 방법은 "케이크

여과"로 지칭된다.

[0017] 디젤 미립자 필터, 예컨대 세라믹 벽유동형 모노리스는 심층 및 표면 여과의 조합을 통해 작용할 수 있는 것으로 이해된다: 여과 케이크는 보다 높은 그을음 로딩에서 심층 여과 용량이 포화되면 성장하고, 미립자 층이 여과 표면을 덮기 시작한다. 심층 여과는 케이크 여과보다 다소 더 낮은 여과 효율 및 더 낮은 압력 강하를 특징으로 한다.

[0018] 가스 상으로부터 가솔린 PM을 분리하기 위해 관련 기술분야에 제안된 다른 기술은 블랙스 회수를 포함한다.

[0019] 2014년 9월 1일부터 유럽에서의 배출 법규 (유로(Euro) 6)는 디젤 및 가솔린 (포지티브 점화) 승용차 둘 다로부터 배출되는 입자 수의 제어를 요구하고 있다. 가솔린 EU 소형 차량에 대해, 허용가능한 한계치는 다음과 같다: 1000mg/km 일산화탄소; 60mg/km 질소 산화물 ( $\text{NO}_x$ ); 100mg/km 총 탄화수소 (이 중  $\leq 68\text{mg/km}$ 가 비-메탄 탄화수소임); 및 4.5mg/km 미립자 물질 ((PM) 직접 분사 엔진의 경우에만). 유로 6 PM 표준은 다년간에 걸쳐 단계적으로 진행될 것이고, 2014년 초로부터의 표준은 km당  $6.0 \times 10^{12}$  (유로 6)로 책정되고, 2017년 초로부터의 표준 책정은 km당  $6.0 \times 10^{11}$  (유로 6+)일 것이다. 실용적 관점에서, 법률로 제정된 미립자의 범위는 23 nm 내지 3  $\mu\text{m}$ 이다.

[0020] 미국에서, 2012년 3월 22일에, 캘리포니아주 대기 자원 위원회 (CARB)는, 3mg/마일 배출 한계를 포함하는 2017년 및 후속 모델 연식 "LEV III" 승용차, 소형 트럭 및 중형 차량부터 신 배출 표준을 채택하였으며, 여기서 다양한 중간 검토에서 실현가능한 것으로 여겨지는 한 1mg/mi의 후속 도입이 가능하다.

[0021] 신 유로 6 (유로 6 및 유로 6+) 배출 표준은 가솔린 배출 표준을 충족시키기 위한 다수의 도전적인 설계 문제를 제시한다. 특히, 예를 들어 EU 주행 사이클에서 최대 온-사이클 배압에 의해 측정 시에 모든 허용가능한 배압에서, PM 가솔린 (포지티브 점화) 배출물의 수를 감소시키며, 동시에 비-PM 오염물, 예컨대 질소의 산화물 ( $\text{NO}_x$ ), 일산화탄소 (CO) 및 미연소 탄화수소 (HC) 중 1종 이상에 대한 배출 표준을 충족시키기 위한 필터 또는 필터를 포함하는 배기 시스템의 설계 방법을 제시한다.

[0022] TWC는 3가지 동시 반응을 촉매하도록 의도된다: (i) 일산화탄소의 이산화탄소로의 산화, (ii) 미연소 탄화수소의 이산화탄소 및 물로의 산화; 및 (iii) 질소 산화물의 질소 및 산소로의 환원. 이를 3가지 반응은 TWC가 화학량론적 점에서 또는 그 주변에서 작동되는 엔진으로부터 배기 가스를 수용하는 경우에 가장 효율적으로 일어난다. 관련 기술분야에 널리 공지된 바와 같이, 가솔린 연료가 포지티브 점화 (예를 들어, 스파크-점화) 내연 엔진에서 연소될 때에 배출되는 일산화탄소 (CO), 미연소 탄화수소 (HC) 및 질소 산화물 ( $\text{NO}_x$ )의 양은 연소 실린더에서의 공연비에 의해 주로 영향을 받는다. 화학량론적으로 균형을 이룬 조성을 갖는 배기 가스는 산화 가스 ( $\text{NO}_x$  및  $\text{O}_2$ ) 및 환원 가스 (HC 및 CO)의 농도가 실질적으로 부합된 것이다. 이러한 화학량론적으로 균형을 이룬 배기 가스 조성을 생성하는 공연비는 전형적으로 14.7:1로서 주어진다.

[0023] 삼원 촉매 (TWC)는 전형적으로 1종 이상의 백금족 금속, 특히 백금, 팔라듐 및 로듐으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 함유한다.

[0024] 이론적으로, 화학량론적으로 균형을 이룬 배기 가스 조성 중  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , CO 및 HC의  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{N}_2$  (및 잔류  $\text{O}_2$ )로의 완전한 전환을 달성하는 것이 가능해야 하고 이것은 TWC의 임무이다. 따라서, 이상적으로, 엔진은 연소 혼합물의 공연비가 화학량론적으로 균형을 이룬 배기 가스 조성을 생성하도록 하는 방식으로 작동되어야 한다.

[0025] 배기 가스의 산화 가스와 환원 가스 사이의 조성 균형을 정의하는 방식은 배기 가스의 람다 ( $\lambda$ ) 값이고, 이는 하기 방정식 1에 따라 정의될 수 있다:

$$\text{실제 엔진 공연비} / \text{화학량론적 엔진 공연비}, \quad (1)$$

[0026] 상기 식에서, 1의 람다 값은 화학량론적으로 균형을 이룬 (또는 화학량론적) 배기 가스 조성을 나타내고,  $>1$ 의 람다 값은 과량의  $\text{O}_2$  및  $\text{NO}_x$ 를 나타내며 조성은 "희박"으로서 기재되고,  $<1$ 의 람다 값은 과량의 HC 및 CO를 나타내며 조성은 "농후"로서 기재된다. 엔진이 작동하는 공연비를 공연비가 발생시키는 배기 가스 조성에 따라 "화학량론적", "희박" 또는 "농후"로서 지칭하는 것이 관련 기술분야에서 또한 통상적이다: 이에 따라 화학량론적-작동 가솔린 엔진 또는 희박-연소 가솔린 엔진.

