



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0098600
(43) 공개일자 2018년09월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/63 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01) *B01J 35/00* (2006.01)
F01N 3/035 (2006.01) *F01N 3/10* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 23/63 (2013.01)
B01D 53/945 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7021204
- (22) 출원일자(국제) 2016년12월23일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2018년07월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/GB2016/054070
- (87) 국제공개번호 WO 2017/109514
국제공개일자 2017년06월29일
- (30) 우선권주장
1522917.2 2015년12월24일 영국(GB)
1604915.7 2016년03월23일 영국(GB)
- (71) 출원인
존슨 맷제이 퍼블릭 리미티드 컴파니
영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링던 스트리트 25
5티에이치 플로어
- (72) 발명자
크로우스 루시
영국 에스지8 5에이치이 하트퍼드셔주 로이스턴
오차드 로드 존슨 맷제이 피엘씨 내
디스티크로익스 올리버
영국 에스지8 5에이치이 하트퍼드셔주 로이스턴
오차드 로드 존슨 맷제이 피엘씨 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
양영준, 류현경

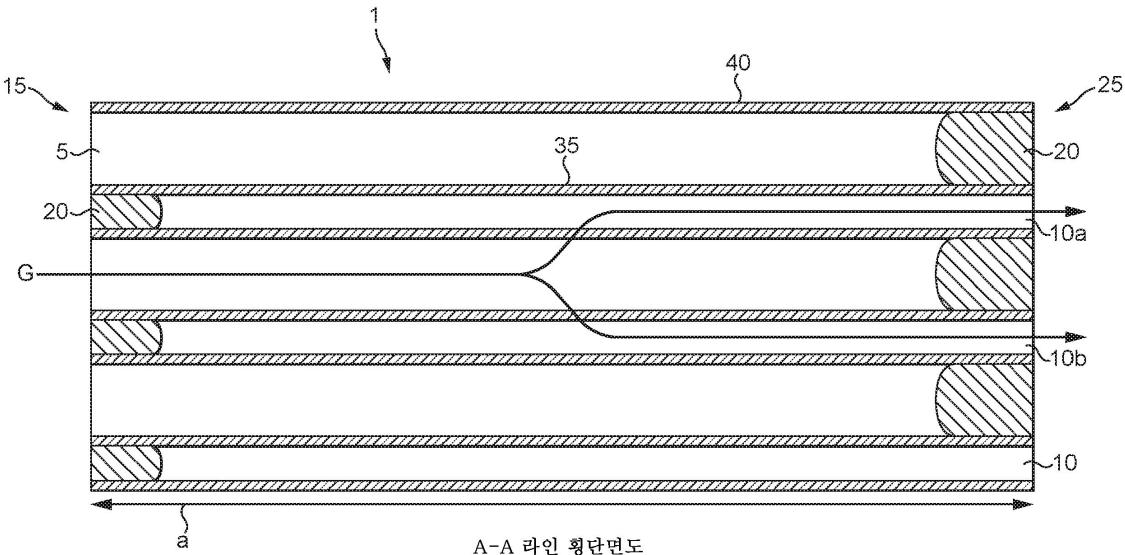
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 가솔린 미립자 필터

(57) 요 약

배출물 처리 시스템에서 이용하기 위한 측매 벽-유동형 모노리스가 다공성 기재 및 삼원 측매(TWC)를 포함하고, TWC는 실질적으로 다공성 기재 전반을 통해서 분포되고, TWC는: (i) 알루미나; (ii) 하나 이상의 백금족 금속; 및 (iii) 산소 저장 성분(OSC)을 포함하고, OSC는 세리아, 또는 세륨을 포함하는 하나 이상의 혼합 산화물을 포함하고, 65:35 내지 85:15의 OSC 대 알루미나의 중량비로 존재한다.

대 표 도



(52) CPC특허분류

B01J 21/04 (2013.01)
B01J 35/0006 (2013.01)
F01N 3/035 (2013.01)
F01N 3/101 (2013.01)
B01D 2255/1023 (2013.01)
B01D 2255/407 (2013.01)
B01D 2255/908 (2013.01)
B01D 2255/9155 (2013.01)
F01N 2510/06 (2013.01)

(72) 발명자

굿원 존 벤자민

영국 에스지8 5에이치이 하트퍼드셔주 로이스턴 오
차드 로드 존슨 맷제이 피엘씨 내

하워드 마이클 앤서니

미국 19087 펜실베이니아주 웨인 스위트 600 레번
파크 드라이브 435 존슨 맷제이 인코포레이티드 내

라카답야리 폐즐리

영국 에스지8 5에이치이 하트퍼드셔주 로이스턴 오
차드 로드 존슨 맷제이 피엘씨 내

락킷 사라 프란시스

영국 에스더블유6 7티피 그레이터 런던주 런던 쇼
롤즈 로드 16에이

밀링던 폴

영국 알지4 9엔에이치 베크셔주 레딩 소닝 커먼 블
라운츠 코트 로드 존슨 맷제이 테크놀러지 센터 내
람슨 크리스

영국 에스지8 5에이치이 하트퍼드셔주 로이스턴 오
차드 로드 존슨 맷제이 피엘씨 내

명세서

청구범위

청구항 1

배출물 처리 시스템에서 이용하기 위한 촉매 벽-유동형 모노리스이며, 모노리스는 다공성 기재 및 삼원 촉매 (TWC)를 포함하고, TWC는 실질적으로 다공성 기재 전반을 통해서 분포되고, TWC는:

- (i) 알루미나;
- (ii) 하나 이상의 백금족 금속; 및
- (iii) 산소 저장 성분(OSC)을 포함하고,

OSC는 세리아, 또는 세륨을 포함하는 하나 이상의 혼합 산화물을 포함하고, 65:35 내지 85:15의 OSC 대 알루미나의 중량비로 존재하는, 촉매 벽-유동형 모노리스.

청구항 2

제1항에 있어서,

OSC가 세리아를 포함하는, 촉매 벽-유동형 모노리스.

청구항 3

제2항에 있어서,

OSC가 세륨 및 지르코늄의 혼합 산화물; 세륨, 지르코늄 및 네오디뮴의 혼합 산화물; 프라세오디뮴 및 지르코늄의 혼합 산화물; 세륨, 지르코늄 및 프라세오디뮴의 혼합 산화물; 또는 프라세오디뮴, 세륨, 란타넘, 이트륨, 지르코늄 및 네오디뮴의 혼합 산화물을 포함하는, 촉매 벽-유동형 모노리스.

청구항 4

제3항에 있어서,

OSC가 프라세오디뮴을 포함하고 2 내지 10 중량%로 존재하는, 촉매 벽-유동형 모노리스.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서,

OSC가 프라세오디뮴을 포함하고, 제1의 복수의 채널은, 프라세오디뮴을 포함하는 OSC를 포함하는 벽상 TWC 코팅을 포함하는, 촉매 벽-유동형 모노리스.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

OSC 대 알루미나의 중량비가 약 75:25인, 촉매 벽-유동형 모노리스.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 백금족 금속이 Pt, Pd 및 Rh, 또는 그 둘 이상의 조합으로부터 선택되는, 촉매 벽-유동형 모노리스.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

TWC가 다공성 기재 전반을 통해서 균질한, 촉매 벽-유동형 모노리스.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

모노리스는, 길이방향을 사이에 규정하는, 제1 면 및 제2 면을 가지고, 제1 및 제2의 복수의 채널이 길이방향으로 연장되며,

제1의 복수의 채널은 제1 면에서 개방되고 제2 면에서 폐쇄되며, 제2의 복수의 채널은 제2 면에서 개방되고 제1 면에서 폐쇄되며, 그리고

TWC는 제1 및 제2의 복수의 채널 중 적어도 하나의 표면 상에서 코팅으로서 더 존재하는, 촉매 벽-유동형 모노리스.

청구항 10

제9항에 있어서,

인접 채널들 사이의 기재의 평균 최소 두께가 8 내지 20 mil(0.02 내지 0.05 cm)인, 촉매 벽-유동형 모노리스.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서,

(a) 제1의 복수의 채널의 채널 벽 표면 상에 존재하는 벽상 코팅의 단위 부피당 하나 이상의 백금족 금속의 중량의 양이 길이방향을 따라 연속적으로 변화되고; 및/또는 (b) 제1의 복수의 채널의 채널 벽 표면 상에 존재하는 벽상 코팅 - 또는 실질적으로 벽상 코팅 - 의 총 두께는 길이방향을 따라 연속적으로 변화되는, 촉매 벽-유동형 모노리스.

청구항 12

연소 배기 가스의 유동을 처리하기 위한 배출물 처리 시스템이며, 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 촉매 벽-유동형 모노리스를 포함하는, 배출물 처리 시스템.

청구항 13

제12항에 따른 배출물 처리 시스템을 포함하는 포지티브 점화 엔진.

청구항 14

제13항에 따른 엔진을 포함하는 자동차.

청구항 15

촉매 벽-유동형 모노리스의 제조 방법이며:

길이방향을 사이에서 규정하는 제1 면 및 제2 면, 그리고 길이방향으로 연장되는 제1 및 제2의 복수의 채널을 갖는 다공성 기재를 제공하는 단계로서, 여기서 제1의 복수 채널은 제1 면에서 개방되어 있고 제2 면에서 폐쇄되어 있으며, 제2의 복수 채널은 제2 면에서 개방되어 있고 제1 면에서 폐쇄되어 있는, 단계;

다공성 기재를, 촉매 재료를 포함하는 워시코트로 침윤시키는 단계; 및

다공성 기재 내의 촉매 재료를 하소시키는 단계를 포함하고,

촉매 재료는:

(i) 알루미나;

(ii) 하나 이상의 백금족 금속; 및

(iii) 산소 저장 성분(OSC)을 포함하고,

OSC는 세리아, 또는 세륨을 포함하는 하나 이상의 혼합 산화물을 포함하고, 65:35 내지 85:15의 OSC 대 알루미

나의 중량비로 존재하는, 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

다공성 기재를 침윤시키는 단계 전의 워시코트의 준비는:

Pt 및/또는 Pd를 알루미나와 혼합하고 하소시켜, 촉매 재료의 제1 부분을 형성하는 것을 포함하는, 방법.

청구항 17

제15항 또는 제16항에 있어서,

다공성 기재를 침윤시키는 단계 전의 워시코트의 준비는:

Rh와 OSC를 혼합하고 하소시켜, 촉매 재료의 제2 부분을 형성하는, 방법.

청구항 18

제15항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

촉매 벽-유동형 모노리스가 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 모노리스인, 방법.

청구항 19

질소 산화물(NO_x), 일산화탄소(CO), 미연소 탄화수소 연료(HC) 및 미립자 물질(PM)을 함유하는 포지티브 점화 내연 엔진으로부터의 연소 배기 가스를 처리하는 방법이며, 배기 가스를 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 촉매 벽-유동형 필터와 접촉시키는 것을 포함하는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 미립자 필터, 특히 포지티브 점화(positive ignition), 예를 들어 스파크 점화, 가솔린-연료형 내연 기관, 바람직하게 가솔린 직접 점화 엔진의 배출물 처리 시스템에서 이용하기 위한 촉매-코팅된 모노리스(monolith)에 관한 것이다. 모노리스는 엔진 배기 스트림의 효과적인 정화 방법을 제공한다.

배경 기술

[0002]

가솔린 엔진은 미립자와 함께 탄화수소, 일산화탄소, 및 질소의 산화물을 포함하는 연소 배기 스트림을 생성한다. 가스를 삼원 촉매(three-way catalyst) 조성물로 처리하는 것이 알려져 있고, 그 다음 필터와 같은 미립자 트랩 내에서 미립자를 회수하는 것이 알려져 있다.

[0003]

역사적으로, 적은 레벨의 미립자가 형성되도록, 주로 화학양론적으로 동작되는 가솔린 엔진이 설계되었다. 그러나, 연료 효율로 인해서 점점 더 많이 적용되는 가솔린 직접 분사(GDI) 엔진은 회박 연소 조건(lean burn condition) 및 계층화된 연소를 가질 수 있고, 결과적으로 미립자의 발생을 초래할 수 있다. 가솔린 직접 분사 엔진과 같은 가솔린 연료에 의해서 연료 공급되는 엔진의 미립자 배출은 규제를 받으며, 가솔린 엔진을 위한 기존의 후처리 시스템은 제시되는 미립자 물질 표준을 달성하는데 있어서 적합하지 않다.

[0004]

디젤 회박 연소 엔진에 의해서 발생되는 미립자와 대조적으로, 가솔린 엔진에 의해서 발생되는 미립자는 더 미세하고 더 낮은 레벨인 경향이 있다. 이는, 가솔린 엔진에 대비되는 디젤 엔진의 상이한 연소 조건 때문이다. 예를 들어, 가솔린 엔진은 디젤 엔진 보다 더 높은 온도에서 동작된다. 또한, 디젤 엔진에 대비하여, 가솔린 엔진의 배출물 내의 결과적인 탄화수소 성분이 다르다.

[0005]

미연소 탄화수소, 일산화탄소 및 질소 산화물 오염물에 대한 배출 표준은 계속적으로 더 엄격해지고 있다. 그러한 표준을 만족시키기 위해서, 삼원 촉매(TWC)를 포함하는 촉매 변환기가 가솔린-연료형 내연 기관의 배기 가스 라인 내에 위치된다. 그러한 촉매는 미연소 탄화수소 및 일산화탄소의 배기 가스 스트림 내의 산소 및 질소 산화물에 의한 산화뿐만 아니라, 동시에 질소 산화물의 질소로의 환원을 촉진한다.