- [0028] TWC를 사용한  $\text{NO}_x$ 의  $\text{N}_2$ 로의 환원은 배기 가스 조성이 화학량론적으로 희박한 경우에 덜 효과적임을 인식해야 한다. 동일하게, TWC는 배기 가스 조성이 농후한 경우에 CO 및 HC를 덜 산화시킬 수 있다. 따라서, TWC로 유동하는 배기 가스의 조성을 가능한 한 화학량론적 조성에 가깝게 유지하는 것이 과제이다.
- [0029] 물론, 엔진이 정상 상태인 경우에 공연비가 화학량론적이 되도록 보장하는 것은 비교적 용이하다. 그러나, 차량을 추진시키기 위해 엔진을 사용하는 경우에, 필요한 연료의 양은 운전자에 의해 엔진에 가해지는 로딩 요구에 따라 일시적으로 변한다. 이는 삼원 전환을 위해 화학량론적 배기 가스가 발생되도록 공연비를 제어하는 것을 특히 어렵게 만든다. 실제로, 공연비는, 배기 가스 산소 (EGO) (또는 람다) 센서, 소위 폐쇄 루프 피드백 시스템으로부터 배기 가스 조성에 대한 정보를 수신하는 엔진 제어 유닛에 의해 제어된다. 이러한 시스템의 특징은, 공연비를 조정하는 것과 연관된 시간 지연이 존재하기 때문에, 공연비가 화학량론적 점 (또는 제어 설정 점)의 약간 농후함과 약간 희박함 사이에서 진동 (또는 섭동)한다는 점이다. 이러한 섭동은 공연비 및 반응 주파수 (Hz)의 진폭에 의해 특성화된다.
- [0030] 배기 가스 조성이 설정점보다 약간 농후한 경우에는, 소량의 산소가 미반응 CO 및 HC를 소모하는 것, 즉 반응을 더욱 화학량론적으로 만드는 것이 요구된다. 역으로, 배기 가스가 약간 희박하게 된 경우에는, 과량의 산소가 소모되는 것이 요구된다. 이는 섭동 동안 산소를 유리시키거나 흡수하는 산소 저장 성분의 개발에 의해 달성되었다. 현대의 TWC에서 가장 통상적으로 사용되는 산소 저장 성분 (OSC)은 산화세륨 ( $\text{CeO}_2$ ), 또는 세륨을 함유하는 혼합 산화물, 예를 들어  $\text{Ce}/\text{Zr}$  혼합 산화물이다.
- [0031] 전형적인 TWC에서의 활성 성분은 고표면적 산화물 상에 지지된, 로듐과 조합된 백금 및 팔라듐 중 하나 또는 둘 다 또는 심지어 (로듐 없이) 팔라듐 단독, 및 산소 저장 성분을 포함한다.
- [0032] 동등한 관통형 촉매에 비해 유로 6 PM 수치 표준을 충족시키는 삼원 촉매화 미립자 필터에 대한 입자 감소의 최소치는  $\geq 50\%$ 인 것으로 예상된다. 추가로, 동등한 관통형 촉매에 비해 삼원 촉매화 벽유동형 필터에 대한 약간의 배압 증가는 불가피하지만, 경험상 대다수의 승용 차량에 있어서 MVEG-B 주행 사이클에 걸친 피크 배압 ("프레쉬"로부터 3회 시험에 걸친 평균)은  $<200$  mbar, 예컨대  $<180$  mbar,  $<150$  mbar, 바람직하게는  $<120$  mbar, 예를 들어  $<100$  mbar로 제한되어야 한다.
- [0033] 유로 6 배출 표준을 충족시키기 위해 TWC를 필터와 조합하기 위한 최근 많은 노력이 있으며, 예컨대 US 2009/0193796은 탄화수소, 일산화탄소, 질소 산화물 및 미립자를 포함하는 배기 가스의 처리를 위한 가솔린 직접 분사 엔진의 하류의 배출물 처리 시스템을 개시하고 있으며, 여기서 배출물 처리 시스템은 임의로 백금 및 팔라듐으로 이루어진 백금족 금속을 포함하는 산화 촉매로 코팅된 미립자 트랩 구역을 포함한다.
- [0034] 신 배출 표준은 포지티브 점화 내연 엔진으로부터 배출된 배기 가스로부터 미립자 물질을 여과하기 위해 필터의 사용을 강제할 것이다. 그러나, 이러한 미립자 물질의 크기는 디젤 엔진으로부터 배출된 미립자 물질보다 훨씬 더 미세하기 때문에, 설계 과제는 포지티브 점화 배기 가스로부터 그러나 허용 가능한 배압에서 미립자 물질을 여과하는 것이다.
- 발명의 내용**
- [0035] 본 발명자들은 차량 포지티브 점화 엔진의 배기 시스템에 사용하기 위한 필터를 촉매화하여 이에 의해 개별 필터 및 촉매 기재 성분에 비해 배기 시스템 성분의 총 부피 - 이는 공간이 제한될 수 있는 승용 차량에 특히 중요함 -를 감소시키는 방식, 그러나 이는 균질하게 코팅된 촉매화 필터에 비해 낮은 배압을 갖는, 즉 동일한 위시코트 로딩에서 유입구 및 유출구 단부 둘 다를 통해 적용된 코팅을 갖는 방식을 본 발명에 이르러 발견하였다.
- [0036] 한 측면에 따라, 본 발명은 포지티브 점화 내연 엔진으로부터 배출된 배기 가스로부터 미립자 물질을 여과하기 위한 촉매화 필터를 제공하며, 여기서 필터는 총 기재 길이를 갖고 세라믹 유입구 벽 표면에 의해 부분적으로 한정된 유입구 채널 및 세라믹 유출구 벽 표면에 의해 부분적으로 한정된 유출구 채널을 갖는 세라믹 다공성 벽-유동형 필터 기재를 포함하며, 여기서 유입구 표면은 제1 평균 세공 크기의 세공을 함유하는 제1 다공성 구조에 의해 유출구 표면으로부터 분리되고, 여기서 다공성 기재는 촉매 위시코트 조성물로 부분적으로 코팅되고, 여기서 다공성 기재의 위시코팅된 부분의 제2 다공성 구조는 제2 평균 세공 크기의 세공을 함유하고, 여기서 제2 평균 세공 크기는 제1 평균 세공 크기 미만이며, 이때 촉매 위시코트 조성물은 촉매 기재 길이 미만의 제1 기재 길이의 유입구 표면을 포함하는 제1 구역에 배치되고, 여기서 제2 기재 길이의 유출구 표면을 포함하는 제2 구역은 위시코트를 전혀 함유하지 않고, 여기서 제1 구역에서의 기재 길이 및 제2 구역에서의 기재 길이의 합은

>100%이다.

[0037] 본 발명의 제1 측면에 따라, 제2 기재 길이를 갖는 제2 구역은 워시코트를 전혀 함유하지 않는 유출구 표면을 포함한다. 제2 구역이 워시코트를 전혀 함유하지 않기 때문에, "비워시코팅된" 제2 구역의 길이는 항상 총 기재 길이와 실질적으로 동일할 것을 따른다 (벽-유동형 필터의 유출구 채널의 하나의 단부에서 존재하는 임의의 단부 플러그를 고려함). 유입구 표면이 총 기재 길이 미만의 제1 기재 길이를 갖는 제1 구역을 포함하기 때문에, 제1 구역에서의 기재 길이 및 제2 구역에서의 기재 길이의 합은 >100%일 것이다.

[0038] 실시양태에서, 제2 다공성 구조는 제1 다공성 구조로 구성되며, 예를 들어 도 2b 및 2c에 제시된 실시양태에서 워시코트 입자의 적어도 일부는 다공성 구조에 존재한다는 것으로 이해될 것이다.

[0039] 평균 세공 크기는 수은 세공측정법에 의해 결정될 수 있다.

[0040] 실시양태에서, 촉매 워시코트 조성물은 삼원 촉매 워시코트 조성물, 산화 촉매 워시코트 조성물,  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매 워시코트 조성물 또는 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매 워시코트 조성물이지만, 바람직하게는 삼원 촉매 워시코트 조성물이다. 바람직하게는, 그러나, 촉매 워시코트 조성물은 삼원 촉매 워시코트 조성물이다.

[0041] 본 발명의 제1 측면에 사용하기 위한 TWC 워시코트 조성물은 고표면적 산화물, 예를 들어 감마 알루미나 상에 지지된, 로듐과 조합된 백금 및 팔라듐 중 1종 또는 둘 다, 또는 실시양태에서, 팔라듐 단독 (백금 또는 로듐 없음) 또는 로듐 단독 (백금 또는 팔라듐 없음), 및 산소 저장 성분, 예를 들어 세륨을 포함하는 혼합 산화물을 포함하는 산소 저장 성분을 포함한다.

[0042] 산화 촉매 워시코트 조성물은 내화성 금속 산화물, 예를 들어, 활성 알루미나 상에 지지된 비귀금속 촉매제, 백금족 금속 촉매제 또는 둘 다의 조합을 함유할 수 있다. 비귀금속 촉매제는 희토류 금속 산화물, 특히 산화란타넘, 산화세륨 및 산화프라세오디뮴을 포함할 수 있다. 특정한 백금족 금속 촉매제는 백금, 팔라듐, 로듐 및 그의 조합을 포함할 수 있다. 유용한 내화성 금속 산화물은 실리카, 알루미나, 감마-알루미나, 티타니아, 지르코니아, 실리카-알루미나 및 세리아-지르코니아를 포함할 수 있다. 임의로, 촉매 워시코트 조성물은 또한 다른 첨가제, 예컨대 프로모터 및 안정화제를 함유할 수 있다. 문자체, 예컨대 제올라이트는 또한 산화 촉매에 유용할 수 있다.