- [0006] 2014년 9월 1일부터 유럽의 배출 법규(유로(Euro) 6)는 디젤 및 가솔린(포지티브 점화) 승용차 둘 다로부터 방출되는 입자 수의 제어를 필요로 한다. 가솔린 EU 경량(light duty) 차량에 있어서 허용 한도는 다음과 같다: 일산화탄소 1000 mg/km; 질소 산화물(NO_x) 60 mg/km; 총 탄화수소 100 mg/km(이중 비-메탄 탄화수소는 68 mg/km 이하임); 및 미립자 물질 (PM) 4.5 mg/km (직접 분사 엔진의 경우에만). 유로 6 PM 기준은 수년에 걸쳐 단계화될 것이며, 2014년 초반부터 기준은 1 km 당 6.0×10^{12} 개(유로 6)로 책정되어 있고, 2017년 초반부터 책정된 기준은 1 km 당 6.0×10^{11} 개(유로 6c)이다. 실제적인 의미에서, 법제화된 미립자의 범위는 23 nm 내지 $3 \mu\text{m}$ 이다.
- [0007] 미국에서는 2012년 3월 22일에 캘리포니아주 공기 자원 위원회(State of California Air Resources Board, CARB)에서 3 mg/mi 배출 한도를 포함하는 2017년 및 후속 모델 년도 "LEV III" 승용차, 경량 트럭 및 중형(medium-duty) 차량부터 새로운 배기 기준을 채택하였고, 이후에 다양한 중간 검토에서 실현가능한 것으로 간주되는 한 1 mg/mi 의 도입이 가능하다.
- [0008] 새로운 유로 6(유로 6 및 유로 6c) 배출 기준에는 가솔린 배출 기준을 만족시키기 위한 여러 까다로운 설계 문제점이 제시되어 있다. 특히, 예를 들어 EU 구동 사이클 상의 최대 온-사이클(on-cycle) 배압으로 측정되는 모든 허용 배압에서, PM 가솔린(포지티브 점화) 배출물의 수를 감소시키는 동시에 비-PM 오염물질, 예컨대 질소 산화물(NO_x), 일산화탄소(CO) 및 미연소 탄화수소(HC) 중 하나 이상에 대한 배출 기준을 만족시키는 필터 또는 필터를 포함하는 배기 시스템의 설계 방법이 제시되어 있다.
- [0009] 가솔린 시스템에서 관통-유동 모노리스와 같은 기재 캐리어 상에 위치된 삼원 촉매(TWC)를 제공하는 것이 알려져 있다. TWC를 벽-유동형 모노리스(미립자 필터) 상에 코팅하는 것에 의해서, TWC와 미립자 제거 기능을 단일 장치 내에 조합하는 것이 알려져 있다. 예가 US 2009/0193796에 설명되어 있다.
- [0010] 따라서, 개선된 미립자 필터를 제공하는 것 및/또는 종래 기술과 연관된 문제의 적어도 일부를 해결하는 것 또는, 적어도, 상업적으로 유용한 대안을 제공하는 것이 바람직하다.
- [0011] US 2010/275579A1은, 배기 가스로부터 미립자뿐만 아니라 기체 CO, HC 및 NO_x 오염물을 또한 제거하는데 적합한, 촉매적으로 활성적인 미립자 필터, 배기 가스 청정화 시스템 및 주로 화학양론적으로 동작되는 내연기관의 배기 가스를 청정화하기 위한 프로세스를 개시한다. 미립자 필터는 필터 본체 및 2개의 층으로 이루어진 촉매적으로 활성적인 코팅을 포함한다. 제1 층은 유입되는 배기 가스와 접촉되고, 제2 층은 유출되는 배기 가스와 접촉된다. 양 층은 알루미나를 포함한다. 제1 층은 팔라듐을 포함한다. 제2 층은, 로듐에 더하여, 산소-저장 세륨/지르코늄 혼합 산화물을 포함한다.
- [0012] US 2009/087365A1은, 배기 가스로부터 미립자뿐만 아니라 기체 CO, HC 및 NO_x 오염물을 또한 제거하는데 적합한, 촉매적으로 활성적인 미립자 필터, 배기 가스 청정화 시스템 및 주로 화학양론적으로 동작되는 내연기관의 배기 가스를 청정화하기 위한 프로세스를 개시한다. 미립자 필터는 필터 본체 및 2개의 층으로 이루어진 촉매적으로 활성적인 코팅을 포함한다. 양 층은 알루미나를 포함한다. 제1 층은 팔라듐을 포함한다. 제2 층은 로듐을 포함한다. 제2 층은 제1 층 위에 배치된다.
- [0013] WO 2011/133503은 탄화수소, 질소 산화물, 및 일산화탄소와 같은 기체 배출물을 감소시키는 것에 더하여 미립자를 포획하기 위해서 가솔린 엔진과 함께 이용하기에 적합한 배기 시스템 및 구성요소를 개시한다. 미립자 필터 상에 위치된 삼원 변환(TWC) 촉매를 포함하는 배기 처리 시스템이 제공된다. $1 \text{ 내지 } 4 \text{ g}/\text{ft}^3$ 범위의 워시코트 부하(washcoat loading)를 가지는 코팅된 입자 필터가 배압에 최소의 영향을 미치는 결과를 초래하는 한편, 동시에 유로 6 배출물 표준을 만족시키는데 충분한 TWC 촉매 활성도 및 입자 트랩 기능성을 제공한다. 비교적 높은 레벨의 산소 저장 성분(OSC)은 필터 상에서 및/또는 그 내에서 전달된다. 그러나, TWC 촉매 재료가 실질적으로 알루미나를 가지는 않는, 즉 OSC:알루미나의 비율이 무한대(∞)인 일 실시예를 제외하고, OSC:알루미나의 중량비를 결정하기 위한 정보가 제공될 수 없다. 필터는, 그 미코팅 다공도와 실질적으로 동일한 코팅된 다공도를 가질 수 있다. TWC 촉매 재료는, 입자의 제1 세트가 $7.5 \mu\text{m}$ 이하의 제1 d90 입자 크기를 가지고 제2 입자 세트가 $7.5 \mu\text{m}$ 초과의 제2 d90 입자 크기를 가지고는 입자 크기 분포를 포함할 수 있다.
- [0014] WO 2014/125296에는, 차량 포지티브 점화 내연 엔진용 배기 시스템을 포함하는 포지티브 점화 내연 엔진이며, 상기 배기 시스템은 차량 포지티브 점화 내연 엔진으로부터 방출된 배기 가스로부터 미립자 물질을 여과하기 위한 필터를 포함하고, 상기 필터는 입구 표면 및 출구 표면을 갖는 다공성 기재를 포함하고, 여기서 다공성 기재는 복수의 고체 입자 및 백금족 금속을 포함하는 삼원 촉매 워시코트로 적어도 부분적으로 코팅되고, 복수의 고체 입자는 적어도 1종의 베이스 금속 산화물, 및 세륨을 포함하는 혼합 산화물 또는 복합 산화물인 적어도 1종

의 산소 저장 성분을 포함하고, 혼합 산화물 또는 복합 산화물이 세륨을 포함하고/거나 적어도 1종의 베이스 금 속 산화물이 $1 \mu\text{m}$ 미만의 중간 입자 크기(D50)를 가지며, 백금족 금속은 (a) 백금 및 로듐; (b) 팔라듐 및 로듐; (c) 백금, 팔라듐 및 로듐; (d) 팔라듐 단독; 또는 (e) 로듐 단독으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 포지티브 점화 엔진이 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

- [0015] 제1 양태에 따라, 배출물 처리 시스템에서 이용하기 위한 측매 벽-유동형 모노리스가 제공되고, 모노리스는 다 공성 기재 및 삼원 측매(TWC)를 포함하고, TWC는 실질적으로 다공성 기재 전반을 통해서 분포되고, TWC는:
- [0016] (i) 알루미나;
- [0017] (ii) 하나 이상의 백금족 금속; 및
- [0018] (iii) 산소 저장 성분(OSC)을 포함하고,
- [0019] OSC는 세리아(ceria), 또는 세륨을 포함하는 하나 이상의 혼합 산화물을 포함하고, 65:35 내지 85:15의 OSC 대 알루미나의 중량비로 존재한다.
- [0020] 이제 본 발명을 추가로 기술할 것이다. 하기 구절에서, 본 발명의 상이한 측면을 보다 상세히 규정한다. 그와 같이 규정된 각각의 측면은, 반대로 명백하게 나타내지 않는 한, 임의의 다른 측면 또는 측면들과 조합될 수 있다. 특히, 바람직한 또는 유리한 것으로 나타낸 임의의 특징은 바람직한 또는 유리한 것으로 나타낸 임의의 다른 특징 또는 특징들과 조합될 수 있다.
- [0021] 본 발명은 자동차 배기물과 같은, 배출물 처리 시스템에서 사용하기 위한 측매 벽-유동형 모노리스에 관한 것이다. 미립자 필터에서 사용하기 위한 벽-유동형 모노리스는 관련 기술분야에 널리 공지되어 있다. 이는 배기 가스(미립자 물질 포함)의 유동이 다공성 재료로 형성된 벽을 통과하는 것을 강제함으로써 작업한다.
- [0022] 모노리스는 바람직하게, 길이방향을 사이에 규정하는, 제1 면 및 제2 면을 갖는다. 사용 시에, 제1 면 및 제2 면 중 하나는 배기 가스를 위한 유입구 면일 것이고, 다른 하나는 처리된 배기 가스를 위한 배출구 면일 것이다.
- [0023] 벽-유동형 모노리스에서 통상적인 바와 같이, 이는 길이방향으로 연장되는 제1 및 제2의 복수의 채널을 갖는다. 제1의 복수의 채널은 제1 면에서 개방되고 제2 면에서 폐쇄된다. 제2의 복수의 채널은 제2 면에서 개방되고 제1 면에서 폐쇄된다. 채널들이 바람직하게 서로 평행하여, 채널들 사이에서 일정한 벽 두께를 제공한다. 결과적으로, 복수의 채널 중 하나에 진입하는 가스는, 채널 벽을 통해서 다른 복수의 채널 내로 확산하지 않고는 모노리스를 빠져 나갈 수 없다. 채널은 채널의 개방 단부 내로 밀봉재 재료를 도입하는 것에 의해서 폐쇄된다. 바람직하게, 제1의 복수의 채널 내의 채널의 수는 제2의 복수의 채널 내의 채널의 수와 동일하고, 각각의 복수의 채널은 모노리스 전반을 통해서 균일하게 분포된다.
- [0024] 바람직하게, 제1 및 제2의 복수의 채널의 유압 채널 직경은 1 내지 1.5 mm 이고, 습윤된 둘레로 나눈 유동 면적의 4배로서 규정된다. 채널은 일정한 폭일 수 있고, 각각의 복수의 채널은 균일한 채널 폭을 가질 수 있다. 그러나, 바람직하게, 사용 시에 유입구로서의 역할을 하는 복수의 채널은, 배출구로서의 역할을 하는 복수의 채널보다, 더 큰 평균 횡단면 폭을 갖는다. 바람직하게, 차이가 적어도 10%이다. 이는 필터 내의 증가된 애쉬(ash) 저장 용량을 가능하게 하고, 이는 더 적은 재생 빈도수가 이용될 수 있다는 것을 의미한다. 채널의 습윤된 둘레는, SEM 또는 TEM과 같은 공지된 현미경 기술을 이용하여 측정될 수 있다.
- [0025] 바람직하게, 인접 채널들 사이의 기재의 평균 최소 두께는 8 내지 20 mil ("밀은" 1/1000 인치이다)(0.02 내지 0.05 cm)이다. 이는 SEM 또는 TEM과 같은 알려진 현미경 기술을 이용하여 측정될 수 있다. 채널들은 바람직하게는 평행하고 바람직하게는 일정한 폭을 갖기 때문에, 인접 채널들 사이의 최소 벽 두께는 바람직하게는 일정하다. 인지되는 바와 같이, 재현가능한 측정을 보장하도록 평균 최소 거리를 측정하는 것이 필요하다. 예를 들어, 채널들이 원형 단면을 가지며 밀접하게 패킹되어 있으면, 2개의 인접 채널들 간에 벽이 가장 얇은 하나의

명백한 지점이 존재한다.