[0043]  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매 (NAC)는, 예를 들어 미국 특허 번호 5,473,887로부터 공지되어 있으며, 희박 배기 가스 (람다 >1)로부터 질소 산화물 ( $\text{NO}_x$ )을 흡착하고 배기 가스 중의 산소 농도가 감소하는 경우에  $\text{NO}_x$ 를 탈착하도록 설계된다. 탈착된  $\text{NO}_x$ 는 적합한 환원제, 예를 들어 가솔린 연료에 의해  $\text{N}_2$ 로 환원되거나, NAC 그 자체의 촉매 성분, 예컨대 로듐에 의해 촉진되거나, 또는 NAC의 하류에 위치될 수 있다. 실제로, 산소 농도의 제어는, 예를 들어 정상 엔진 구동 작동보다 농후한 (그러나 여전히 화학량론적으로 희박하거나 또는 람다 = 1인 조성물임) NAC의 계산된 나머지  $\text{NO}_x$  흡착 용량에 간헐적으로 반응하여 목적하는 산화환원 조성물로 화학량론적으로 또는 화학량론적으로 농후하게 (람다 <1) 조정될 수 있다. 산소 농도는 다수의 수단, 예를 들어 스크립팅, 또는 예컨대 배기 행정 동안 엔진 실린더 내로의 추가의 탄화수소 연료의 분사, 또는 엔진 매니폴드의 배기 가스 하류로의 탄화수소 연료의 직접 분사에 의해 조정될 수 있다.

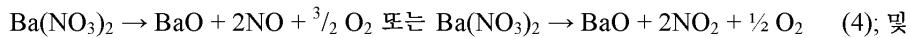
[0044] 전형적인 NAC 제제는 촉매 산화 성분, 예컨대 백금, 상당량의 (즉 TWC 중의 프로모터와 같이 프로모터로서 사용하는데 요구되는 것보다 실질적으로 더 많은)  $\text{NO}_x$ -저장 성분, 예컨대 바륨 또는 세리아 ( $\text{CeO}_2$ ), 및 환원 촉매, 예를 들어 로듐을 포함한다. 이 제제에 대한 희박 배기 가스로부터의  $\text{NO}_x$ -저장에 대해 통상적으로 제공되는 한 예카니즘은 하기이다:



[0045] 반응 (2)에서, 산화질소는 백금 상의 활성 산화 부위 상의 산소와 반응하여  $\text{NO}_2$ 를 형성한다. 반응 (3)은 무기 질산염 형태의 저장 물질에 의한  $\text{NO}_2$ 의 흡착을 포함한다.

[0047] 보다 낮은 산소 농도에서 및/또는 승온에서, 질산염 종은 열역학적으로 불안정해지고, 분해되어 하기 반응 (4)

에 따라 NO 또는  $\text{NO}_2$ 를 생성한다. 적합한 환원제의 존재 하에, 이들 질소 산화물은 후속적으로 일산화탄소, 수소 및 탄화수소에 의해  $\text{N}_2$ 로 환원되며, 이는 환원 촉매 상에서 발생할 수 있다 (반응 (5) 참조).



[0048]

[0049] (다른 반응은  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 8\text{H}_2 \rightarrow \text{BaO} + 2\text{NH}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ 에 이어서  $\text{NH}_3 + \text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2 + y\text{H}_2\text{O}$  또는  $2\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  등을 포함함).

[0050]

상기 (2)-(5)의 반응에서, 반응성 바륨 종이 산화물로서 제공된다. 그러나, 공기의 존재 하에 대부분의 바륨이 탄산염 또는 가능하게는 수산화물의 형태로 존재하는 것으로 이해된다. 통상의 기술자는 산화물 이외의 바륨의 종 및 배기 스트림에서의 촉매 코팅의 순서 및  $\text{NO}_x$  흡수를 위해 포함되는 임의의 다른 알칼리 토금속, 알칼리 금속 또는 란타나이드에 따라 상기 반응식을 채택할 수 있다.

[0051]

별집형 관통형 모노리스 기재 상에 코팅된 현대  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매는 전형적으로 적층 배열로 배열된다. 그러나, 필터 기재 상에 적용된 다중 층은 배압 문제를 초래할 수 있다. 따라서, 본 발명에 사용하기 위한  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매가 "단일 층"  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매인 경우가 매우 바람직하다. 특히 바람직한 "단일 층"  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매는 자르코니아-기재 혼합 산화물, 세리아-자르코니아 혼합 산화물 또는 임의로 안정화된 알루미나 (예를 들어 실리카 또는 란타나 또는 또 다른 희토류 요소로 안정화됨) 상에 지지된 로듐의 제1 성분을 백금 및/또는 팔라듐을 지지하는 제2 성분과 조합하여 포함한다. 제2 성분은 알루미나-기재 고표면적 지지체 및 미립자 "벌크" 세리아 ( $\text{CeO}_2$ ) 성분 또는 세리아를 포함하는 혼합 산화물 (즉, 미립자 지지체 상에 지지된 가용성 세리아는 아니지만 Pt 및/또는 Pd를 그 자체로 지지할 수 있는 "벌크" 세리아) 상에 지지된 백금 및/또는 팔라듐을 포함한다. 미립자 세리아 (또는 세리아를 포함하는 혼합 산화물)는  $\text{NO}_x$  흡수제 성분을 포함하고, 백금 및/또는 팔라듐 이외에도 알칼리 토금속 및/또는 알칼리 금속, 바람직하게는 바륨을 지지한다. 예를 들어, 알루미나-기재 고표면적 지지체는 마그네슘 알루미네이트, 예를 들어  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 일 수 있다.

[0052]

바람직한 "단일 층" NAC 조성물은 로듐 및 백금 및/또는 팔라듐 지지체 성분의 혼합물을 포함한다. 이들 성분은 개별적으로 제조될 수 있고, 즉 혼합물로 이들을 합하기 전에 사전-형성될 수 있거나, 또는 로듐, 백금 및 팔라듐 염 및 지지체 및 다른 성분을 합하고, 로듐, 백금 및 팔라듐 성분이 우선적으로 가수분해되어 목적 지지체 상에 침착될 수 있다.

[0053]

본 발명에 유용한 SCR 촉매는 바람직하지 않은 비-선택적 부반응, 예컨대  $2\text{NH}_3 + 2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ 에 우선하여 반응  $4\text{NH}_3 + 4\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (즉 1:1  $\text{NH}_3:\text{NO}$ );  $4\text{NH}_3 + 2\text{NO} + 2\text{NO}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (즉 1:1  $\text{NH}_3:\text{NO}_x$ ; 및  $8\text{NH}_3 + 6\text{NO}_2 \rightarrow 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  (즉 4:3  $\text{NH}_3:\text{NO}_x$ )을 선택적으로 촉진하며, 내화성 산화물 또는 분자체 상에 지지된 Cu, Hf, La, Au, In, V, 란타나이드 및 VIII족 전이 금속, 예컨대 Fe 중 적어도 1종으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 특히 바람직한 금속은 합성 알루미노실리케이트 제올라이트 분자체 상에 지지되거나 또는 상기 합성 알루미노실리케이트 제올라이트 분자체에 교환된 Ce, Fe 및 Cu 및 그의 임의의 2종 이상의 조합이다. 적합한 내화성 산화물은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  및 그의 2종 이상을 함유하는 혼합 산화물을 포함한다. 비-제올라이트 촉매는 또한 산화텅스텐, 예를 들어  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_x/\text{CeZrO}_2$ ,  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  또는  $\text{Fe}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ 를 포함할 수 있다.

[0054]

특히 바람직한 실시양태에서, SCR 촉매 워시코트는 적어도 1종의 분자체, 예컨대 알루미노실리케이트 제올라이트 또는 SAPO를 포함한다. 적어도 1종의 분자체는, 예를 들어 소형 세공 분자체, 중형 세공 분자체 또는 대형 세공 분자체일 수 있다. 본원의 "소형 세공 분자체"에 의해 본 발명자들은 8의 최대 고리 크기를 함유하는 분자체, 예컨대 CHA를 의미하고; 본원의 "중형 세공 분자체"에 의해 본 발명자들은 10의 최대 고리 크기를 함유하는 분자체, 예컨대 ZSM-5를 의미하고; 본원의 "대형 세공 분자체"에 의해 본 발명자들은 12의 최대 고리 크기를 갖는 분자체, 예컨대 베타를 의미한다. 소형 세공 분자체는 SCR 촉매에 사용하는데 잠재적으로 유리하다 - 예

를 들어 WO 2008/132452 참조.