- [0026] 바람직하게, 길이방향에 수직인 평면 내에서, 모노리스는 평방 인치당 100 내지 500개의 채널(cpsi), 바람직하게 200 내지 400 cpsi를 갖는다. 예를 들어, 제1 면 상에서, 개방된 제1 채널 및 폐쇄된 제2 채널의 밀도는 제곱인치 당 200 내지 400개의 채널이다. 채널은 직사각형, 정사각형, 원형, 타원형, 삼각형, 육각형, 또는 다른 다각형 형상인 단면을 가질 수 있다.
- [0027] 처리하고자 하는 가스의 채널 벽 통과를 용이하게 하기 위해, 모노리스는 다공성 기재로 형성된다. 기판은 또한 촉매 재료를 보유하기 위한 지지체로서 작용한다. 다공성 기재의 형성에 적합한 재료는 세라믹-유사 재료, 예컨대 균청석, 탄화규소, 질화규소, 지르코니아, 멀라이트(mullite), 스포듀민(spodumene), 알루미나-실리카-마그네시아 또는 지르코늄 실리케이트, 또는 다공성 내화성 금속을 포함한다. 벽-유동형 기재는 또한 세라믹 섬유 복합 재료로 형성될 수 있다. 바람직하게, 벽-유동형 기재는 균청석 및 규소 탄화물로 형성된다. 이러한 재료는 배기 스트림의 처리 시 직면하는 환경, 특히 고온을 견딜 수 있고, 충분히 다공성으로 제조될 수 있다. 이러한 재료, 및 다공성 모노리스 기판의 제조에서의 그의 용도는 관련 기술분야에 널리 공지되어 있다.
- [0028] 바람직하게, 코팅 전의 다공성 기재는, 30 내지 70%, 예를 들어 40 내지 65%, 가장 바람직하게 50% 초과, 예를 들어 55% 초과, 예를 들어 55 내지 70%의 다공도를 갖는다. 다공도 결정을 위한 적합한 기술이 당업계에 공지되어 있고 수은 다공도 측정법 및 x-레이 단층촬영법을 포함한다.
- [0029] 바람직하게, 다공성 기재는 10 내지 $30\mu\text{m}$, 예를 들어 13 내지 $25\mu\text{m}$, 18 내지 $23\mu\text{m}$, 15 내지 $25\mu\text{m}$, 16 내지 $21\mu\text{m}$ 또는 13 내지 $23\mu\text{m}$ 범위의 평균 세공 크기를 포함할 수 있다. 다공성 기재의 평균 세공 크기를 결정하기 위한 적합한 기술이 당업계에 공지되어 있고 수은 다공도 측정법을 포함한다.
- [0030] 본 발명은, 탄화수소, 질소 산화물, 및 일산화탄소와 같은 기체 배출물을 처리하는 것에 더하여 미립자를 포집하기 위해서, 가솔린 엔진, 특히 가솔린 직접 분사(GDI) 엔진 뿐만 아니라 주로 화학양론적으로 동작되는 가솔린 엔진과 함께 이용하기에 적합한 배기 시스템 및 구성요소에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 삼원 촉매(TWC) 및 미립자 트랩을 포함하는 배기 처리 시스템에 관한 것이다. 즉, 미립자 트랩은 TWC 촉매 조성물을 내부에 구비한다.
- [0031] 모노리스는 삼원 촉매(TWC)를 포함한다. TWC는 당업계에 잘 알려져 있다. TWC는 실질적으로 다공성 기재 전반을 통해서 분포된다.
- [0032] TWC 조성물은 일반적으로 워시코트 내에 제공된다. 층상형 TWC 촉매는 상이한 층들에 대해서 상이한 조성들을 가질 수 있다. 전형적으로, TWC 촉매는, 2.5 g/in^3 이하의 부하 및 5 g/in^3 이상의 총 부하를 가지는 워시코트 층을 포함할 수 있다. 미립자 트랩과 함께 이용하기 위해서, 배압 제약으로 인해서, TWC 촉매 워시코트 층은 바람직하게 1 g/in^3 내지 0.1 g/in^3 , 바람직하게 0.7 g/in^3 내지 0.25 g/in^3 , 그리고 가장 바람직하게 0.6 g/in^3 내지 0.5 g/in^3 이다. 이는, 이산화탄소 및 탄화수소를 산화시킬 수 있는, 그리고 질소 산화물(NO_x)을 감소시킬 수 있는 충분한 촉매 활성도를 제공한다.
- [0033] 도포는 "벽상의(on wall)" 도포 또는 "벽내의(in wall)" 도포로서 특성화될 수 있다. 전자는 채널 표면 상에의 코팅 층의 형성으로 특징지워진다. 후자는 다공성 재료 내부의 세공 내로의 촉매 재료의 침윤으로 특징지워진다. "벽내의" 또는 "벽상의" 도포를 위한 기술은 도포되는 재료의 점도, 도포 기술(예를 들어, 분무 또는 침지), 및 상이한 용매들의 존재에 따라 달라질 수 있다. 이러한 도포 기술은 관련 기술분야에 공지되어 있다. 워시코트의 점도는 예를 들어 그의 고형분 함량에 의해 영향을 받는다. 이는 또한 워시코트의 입자 크기 분포 - 상대적으로 평탄한 분포는, 입자 크기 분포가 날카로운 피크를 가지는 미세하게 밀렁된 워시코트에 상이한 점도를 제공할 것이다 - 그리고 구아 검 및 다른 검과 같은 레올로지 개질제(rheology modifier)에 의해서 영향을 받는다. 적합한 코팅 방법이, 본원에서 참조로 포함되는, WO 2011/080525, WO 99/047260, WO 2014/195685 및 WO 2015/145122에 설명되어 있다.
- [0034] 본원에서 설명된 모노리스는 다공성 기재 전반을 통해서 분포된 촉매 재료를 포함한다. 이러한 재료는, 예를 들어 워시코팅 방법을 이용한 침윤에 의해서, 기재의 세공 내에 포함된다. 이는 세공을 코팅하고 촉매 재료를 그 내부에 유지하는 한편, 가스가 채널 벽을 통해서 침투할 수 있게 하는 충분한 다공도를 유지한다.
- [0035] 적어도 한 명의 발명자는 이제, 매우 놀랍게도, 특히 TWC 워시코트 성분의 D90을 조절함으로써 그리고 적절한 코팅 방법을 사용함으로써 벽상 웨지(on-wall wedge) 형상의 코팅 프로파일을 수득하는 것이 가능함을 발견하였고, 여기서 제1의 복수의 채널의 채널 벽 표면 상에 존재하는 벽상 코팅의 단위 부피당 하나 이상의 백금족 금

속의 중량 기준의 양은 다공성 기재의 길이방향을 따라 계속적으로 변화되고; 및/또는 제1의 복수의 채널의 채널 벽 표면 상에 존재하는 벽상 코팅의 층 두께가 길이방향을 따라 계속적으로 변화한다. 이러한 코팅 배열은 TWC 활성도를 개선시킬 수 있고 및/또는 필터를 가로질러 배압을 감소(압력 강하라고도 지칭됨)시킬 수 있다.

[0036] 따라서, 본 발명의 제1 측면에서, (a) 제1의 복수의 채널의 채널 벽 표면 상에 존재하는 벽상 코팅의 단위 부피 당 하나 이상의 백금족 금속의 중량의 양이 길이방향을 따라 연속적으로 변화될 수 있고; 및/또는 (b) 제1의 복수의 채널의 채널 벽 표면 상에 존재하는 벽상 코팅 - 또는 실질적으로 벽상 코팅 - 의 층 두께는 길이방향을 따라 연속적으로 변화될 수 있다.

[0037] 다공성 기재는 길이방향을 그들 사이에서 규정하는 제1 면 및 제2 면, 및 길이방향으로 연장되어 있고 제1 복수 내면을 제공하는 적어도 제1의 복수의 채널을 갖는다. 사용 시에, 제1 면 및 제2 면 중 하나는 배기 가스를 위한 유입구 면일 것이고, 나머지는 처리된 배기 가스를 위한 배출구 면일 것이다. 모노리스가 길이방향으로 연장되어 있는 제2의 복수의 채널을 추가로 포함하고, 제1의 복수의 채널이 제1 면에서 개방되어 있고 제2 면에서 폐쇄되어 있으며 제1 복수 내면을 제공하고, 제2의 복수의 채널이 제2 면에서 개방되어 있고 제1 면에서 폐쇄되어 있으며 제2 복수 내면을 제공하고, 임의로 제2 복수 내면 상에 코팅이 추가로 제공되는 것인 벽-유동형 필터가 바람직하다. 벽-유동형 모노리스는 미립자 필터에서의 이용에 대해서 당업계에 잘 알려져 있다. 이는, (미립자 둘질을 포함하는) 배기 가스의 유동이 다공성 재료로 형성된 벽을 통과하게 강제하는 것에 의해서 작업한다.

[0038] 코팅에 관해 본원에서 사용되는 "벽상" 또는 "실질적 벽상"에 대한 임의의 언급은, 촉매 성분의 50% 초과, 특히 촉매 성분의 60% 초과, 바람직하게는 촉매 성분의 70% 초과(예를 들어, 촉매 성분의 80% 초과), 보다 바람직하게는 촉매 성분의 90% 초과가 벽(즉, 필터 기재)의 표면 상에 배치되도록, 촉매 재료를 포함하는 액체가 벽의 표면 상에 코팅되어 있는 벽-유동형 필터 기재를 지칭한다. 액체가 복수의 촉매 성분을 포함하면, 전형적으로 모든 촉매 성분의 50% 초과, 특히 모든 촉매 성분의 60% 초과, 바람직하게는 모든 촉매 성분의 70% 초과(예를 들어, 모든 촉매 성분의 80% 초과), 보다 바람직하게는 모든 촉매 성분의 90% 초과가 벽의 표면 상에 배치된다.

[0039] 코팅에 관해 본원에서 사용되는 "벽내" 또는 "실질적 벽내"에 대한 임의의 언급은, 촉매 성분의 50% 초과, 특히 촉매 성분의 60% 초과, 바람직하게는 촉매 성분의 70% 초과(예를 들어, 촉매 성분의 80% 초과), 보다 바람직하게는 촉매 성분의 90% 초과가 벽(즉, 필터 기재) 내부에 배치되도록, 촉매 재료를 포함하는 액체가 벽의 표면 상에 코팅되어 있는 벽-유동형 필터 기재를 지칭한다. 액체가 복수의 촉매 성분을 포함하면, 전형적으로 모든 촉매 성분의 50% 초과, 특히 모든 촉매 성분의 60% 초과, 바람직하게는 모든 촉매 성분의 70% 초과(예를 들어, 모든 촉매 성분의 80% 초과), 보다 바람직하게는 모든 촉매 성분의 90% 초과가 벽의 내부에 배치된다. 100% 미만의 벽내 또는 실질적 벽내 코팅의 임의의 값에 대해, 나머지 분량은 벽상 코팅으로서 적절한 기술, 예를 들어 SEM을 사용하여 가시화될 것이고, 그러한 것으로서 벽상 코팅 두께를 가질 것이다. 벽내 코팅이 채널 벽 표면에서 가시화되는 경우, 이는 통상 제1 또는 제2 채널 벽 표면 중 어느 하나 또는 둘 다의 표면에서 보일 것이다. 그러나, 코팅을 벽내 삽입하도록 의도되고, 이와 같은 목적을 위해 코팅은 가능한 벽내에 전부 우선적으로 수용되도록 배열됨을 이해할 것이다. 벽내 위치를 촉진할 수 있는 파라미터는, 졸 성분의 밀링 또는 선택에 의해 바람직하게는 5 μm 미만으로 적절한 D90을 선택하는 것, 및 벽내 다공도가 과충전되어 벽내 코팅의 유출을 독려하지 않도록 적절한 촉매 부하량을 선택하여 벽상에 있게 하는 것을 포함한다.

[0040] 액체 촉매 워시코트 D90(부피)는 0.4 μm 초과의 미립자 크기(즉, 일차적인 입자 크기)를 가질 수 있다. 바람직하게, 입자의 적어도 90%는 0.5 μm 초과, 더 바람직하게 1 μm 초과, 그리고 보다 더 바람직하게 2 μm 초과의 입자 크기를 갖는다.

[0041] 액체 중 입자의 적어도 90%는 25 μm 미만의 입자 크기(즉, 일차적인 입자 크기)를 가질 수 있다. 바람직하게, 입자의 적어도 90%는 20 μm 미만, 더 바람직하게 15 μm 미만, 그리고 보다 더 바람직하게 10 μm 미만의 입자 크기를 갖는다.

[0042] 입자 크기 측정은 멜버른 마스터사이저(Malvern Mastersizer) 2000을 사용하여 레이저 회절 입자 크기 분석에 의해 수득되며, 이는 부피-기반 기술이고 (즉, D(v, 0.1), D(v, 0.5), D(v, 0.9) 및 D(v, 0.98)은 각각 DV10, DV50, DV90 및 DV98(또는 각각 D10, D50, D90 및 D98)로도 지칭될 수 있음), 수학적 미(Mie) 이론 모델을 적용하여 입자 크기 분포를 결정한다. 회절된 워시코트 샘플은 35 와트에서 30초 동안 계면활성제 없이 증류수에서 초음파처리에 의해 제조되었다.

[0043] 코팅의 단위 면적 당 제1 백금족 금속의 중량 기준의 양 및/또는 제2 백금족 금속의 중량 기준의 양은 길이방향

을 따라 계속적으로 변화될 수 있다. 이는 코팅의 밀도를 변화시킴으로써, 또는 백금족 금속의 용액을 벽-유동형 모노리스 필터 상에 코팅된 내화성 금속 산화물의 층 내로 흡상시킴으로써 달성될 수 있으나, 길이방향의 코팅 두께를 변화시킴으로써 보다 용이하게 달성될 수 있다.

[0044] 바람직하게는, 코팅 중의 제1 및/또는 제2 백금족 금속의 중량 기준의 양은 길이방향을 따라 코팅 내에서 선형적으로 변화될 수 있다. 즉, 양에서의 변화의 구배가 일정하게 유지된다.

[0045] 본 발명에 따른 촉매 모노리스 필터에서, 길이방향의 제1 복수 표면 상에 존재하는 촉매 재료의 최대 벽상 코팅 두께는 최대 150 마이크로미터일 수 있다. 벽-유동형 필터 채널은 전형적으로 적어도 1개의 측면을 포함한다 (예를 들어, 정사각형 단면 또는 육각형 단면을 가짐). 채널이 적어도 1개의 플랫(flat) 측면을 갖는 단면 형상을 갖는 경우, 본 발명에 따라, 벽상 코팅의 두께는 단면 형상의 코너들 사이의 중간 지점에서 예를 들어 SEM에 의해 측정된다.

[0046] 바람직하게는 코팅은 10 내지 150 마이크로미터, 보다 바람직하게는 50 내지 100 마이크로미터의 두께를 갖는다.