[0055] 본 발명에서 SCR 촉매로서 응용된 바람직한 문자체는 AEI, ZSM-5, ZSM-20, ERI, 예컨대 ZSM-34, 모데나이트, 페리에라이트, BEA, 예컨대 베타, Y, CHA, LEV, 예컨대 Nu-3, MCM-22 및 EU-1, 바람직하게는 AEI 또는 CHA로 이루어진 군으로부터 선택되며 약 10 대 약 50, 예컨대 약 15 대 약 40의 실리카-대-알루미나 비를 갖는 합성 알루미노실리케이트 제올라이트 문자체이다.

[0056] 배기 시스템에서 상류 측으로의 배향에 의도된 제1 구역은 이전에 간주된 가장 높은 워시코트 로딩, 예를 들어 WO 2010/097634에서의 실시예에 개시된 것들보다 더 높을 수 있는 반면에, 제2 구역은 워시코트를 전혀 함유하지 않는 것이 본 발명의 특정한 특징이다. 첨부된 실시예에서, 생성된 삼원 촉매화 필터는 동일한 백금족 금속 로딩에서 균질한 구역-코팅 필터보다 낮은 배압을 갖는다. 특정한 실시양태에서, 제1 구역에서의 워시코트 로딩은  $>1.60 \text{ g/in}^3$ , 예컨대  $>2.00 \text{ g/in}^3$  또는 예를 들어 1.6 내지  $2.4 \text{ g/in}^3$ 이고, 바람직한 실시양태에서 제1 구역에서의 워시코트 로딩은  $>2.4 \text{ g/in}^3$ 이다. 바람직하게는, 그러나, 제1 구역에서의 워시코트 로딩은  $\leq 3.0 \text{ g/in}^3$ 이다.

[0057] 본 발명에서, 유출구 표면은 워시코트를 전혀 함유하지 않기 때문에, 제2 기재 길이는 항상 100%이다. 실시양태에서, 제1 구역 길이 (즉 총 기재 길이 미만의 제1 기재 길이)는 총 기재 길이의 25-75%, 예를 들어 50%일 수 있다. 그러나, 바람직한 실시양태에서, 제1 구역에서의 기재 길이는 총 기재 길이의 <50%이다. 바람직한 실시양태는 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매 워시코트 조성물을 포함하는 실시양태, 산화 촉매 워시코트 조성물을 포함하는 실시양태, 또는 촉매화 필터의 상류에 삼원 촉매 조성물을 포함하는 관통형 모노리스 기재를 포함하는 배기 시스템에 사용되는 경우에 삼원 촉매 워시코트 조성물을 포함하는 바람직한 실시양태에 바람직하다. 이는 필터가 보다 낮은 배압을 갖기 때문이지만, 전체로서의 시스템은, 예를 들어 CO, HC 및 NO<sub>x</sub>의 환원을 위한 배출 표준을 충족시키기 위해 충분한 백금족 금속을 함유한다.

[0058] 실시양태에서, 제1 구역에서의 기재 길이는 총 기재 길이의 <45%, 예컨대 <40%, 예를 들어 <35%이다.

[0059] 그러나, 촉매 워시코트 조성물이 SCR 촉매 워시코트 조성물인 실시양태에서, 시스템에서 목적하는 전체 수준의 NO<sub>x</sub> 전환을 달성하기 위해, 보다 긴 제1 구역 길이, 예를 들어 >50%가 바람직할 수 있다. 의심을 피하기 위해, 그러나, 상기 단락에서의 제한, 즉 "실시양태에서, 제1 구역에서의 기재 길이는 <45% 등이다"는 SCR 촉매 워시코트 조성물을 포함하는 본 발명의 제1 측면에 따른 필터에 동등하게 적용될 수 있는 것으로 이해될 것이다.

[0060] 귀금속, 구체적으로 백금족 금속을 포함하는 실시양태에서, 예컨대 촉매 워시코트 조성물이 삼원 촉매, NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매 또는 산화 촉매인 실시양태에서, 제1 구역에서의 총 귀금속 로딩은  $>50\text{g/ft}^3$ 일 수 있지만, 바람직하게는  $60\text{-}250\text{g/ft}^3$ , 전형적으로  $70\text{-}150\text{g/ft}^3$ 이다.

[0061] 바람직한 실시양태에서, 제1 구역은 표면 워시코트를 포함하며, 여기서 워시코트 층은 실질적으로 다공성 구조의 표면 세공을 덮고, 워시코팅된 다공성 기재의 세공은 워시코트에서의 입자 사이의 공간 (입자간 세공)에 의해 부분적으로 한정된다. 이 바람직한 실시양태에서, 다공성 워시코트의 평균 입자간 세공 크기는 5.0nm 내지 5.0  $\mu\text{m}$ , 예컨대 0.1-1.0  $\mu\text{m}$ 이다. 표면 코팅된 다공성 필터 기재를 제조하는 방법은 중합체, 예를 들어 폴리 비닐 알콜 (PVA)을 다공성 구조 내로 도입하고, 워시코트를 중합체를 포함하는 다공성 필터 기재에 적용하고, 건조시키고, 이어서 코팅된 기재를 소성시켜 중합체를 연소시키는 것을 포함한다. 제1 실시양태의 개략적 표현은 도 2a에 제시된다.

[0062] 이러한 제1 표면 코팅 실시양태에서의 고체 워시코트 입자의 D90은 0.1 내지 20  $\mu\text{m}$ , 또는 10 내지 40  $\mu\text{m}$ , 예컨대 15 내지 30  $\mu\text{m}$  또는 12 내지 25  $\mu\text{m}$  또는  $>15 \mu\text{m}$ , 예컨대 18 내지 40  $\mu\text{m}$ , 예를 들어 20 내지 35  $\mu\text{m}$  또는 25 내지 30  $\mu\text{m}$  범위일 수 있다. 본원에 사용된 "D90"은 존재하는 입자의 90%가 명시된 범위 이내의 직경을 갖는 것인 워시코트에서의 입자 크기 분포를 정의한다. 실시양태에서, 고체 워시코트 입자의 상응하는 평균 입자 크기 (D50)는 1 내지 40  $\mu\text{m}$ , 예를 들어 1 내지 20  $\mu\text{m}$ , 예컨대 4 내지 15  $\mu\text{m}$ , 예컨대 5 내지 12  $\mu\text{m}$  또는 7 내지 10  $\mu\text{m}$  범위이다. 특정 실시양태에서, D50 입자 크기는 5  $\mu\text{m}$ 이고, 상응하는 D90은 약 15  $\mu\text{m}$ 이다. 또 다른 실시양태에서, D50 입자 크기가 7-10  $\mu\text{m}$ , 예를 들어 7-8  $\mu\text{m}$ 인 경우에, D90 입자 크기는 약 20  $\mu\text{m}$ 이다. 워시코트에서의 입자 크기의 범위가 넓을수록, 유사하게는 워시코트가 다공성 기재의 다공성 구조에 보다 많이 진입할 수 있는 것으로 이해될 것이다.