[0047] 바람직하게는 제1 및 제2 층 중 적어도 하나의 두께는 길이방향을 따라 10 내지 100 마이크로미터, 보다 바람직하게는 20 내지 50 마이크로미터 만큼 변화한다. 즉, 층은 제1 채널의 길이를 따라 0에서 50 마이크로미터까지 증가할 수 있다.

[0048] 바람직하게는, 제1의 복수의 채널의 채널 벽 표면 상에 존재하는 최대 층 두께 및/또는 하나 이상의 백금족 금속의 최대 중량은 제1의 복수의 채널의 개방 단부에 있다. 용어 "웨지-형상의 프로파일"은 본원에서 상기 규정과 상호교환적으로 사용된다.

[0049] 바람직하게는, 제2의 복수의 채널의 벽 표면 상에 층 두께를 갖는 촉매 재료를 포함하는 벽상 코팅이 추가로 제공되고,

[0050] 여기서 층 두께를 갖는 촉매 재료를 포함하는 벽상 코팅은 제2의 복수의 채널의 채널 벽 표면 상에 존재하고,

[0051] 제2의 복수의 채널의 채널 벽 표면 상의 촉매 재료는 (i) 로듐(Rh) 단독; (ii) 팔라듐(Pd) 단독; (iii) 백금(Pt) 및 로듐(Rh); (iv) 팔라듐(Pd) 및 로듐(Rh); 및 (v) 백금(Pt), 팔라듐(Pd) 및 로듐(Rh)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 백금족 금속 및 내화성 금속 산화물 지지체를 포함하며, 여기서,

[0052] (i) 제2의 복수의 채널의 채널 벽 표면 상에 존재하는 벽상 코팅의 단위 부피당 하나 이상의 백금족 금속의 중량 기준의 양이 길이방향을 따라 계속적으로 변화하고/거나,

[0053] (ii) 제2의 복수의 채널의 채널 벽 표면 상에 존재하는 벽상 코팅의 층 두께가 길이방향을 따라 계속적으로 변화한다.

[0054] 실시예 4에 기재된 추가의 대안에서, 제1의 복수의 채널 또는 제2의 복수의 채널을 통해 적용되는 적어도 하나의 위시코트 조성의 D90을 조절함으로써, 실질적 벽내 코팅을 포함하는 생성물을 수득하는 것이 가능하고, 제1의 복수의 채널의 제1 벽상 코팅에 추가로 제1의 복수의 채널에 층 두께를 갖는 촉매 재료를 포함하는 제2 벽상 코팅이 존재하며, 여기서 실질적 벽내 코팅 및 제1의 복수의 채널의 제2 벽상 코팅의 촉매 재료는 (i) 로듐(Rh) 단독; (ii) 팔라듐(Pd) 단독; (iii) 백금(Pt) 및 로듐(Rh); (iv) 팔라듐(Pd) 및 로듐(Rh); 및 (v) 백금(Pt), 팔라듐(Pd) 및 로듐(Rh)으로 이루어진 군으로부터 선택된 백금족 금속 중 하나 이상 및 내화성 금속 산화물 지지체를 포함하며, 제1의 복수의 채널의 제1 벽상 코팅에 추가로 제1의 복수의 채널의 제2 벽상 코팅에서,

[0055] (i) 제1의 복수의 채널의 채널 벽 표면 상에 존재하는 벽상 코팅의 단위 부피당 하나 이상의 백금족 금속의 중량 기준의 양이 길이방향을 따라 계속적으로 변화하고/거나,

[0056] (ii) 제1의 복수의 채널의 채널 벽 표면 상에 존재하는 제2 벽상 코팅의 층 두께가 길이방향을 따라 계속적으로 변화한다.

[0057] 대안적으로, 제1의 복수의 채널의 채널 벽 표면 및 제2의 복수의 채널의 채널 벽 표면에 의해 규정된 채널 벽은 다공성이고, 이는 촉매 재료를 포함하는 제2 벽내(또는 실질적 벽내) 코팅을 포함하며, 여기서 벽내 촉매 재료는 (i) 로듐(Rh) 단독; (ii) 팔라듐(Pd) 단독; (iii) 백금(Pt) 및 로듐(Rh); (iv) 팔라듐(Pd) 및 로듐(Rh); 및 (v) 백금(Pt), 팔라듐(Pd) 및 로듐(Rh)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 백금족 금속 및 내화성 금속 산화물 지지체를 포함하고, 촉매 재료를 포함하는 벽내(또는 실질적 벽내) 코팅은 제1의 복수의 채널의 채널 벽 표면 상에 존재하는 벽상 코팅 중에 포함된 촉매 재료와 동일하거나 또는 상이하다.