- [0063] TWC 실시양태에서, 산소 저장 성분은 고표면적 산화물과 상이한 입자 크기를 가질 수 있다. 따라서, OSC는 1-10  $\mu\text{m}$ , 예컨대 4 내지 6  $\mu\text{m}$ 의 D50을 가질 수 있고; 고표면적 산화물은 1-10  $\mu\text{m}$ , 예컨대 4 내지 6  $\mu\text{m}$ 의 D50을 가질 수 있다.
- [0064] 추가의 TWC 실시양태에서, 고체 워시코트 입자의 D90은 0.1 내지 20  $\mu\text{m}$  범위이다. 다시, OSC의 D90은 고표면적 산화물의 것과 상이할 수 있다. 따라서, OSC의 D90은 <18  $\mu\text{m}$ 일 수 있고, 고표면적 산화물의 D90은 <20  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0065] 본원에 개시된 D50 및 D90 측정은 말번 마스터사이저(Malvern Mastersizer) 2000을 사용하여 레이저 회절 입자 크기 분석에 의해 수득하였으며, 이는 부피-기반 기술 (즉 D50 및 D90은  $D_{v50}$  및  $D_{v90}$  (또는  $D(v,0.50)$ ) 및  $D(v,0.90)$ 으로도 지칭될 수 있음)이며 입자 크기 분포를 결정하기 위해 수학적 미(Mie) 이론 모델을 적용한다. 회색 워시코트 샘플을 중류수 중에서 계면활성제 없이 30초 동안 35 와트에서 초음파처리에 의해 제조하였다.
- [0066] 다공성 필터 기재를 코팅하는 방법은 통상의 기술자에게 공지되어 있으며, (a) 지지체의 상단 상에 방지 수단을 위치시키는 단계, (b) 액체 성분의 미리 결정된 양을 상기 방지 수단 내에 투입하는 단계, 및 (c) 압력 또는 진공을 적용함으로써, 상기 액체 성분을 지지체 중 적어도 일부 내에 끌어오고, 지지체 내에 실질적으로 상기 양 모두를 보유하는 단계를 (a)에 이어서 (b) 또는 (b)에 이어서 (a)의 순서로 포함하는, WO 99/47260에 개시된 방법, 즉 모노리스 지지체를 코팅하는 방법을 제한 없이 포함한다. 이러한 공정 단계는 임의적인 하소/소성에 의해 제1 코팅의 건조 후 모노리스 지지체의 또 다른 단부로부터 반복될 수 있다.
- [0067] 대안적으로, WO 2011/080525에 개시된 방법, 즉 (i) 벌집형 모노리스 기재를 실질적으로 수직으로 유지하는 단계; (ii) 액체의 미리 결정된 부피를 기재의 하단부에서의 채널의 개방 단부를 통해 기재 내로 도입하는 단계; (iii) 도입된 액체를 기재 내에 밀봉하여 보유하는 단계; (iv) 보유된 액체를 함유하는 기재를 뒤집는 단계; 및 (v) 기재의 뒤집혀진 하단부에서의 기재의 채널의 개방 단부에 진공을 적용하여 기재의 채널을 따라 액체를 끌어오는 단계를 포함하는 방법이 사용될 수 있다.
- [0068] 제2 실시양태에 따라, 워시코트는 유입구 표면 상에 및 또한 다공성 기재의 다공성 구조 내에 코팅될 수 있다. 본 발명자들은 유입구 및/또는 유출구 표면에서의 세공 개구 주위를 코팅하여, 예를 들어 무가공 필터 기재의 표면 세공 크기를 협소화시킨 표면은 세공 부피를 실질적으로 제한하지 않으면서 PM을 포함하는 가스 상의 상호 작용을 촉진시켜, 배압의 유의한 증가를 초래하지 않는 것으로 여겨진다. 즉, 다공성 구조의 표면에서의 세공은 세공 개구를 포함하고, 워시코트는 실질적으로 모든 세공 개구의 협소화를 유발한다. 제2 실시양태의 개략적 표현은 도 2b에 제시된다.
- [0069] 제2 실시양태에 따른 필터의 제조 방법은 점도 및 표면 습윤 특성의 조정, 및 다공성 기재를 코팅한 후의 적절한 진공의 적용을 비롯한 통상의 기술자에게 공지된 워시코트의 적절한 제형화를 포함할 수 있다 (또한 WO 99/47260 참조).
- [0070] 제1 및 제2 실시양태에서, 유입구 표면은 복수의 워시코트 층, 예를 들어  $\text{NO}_x$  흡수제 층매 또는 TWC 조성물을 포함할 수 있으며, 여기서 복수의 층 내의 각각의 워시코트 층은 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, 예를 들어 제1 층의 평균 세공 크기는 제2 층의 것과 상이할 수 있다.
- [0071] 제3 실시양태에 따라, 워시코트는 실질적으로 다공성 기재의 다공성 구조 내에 위치, 즉 침투한다. 이러한 제3 실시양태의 개략적 표현은 도 2c에 제시된다. 제3 실시양태에 따른 필터의 제조 방법은 점도 조정, 낮은 습윤 특성의 선택, 및 다공성 기재를 워시코팅한 후의 적절한 진공의 적용을 비롯하여 통상의 기술자에게 공지된 워시코트의 적절한 제형화를 포함한다 (또한 WO 99/47260 참조). 대안적으로, 다공성 기재를 적절한 염 용액에 침지시키고, 수득된 생성물을 건조 및 소성시킬 수 있다.
- [0072] EP 1663458은 필터가 벽유동형 모노리스이고 SCR 층매 조성물이 벽유동형 모노리스의 벽을 침투하는 것인 SCR 필터를 개시하고 있다. 상기 명세서는 일반적으로 벽유동형 필터의 벽이 1종 이상의 층매 물질을 그 상에 또는 그 내에 (즉 둘 다는 아님) 함유할 수 있는 것으로 개시하고 있다. 개시내용에 따라, "침투한다"는, 벽유동형 모노리스 기재 상의 층매 슬러리의 분산을 기재하는데 사용되는 경우에, 층매 조성물이 기재의 벽 전반에 걸쳐 분산되는 것을 의미한다.
- [0073] 워시코트의 적어도 일부가 다공성 구조 내에 있는 제2 및 제3 실시양태에서, 고체 워시코트 입자의 크기, 예를 들어 평균 크기는 다공성 필터 기재의 평균 세공 크기 미만, 예를 들어 0.1 내지 20  $\mu\text{m}$ , 예컨대 1 내지 18  $\mu\text{m}$ , 1 내지 16  $\mu\text{m}$ , 2 내지 15  $\mu\text{m}$  또는 3 내지 12  $\mu\text{m}$  범위일 수 있다. 특정한 실시양태에서, 고체 워시코트 입자의

상기 언급된 크기는 평균 크기 대신에 D90이다. 바람직한 실시양태에서, 적어도 1종의 벽-내 유입구 코팅 조성물은 1 내지  $3\text{ }\mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기 (D50)를 갖는다. 이러한 실시양태에서, 적어도 1종의 벽-내 유입구 코팅 조성물은 4 내지  $6\text{ }\mu\text{m}$ 의 D90 입자 크기를 가질 수 있다.

[0074] 본 발명에 따라, 필터는 복수의 유입구 채널 및 복수의 유출구 채널을 갖는 세라믹 다공성 필터 기재를 포함하는 벽유동형 필터이며, 여기서 각각의 유입구 채널 및 각각의 유출구 채널은 다공성 구조의 세라믹 벽에 의해 부분적으로 한정되고, 여기서 각각의 유입구 채널은 다공성 구조의 세라믹 벽에 의해 유출구 채널로부터 분리된다. 이러한 필터 배열은 또한 SAE 810114에 개시되어 있으며, 추가 세부사항에 대해서는 이 문현을 참조할 수 있다.

[0075] 비교적 보다 큰 디젤 PM 성분이 디젤 미립자 필터의 고체 전방 영역 상에 충돌하여 개방 채널로의 접근을 케이킹 및 파울링하지 않으면서 필터의 유입구 채널에 진입할 수 있도록, 본 발명에 사용하기 위한 벽유동형 필터가 최대 300 셀 / 제곱 인치 (cpsi) 또는 그 초과, 예컨대 350 cpsi, 400, cpsi, 600 cpsi, 900 cpsi 또는 심지어 1200 cpsi일 수 있는 반면에, 디젤 벽유동형 필터의 셀 밀도는 일반적으로 300 cpsi 미만, 예를 들어 100 또는 200 cpsi인 점에서 실제 사용되는 디젤 벽유동형 필터의 셀 밀도는 본 발명에 사용하기 위한 벽유동형 필터와 상이할 수 있다.

[0076] 보다 높은 셀 밀도를 사용하는 이점은 필터가 디젤 미립자 필터보다 감소된 횡단면, 예를 들어 직경을 가질 수 있다는 것이며, 이는 차량 상에 배기 시스템을 위치시키기 위한 설계 옵션을 증가시키는 유용한 실제적인 이점이다.

[0077] 본 발명에 사용하기 위한 필터의 이익은 비코팅된 다공성 기재의 다공도에 실질적으로 무관한 것으로 이해될 것이다. 다공도는 다공성 기재에서의 공극 공간의 백분율의 척도이며, 배기 시스템에서의 배압과 관련된다: 일반적으로, 다공도가 낮을수록, 배압은 높다. 그러나, 본 발명에 사용하기 위한 필터의 다공도는 전형적으로 >40% 또는 >50%이고, 유리하게는 45-75%, 예컨대 50-65% 또는 55-60%의 다공도가 사용될 수 있다. 워시코팅된 다공성 기재의 평균 세공 크기는 여파에 있어서 중요하다. 따라서, 평균 세공 크기가 또한 비교적 높기 때문에 불량 필터인 비교적 높은 다공도의 다공성 기재를 갖는 것이 가능하다.

[0078] 실시양태에서, 예를 들어 다공성 필터 기재의 다공성 구조의 표면 세공의 제1 평균 세공 크기는 8 내지  $45\text{ }\mu\text{m}$ , 예를 들어 바람직하게는 8 내지  $25\text{ }\mu\text{m}$ , 10 내지  $20\text{ }\mu\text{m}$  또는 10 내지  $15\text{ }\mu\text{m}$ 이다. 바람직한 실시양태에서, 제1 평균 세공 크기는  $>18\text{ }\mu\text{m}$ , 예컨대 15 내지  $45\text{ }\mu\text{m}$ , 20 내지  $45\text{ }\mu\text{m}$ , 예를 들어 20 내지  $30\text{ }\mu\text{m}$ , 또는 25 내지  $45\text{ }\mu\text{m}$ 이다.

[0079] 제2 측면에 따라, 본 발명은 본 발명의 제1 측면에 따른 촉매화 필터를 포함하는 포지티브 점화 내연 엔진을 위한 배기 시스템을 제공하며, 여기서 제1 구역은 제2 구역의 상류에 배치된다.

[0080] 본 발명에 따른 제2 측면의 특히 바람직한 실시양태에서, 배기 시스템은 촉매화 필터의 상류에 배치된 삼원 촉매 조성물 또는  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매 조성물을 포함하는 관통형 모노리스 기재를 포함한다. 이는 촉매 워시코트 조성물이 삼원 촉매 워시코트 조성물인 본 발명의 제1 측면의 실시양태에 특히 바람직한 배열이며, 이는 3원 촉매 부피가 상류 관통형 모노리스 기재 코팅 및 본 발명의 제1 측면에 따른 필터의 제1 구역에서의 코팅으로 구성되기 때문에 본 발명에 따른 제1 측면의 필터가 시스템에서 보다 적은 배압을 제공하지만 시스템 전체에서의  $\text{NO}_x$  전환이 유지되기 때문이다.

[0081] SCR 촉매를 포함하는 배기 시스템은  $\text{NO}_x$  환원 반응을 촉진하도록, 즉 효과적이도록 질소함유 환원제를 필요로 하며, 질소함유 환원제는 SCR 촉매 내로 유동하는 배기 가스 중에 존재하여야 한다. 적합한 질소함유 환원제는 암모니아를 포함한다. 암모니아는 카르bam산암모늄 (고체)을 가열함으로써 발생될 수 있고, 발생된 암모니아는 배기 가스 내로 분사될 수 있다. 대안적으로, 암모니아는, 예를 들어 필터의 상류에 배치된 NAC의 농후한 재생 동안에 또는 TWC를 엔진-유래 농후 배기 가스와 접촉시킴으로써 계내 발생될 수 있다 (상기 반응 (4) 및 (5)에 대한 대안 참조).

[0082] 계내 암모니아 발생에 대안적으로 또는 추가로, 질소함유 환원제 또는 그의 전구체는 배기 가스에 직접 분사될 수 있다. 적합한 전구체는 포름산암모늄 및 우레아를 포함한다. 암모니아 및 다른 부산물로의 전구체의 분해는 열수 또는 촉매 가수분해에 의할 수 있다. 따라서, 실시양태에서, 본 발명의 제2 측면에 따른 배기 시스템은 질소함유 환원제를 촉매화 필터의 유동 배기 가스 상류에 분사하기 위한 분사기 수단을 포함할 수 있다. 이러한 분사기는 이러한 질소함유 환원제 전구체의 공급원, 예를 들어 그의 탱크에 유체적으로 연결되고, 배기 스

트립 내로의 전구체의 벨브-제어 투입은 적합하게 프로그램화된 엔진 관리 수단, 및 관련 배기 가스 조성물을 모니터링하는 센서에 의해 제공된 밀폐 루프 또는 개방 루프 피드백에 의해 조절된다.

[0083] 추가의 바람직한 실시양태에서, 필터는  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매 워시코트로 촉매화되고, SCR 촉매 (바람직하게는 상기 개시된 임의의 바람직한 SCR 촉매)를 포함하는 별집형 기재 모노리스가 필터의 하류에 배치된다. 예를 들어  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매의  $\text{NO}_x$  흡수 용량을 재생하기 위한 엔진의 간헐적 농후 작동은 하류 SCR 촉매 상의  $\text{NO}_x$ 를 환원시키는데 사용하기 위해 TWC 또는  $\text{NO}_x$  흡수제 상에 암모니아를 계내 발생시킬 수 있다.

[0084] 따라서, 본 발명의 제2 측면에 따른 포지티브 점화 엔진의 배기 시스템은 하기 배열 중 하나에 따라 상류에서 하류로의 유동 방향으로 배치된 일련의 모노리스 기재를 포함할 수 있다:

[0085] (i) 관통형 모노리스 기재에 이어서 본 발명의 제1 측면에 따른 TWC를 포함하는 필터 기재 상의 TWC;

[0086] (ii) 관통형 모노리스 기재에 이어서 본 발명의 제1 측면에 따른 SCR 촉매를 포함하는 필터 기재 상의 TWC (여기서 엔진은 농후하게 작동하도록 간헐적으로 구성되어, TWC 성분 상에 암모니아를 계내 발생시킴);

[0087] (iii) 관통형 모노리스 기재에 이어서 본 발명의 제1 측면에 따른 SCR 촉매를 포함하는 필터 기재 상의  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매 (여기서, 엔진은 농후하게 작동하도록 간헐적으로 구성되어,  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매 성분 상에 암모니아를 계내 발생시킴);

[0088] (iv) 본 발명의 제1 측면에 따른 필터 기재에 이어서 SCR 촉매를 포함하는 관통 별집형 기재 상의  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매 (여기서, 엔진은 농후하게 작동하도록 간헐적으로 구성되어,  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매 성분 상에 암모니아를 계내 발생시킴);

[0089] (v) TWC가 본 발명에 따른 필터 기재 상에 있고 관통형 기재 모노리스가 SCR 촉매를 포함하는 것을 제외하고는 (ii)와 같음;

[0090] (vi) 관통형 모노리스 기재 상의 TWC가 관통형 모노리스 기재 상의  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매의 상류에 배치된 것을 제외하고 (iii)과 같음 (여기서, 암모니아는 TWC 성분 및  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매 성분 둘 다 상에 발생될 수 있음);

[0091] (vii) 관통형 모노리스 기재 상의 TWC가 본 발명의 제1 측면에 따른 필터 상의  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매의 상류에 배치된 것을 제외하고는 (iv)와 같음 (여기서, 암모니아는 TWC 성분 및  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매 성분 둘 다 상에 계내 발생될 수 있음); 및

[0092] (viii) (ii)-(vii) 중 어느 하나와 같음 (여기서 계내 암모니아 발생 시스템 대신에 또는 그 이외에도, 질소함유 환원제 또는 그의 전구체를 분사하기 위한 분사기 수단은 SCR 촉매의 상류에 그러나 TWC 또는  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매의 하류에 배치됨).

[0093] 제3 측면에 따라, 본 발명은 본 발명의 제2 측면에 따른 배기 시스템을 포함하는 포지티브 점화 엔진을 제공한다.