- [0058] 제2의 복수의 채널의 채널 벽 표면 상에 존재하는 최대 총 두께 및/또는 하나 이상의 백금족 금속의 최대 중량은 바람직하게는 제2의 복수의 채널의 개방 단부에 있다. 제1의 복수의 채널의 제2 벽상 코팅에 존재하는 최대 총 두께 및/또는 하나 이상의 백금족 금속의 최대 중량은 바람직하게는 제1의 복수의 채널의 폐쇄 단부에 있다.
- [0059] TWC는 알루미나, 바람직하게 감마-알루미나를 포함한다. 이러한 것은 유리한 캐리어 재료인데, 이는 그것이 큰 표면적을 가지기 때문이고 내화성 금속 산화물이기 때문이다. 다시 말해서, 알루미나는 내화 지지 재료로서의 역할을 한다. 이는, 필터가, 직면되는 고온 조건에서 요구되는 양호한 열 용량을 가지게 한다.
- [0060] TWC는 또한 하나 이상의 백금족 금속(예를 들어, 백금, 팔라듐, 로듐, 레늄, 및 이리듐)을 포함한다. 이들은 양호한 활성도 및 긴 수명을 나타낸다. 바람직하게, 하나 이상의 백금족 금속은 Pt, Pd 및 Rh, 또는 그 둘 이상의 조합으로부터 선택된다. 백금족 금속은 배기 가스의 정화에 필요한 반응에 촉매 작용을 하는 역할을 한다.
- [0061] 바람직하게, 백금족 금속은 Pt, Pd 및 Rh; Pd 및 Rh; 또는 단지 Pd; 또는 단지 Rh이다.
- [0062] NOx 환원은 O_2 가 없을 때 가장 효과적인 반면, CO 및 탄화수소의 감소는 O_2 를 요구한다. 3개의 성분 모두를 변환시키기 위해서, TWC에 진입하는 배기 가스는 "화학양론적 지점"(14.7:1 공기-대-연료(AFR) 질량비)에 근접하여야 한다. 공기-연료 당량비인, λ (람다)는 주어진 공기/연료 혼합물에 대한 실제 AFR 대 화학양론의 비율이다. 화학양론에서 $\lambda = 1.0$ 이고, 부화(rich) 혼합물(과다 산화 종(species)에서 미연소 탄화수소(HC) 및 CO와 같은 환원 종을 생성하는 혼합물)에서 λ 은 1.0 미만이고, 즉 14.7:1 미만의 AFR이며, 그리고 희박 혼합물에서 λ 는 1 초과, 즉 14.7:1 초과의 AFR이다. 3개의 NOx, CO 및 HC 모두의 동시적인 촉매 변환이 발생되는 좁은 창만이 존재한다.
- [0063] 산소 센서가 희망 창 내에서 AFR을 유지하기 위해서 가능한 한 많은 피드백을 제공하지만, 그러한 피드백은 화학양론적 지점 주위에서 교란을 유발하고, 이는 촉매가 약간 부화 및 약간 희박 조건을 교번적으로 찾으려 한다는 것을 의미한다. 동적 운전 중에, 예를 들어 급가속은, 피드백 메커니즘이 제어를 다시 획득할 수 있기 전에, 배기 가스를 부화(enrich)시킬 수 있기 때문이다. 유사하게, 운전자가 가속기 페달에서 발을 뗄 때, 연료 차단(fuel cut)이 과다하게 희박한 배기 가스를 초래할 수 있다. 그에 따라, 가능한 한 완전한 삼원 변환 활성도를 달성하기 위해서, 부화 동작될 때, 미반응 CO 및 HC를 소모하기 위해서, TWC가 적은 양의 O_2 를 제공할 필요가 있다. 역으로, 배기 가스가 약간 산화적이 될 때, 과다 O_2 가 소모될 필요가 있다.
- [0064] 따라서, TWC는 또한 산소 저장 성분(OSC)을 포함한다. 이는 다가-원자가 상태를 갖는 실체이고, 산화 조건 하에 산소 또는 아산화질소와 같은 산화제와 활발하게 반응할 수 있거나, 또는 환원 조건 하에 일산화탄소(CO) 또는 수소와 같은 환원제와 반응한다. 적합한 산소 저장 성분의 예는, 바람직하게 혼합 산화물 또는 복합 산화물 내의 하나 이상의 부가적인 산화물로 안정화된, 세리아를 포함한다. OSC로서 프라세오디미아가 포함될 수도 있다. OSC의 워시코트 층으로의 전달은 예를 들어 혼합 산화물의 사용에 의해 달성될 수 있다. 예를 들어, 세리아는 세륨 및 지르코늄의 혼합 산화물, 및/또는 세륨, 지르코늄 및 네오디뮴의 혼합 산화물에 의해 전달될 수 있다. 예를 들어, 프라세오디미아는 프라세오디뮴 및 지르코늄의 혼합 산화물, 및/또는 프라세오디뮴, 세륨, 란타넘, 이트륨, 지르코늄 및 네오디뮴의 혼합 산화물에 의해 전달될 수 있다.
- [0065] OSC는 하나 이상의 혼합 산화물을 포함하거나 그러한 것으로 구성된다. 바람직하게, OSC는, 선택적으로 하나 이상의 희토류 원소를 포함하는, 세리아 및 지르코니아 혼합 산화물을 포함한다.
- [0066] 세리아 및 지르코니아를 포함하는 혼합 산화물은 파이로클로르(pyrochlore) 구조, 즉 $A_2B_2O_7$, 또는 유사 구조, 예컨대 무질서 플루오라이트($[AB]_2O_7$) 또는 소위 델타 (δ)-상 ($A_4B_3O_{12}$)를 가질 수 있으며, 여기서 "A"는 3가 양이온을 나타내고, "B"는 4가 양이온을 나타낸다. 이러한 재료는 비교적 낮은 표면적(예를 들어, $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만) 및 비교적 높은 별크 밀도를 갖지만, 우수한 산소 저장 및 방출 특성을 갖는다. 고 별크 밀도 OSC 성분을 사용하면, 유사한 산소 저장/방출 활성을 갖는 보다 전형적인 OSC 세리아-지르코니아 혼합 산화물과 비교해서 본 발명에 따른 감소된 배압 필터를 초래할 수 있다.
- [0067] 적어도 한 발명자는 세륨 및 지르코늄의 프라세오디뮴-도핑된 혼합 산화물이 제1의 복수의 채널 내의 촉매 재료의 그을음 산화를 촉진시킨다는 것을 발견하였다. 따라서 바람직하게는, 제1의 복수의 채널이 예를 들어 미립자 물질을 생성하는 가솔린 직접 분사 엔진용 시스템에서 OSC를 포함하는 경우, 제1의 복수의 채널은, 바람직하게 가솔린 미립자 물질과 접촉되는 벽 코팅 내에 또는 벽 코팅 상에서, 프라세오디뮴을 포함하는 OSC를 포함한

다. 이와 관련하여, 프라세오디뮴은 혼합 산화물의 총 함량을 기준으로 2 내지 10 wt%로 존재할 수 있다.

[0068] 임의의 이론에 얹매이고자 하는 의도 없이, 이하 실시예에서 제시된 실험 결과로부터, 본 발명자들은 프라세오디뮴의 그을음 연소 촉진 효과는 직접 촉매 효과(예를 들어, 프라세오디뮴이 그을음과 접촉)와는 관련이 없는 것으로 생각된다. 오히려, 본 발명자들은 상기 효과는 세륨 성분에 의한 그을음 산화의 촉진과 관련되는 것으로 생각된다. 특히, 본 발명자는, 관찰된 그을음 연소 효과의 개선은 세륨의 $4^+/3^+$ 산화환원 상태 간의 산소 베이컨시(vacancy) 및 관련 유출 산소를 통해 고체 벌크 내 확산되는 산소 음이온의 해리의 촉진 및 세리아-지르코니아 고용체의 입방 플루오라이트 구조에 대한 프라세오디뮴의 준안정화 효과와 관련됨을 제안한다.

[0069] OSC 대 알루미나의 중량비는 바람직하게는 65:35 내지 85:15, 보다 바람직하게는 70:30 내지 80:20, 가장 바람직하게는 약 75:25이다. TWC가 별도의 유닛으로서 제공되는 경우 알루미나 및 OSC를 대충 50:50 비율로 제공하는 것이 통상적이지만, 본 발명자들은 조합된 미립자 필터 및 촉매 처리 유닛을 제공하는 경우, 약 75:25의 비율이 훨씬 더 우수한 공정 효율을 제공한다는 것을 발견하였다. 특히, 추가의 산소 저장 용량은 디바이스가 기재에 접착 불능이거나 또는 기능하기에 불충분한 열질량 없이, 개시에서부터 전(full) 온도까지 광범위한 조건에 걸쳐 작동하는 것을 가능케 한다. 산소 저장 용량의 개선의 결과로서, 대부분의 조건 하 NO_x 전환이 개선된다. OSC:알루미나의 상한 85:15를 초과하면, 코팅이 지나치게 열적으로 불안정하여 효과적으로 기능할 수 없는 것으로 밝