[0094] 본 발명의 제3 측면에 따른 바람직한 실시양태에서, 촉매 워시코트 조성물은 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매 워시코트 조성물이고, 시스템은 촉매화 필터의 상류에 배치된 삼원 촉매 조성물 또는  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매 조성물을 포함하는 관통형 모노리스 기재 상에 암모니아를 계내 발생시키기 위해 적어도 1종의 엔진 실린더를 제어하여 엔진으로부터 농후 배기 가스를 배출하기 위한 엔진 관리 수단을 포함한다.

[0095] 본 발명의 이러한 측면에 사용하기 위한 포지티브 점화 내연 엔진, 예컨대 스파크 점화 내연 엔진은 가솔린 연료, 메탄올 및/또는 에탄올을 포함하는 산소화물과 블렌딩된 가솔린 연료, 액체 석유 가스 또는 압축 천연 가스에 의해 연료공급될 수 있다. 포지티브 점화 엔진은 화학량론적으로 작동된 엔진 또는 희박-연소 작동된 엔진일 수 있다.

[0096] 제4 측면에 따라, 본 발명은 본 발명의 제4 측면에 따른 포지티브 점화 엔진을 포함하는 차량을 제공한다.

[0097] 제5 측면에 따라, 본 발명은 총 기재 길이를 갖고 유입구 표면 및 유출구 표면을 갖는 다공성 기재를 포함하는 촉매화 필터와 가스를 접촉시키는 단계를 포함하는, 포지티브 점화 내연 엔진의 배기 가스에서 질소 산화물 및 미립자 물질을 동시에 전환시키는 방법을 제공하며, 여기서 유입구 표면은 제1 평균 세공 크기의 세공을 함유하

는 제1 다공성 구조에 의해 유출구 표면으로부터 분리되고, 여기서 다공성 기재는 촉매 워시코트 조성물로 부분적으로 코팅되고, 여기서 다공성 기재의 워시코팅된 부분의 제2 다공성 구조는 제2 평균 세공 크기의 세공을 함유하고, 여기서 제2 평균 세공 크기는 제1 평균 세공 크기 미만이며, 이때 촉매 워시코트 조성물은 총 기재 길이 미만의 제1 기재 길이의 유입구 표면을 포함하는 제1 구역에 배치되고, 여기서 제2 기재 길이의 유출구 표면을 포함하는 제2 구역은 워시코트를 전혀 함유하지 않고, 여기서 제1 구역에서의 기재 길이 및 제2 구역에서의 기재 길이의 합은 >100%이다.

### 도면의 간단한 설명

[0098]

본 발명을 보다 완전히 이해할 수 있도록, 첨부 도면을 참조하며, 여기서:

도 1은 디젤 엔진의 배기 가스 중 PM의 크기 분포를 보여주는 그래프이다. 비교를 위해, 가솔린 크기 분포는 SAE 1999-01-3530의 도 4에 제시되고;

도 2a-c는 본 발명에 따른 워시코팅된 다공성 필터 기재의 3개의 실시양태의 개략적 도면을 제시하고;

도 3은 다공성 필터 기재, 다공성 워시코트 층, 및 다공성 표면 워시코트 층을 포함하는 다공성 필터 기재의 세공 크기 분포에 관한 수은 세공측정법의 개략적 그래프이고;

도 4는 본 발명에 따른 배기 시스템의 한 실시양태의 개략적 도면이다.

도 2a-c는 표면 세공(12)을 포함하는 다공성 필터 기재(10)를 관통하는 단면을 제시한다. 도 2는 표면 세공(12)을 포함하는 다공성 필터 기재(10)를 관통하는 단면을 제시한다. 도 2는 고체 워시코트 입자로 구성된 다공성 표면 워시코트 층(14)을 특징으로 하는 한 실시양태를 제시하며, 이 입자 사이의 공간은 세공(입자간 세공)을 한정한다. 워시코트 층(14)이 실질적으로 다공성 구조의 세공(12)을 덮고, 입자간 세공(16)의 평균 세공 크기가 다공성 필터 기재(10)의 평균 세공 크기(12) 미만인 것을 확인할 수 있다.

도 2b는 유입구 표면(16) 상에 및 추가로 다공성 기재(10)의 다공성 구조(12) 내에 코팅된 워시코트를 포함하는 제2 실시양태를 제시한다. 코팅된 다공성 기재의 평균 세공 크기(18)가 다공성 필터 기재(10)의 평균 세공 크기(12) 미만이도록 워시코트 층(14)이 표면 세공(12)의 세공 개구의 협소화를 초래하는 것을 확인할 수 있다.

도 2c는 워시코트(14)가 실질적으로 다공성 기재(10)의 다공성(12) 구조 내에 위치, 즉 침투하는 제3 실시양태를 제시한다.

도 3은 다공성 필터 기재(20), 다공성 워시코트 층(22), 및 표면 워시코트 층을 포함하는 다공성 디젤 필터 기재(24)에 대한 세공 크기 대 세공 수에 관한 그래프의 예시를 제시한다. 필터 기재가 대략 약 15  $\mu\text{m}$ 의 평균 세공 크기를 갖는 것을 확인할 수 있다. 워시코트 층은 입자간 세공(22A) (나노미터 말단의 범위에서) 및 마이크로미터 말단의 규모로의 입자간 세공(22B)으로 구성된 이중모드 분포를 갖는다. 본 발명에 따른 워시코트로 다공성 필터 기재를 코팅함으로써, 무가공 필터 기재의 세공 분포가 입자간 워시코트 세공 크기의 방향으로 이동되는 것을 확인할 수 있다 (화살표 참조).

도 4는 차량 포지티브 점화 엔진(13) 및 이를 위한 배기 시스템(15)을 포함하는 본 발명에 따른 장치(11)를 제시한다. 배기 시스템(15)은 촉매 후처리 성분, 즉 엔진의 배기 매니폴드에 밀접하게 배치된 (소위 밀접 결합 위치) 불활성 코디어라이트 관통형 기재(18) 상에 코팅된 Pd-Rh-기재 TWC에 연결된 도판(17)을 포함한다. 다시, 밀접-결합 촉매(18)의 하류는, 총 길이를 가지며  $2.8 \text{ g/in}^3$ 의 워시코트 로딩을 갖는 벽-유동형 필터의 상류 또는 유입구 단부로부터 측정된 총 길이의 3분의 2 길이까지 코팅된 유입구 채널을 포함하는 코디어라이트 벽-유동형 필터(20) 상에 코팅된 구역화 CuCHA SCR 촉매이며, 코팅은 제1 구역(22)을 한정한다. 유출구 채널은 임의의 코팅을 함유하지 않는다. 엔진 관리 수단 (제시되지 않음), 즉 "농후한 스파이크"-형 모드는 간헐적으로 농후하게 작동하여, 상류 TWC를 농후 배기 가스와 접촉시키고, 암모니아 및 다른 개질된 질소함유 환원제 종을 계내 발생시키고, 하류 SCR 촉매 상에서  $\text{NO}_x$  전환을 촉진한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0099]

하기 실시예는 단지 예시의 방식에 의해 제공된다. 실시예에 인용된 워시코트 로딩은 WO 2011/080525에 개시된 방법을 사용하여 수득된다.

[0100]

실시예

[0101] 치수 4.66 x 5.5 인치, 300 셀 / 제곱 인치, 천분의 12 인치의 벽 두께 및 20  $\mu\text{m}$ 의 평균 세공 크기 및 65%의 다공도를 갖는 2개의 코디어라이트 벽-유동형 필터를 서로 상이한 구성으로 TWC 조성물로 각각 코팅하였다. 제1 참조 필터는 유입구 단부로부터의 총 필터 길이의 50%의 길이 및 유출구 단부로부터의 총 필터 길이의 50%의 길이까지 총 1.6 g/in<sup>3</sup> 워시코트 로딩으로의 40g/ft<sup>3</sup> 총 백금족 금속에서의 동일한 삼원 촉매 워시코트로 균질하게 코팅된 구역이었다. 본 발명에 따른 제2 필터는 유입구 단부로부터의 필터의 총 길이의 50%의 길이까지 참조 실시예에서 사용된 동일한 삼원 촉매 워시코트로 코팅된 구역이었다. 유출구 단부 구역은 임의의 워시코트 없이 두었다. 제1 유입구 구역에서의 총 백금족 금속 로딩은 2.4 g/in<sup>3</sup>의 워시코트 로딩에서 80g/ft<sup>3</sup>이었으며, 즉 백금족 금속 로딩은 참조 실시예 및 본 발명에 따른 필터 사이에 동일하였다.

[0102] 코팅된 필터를 10% 물/공기 중에서 5시간 동안 950°C에서 각각 열수적으로 오븐 노화시켰다. 각 부분의 차가운 유량 배압은 실온 및 압력에서 공기를 끌어당기는 슈퍼플로우(SuperFlow)® 배압 실험실 시험 장치를 사용하여 실온에서 측정하였다. 결과를 하기 표에 제시하였으며, 이로부터 시험된 유량의 범위의 경우에, 참조 실시예에 의해 발생된 배압이 동일한 귀금속 로딩에 대해 본 발명에 따른 필터에 대한 것 보다 유의하게 높다는 결과를 확인할 수 있다.

[0103] <표 1> 본 발명에 따른 필터를 참조 실시예와 비교한 냉유량 배압 (mBar) 대 유량 (m<sup>3</sup>/h) 데이터를 제시함

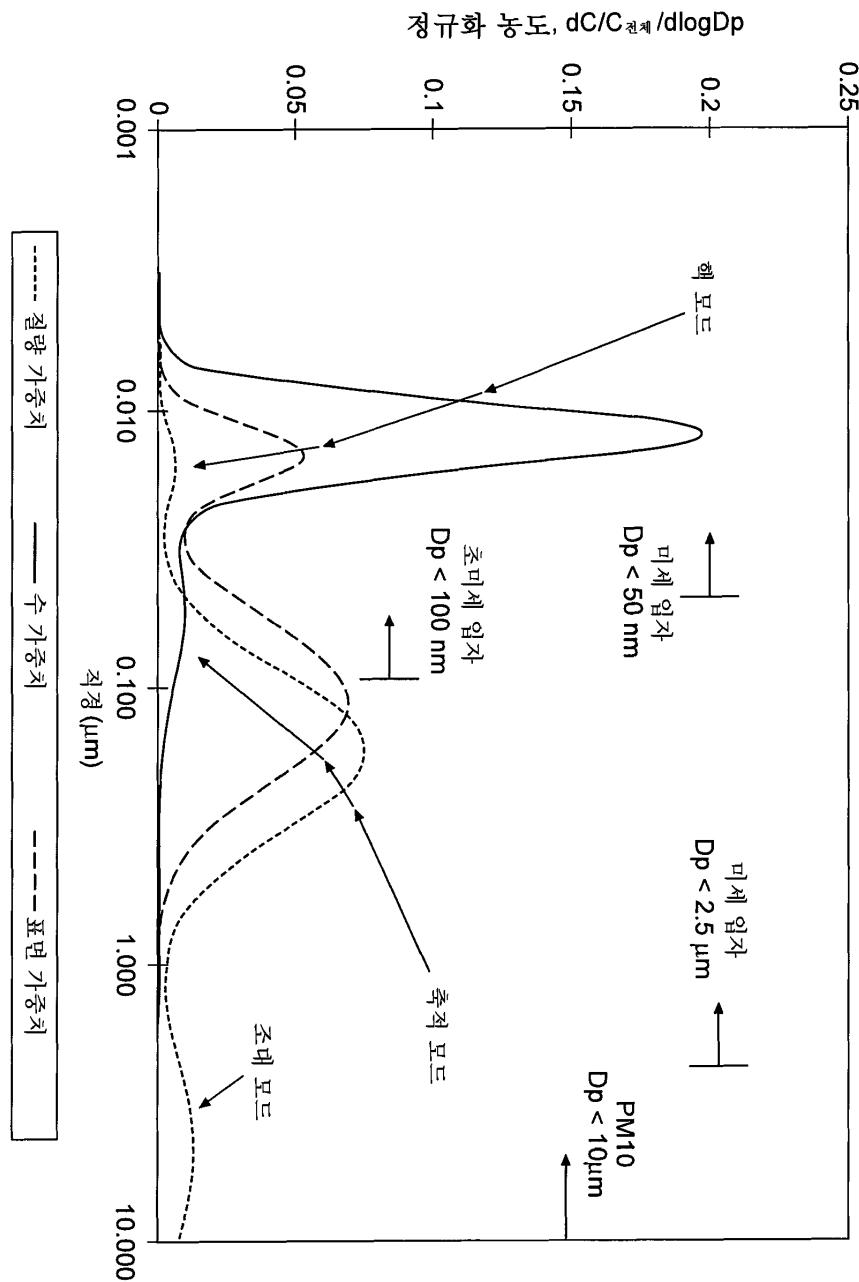
유량 (m <sup>3</sup> /h)	배압 (mBar)		실시예 & 참조 사이의 차이 (%) mBar
	유입구 구역 코팅된 필터	참조 필터	
200	11.7	15.3	-23.5
300	20.7	25.2	-17.9
400	31.7	36.5	-13.2
500	44.8	49.3	-9.1
600	60.0	63.6	-5.7

[0104]

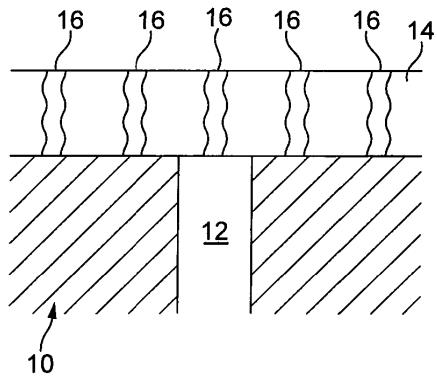
[0105] 어떠한 의심도 피하기 위해, 본원에 인용된 모든 선행 기술 문헌의 전체 내용이 본원에 참조로 포함된다.

## 도면

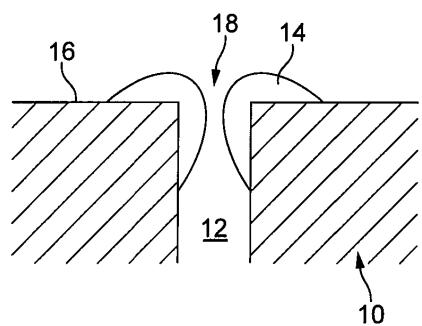
도면1



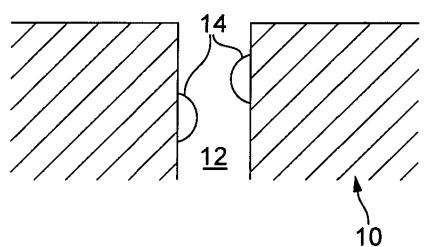
도면2a



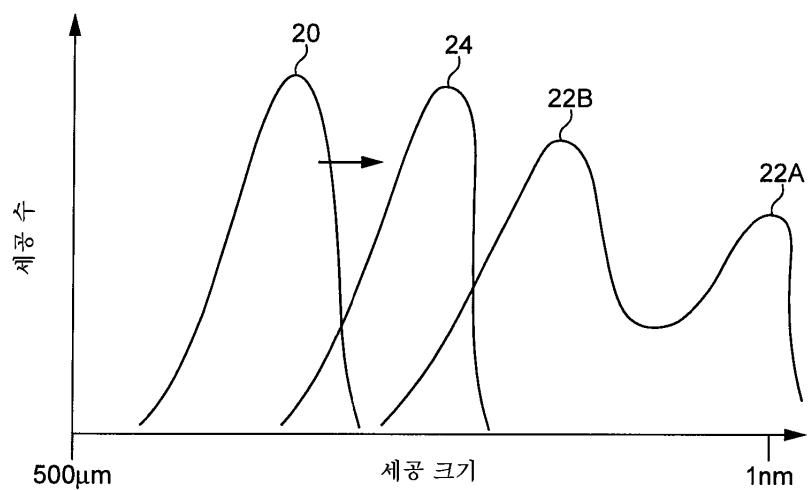
도면2b



도면2c



도면3



도면4

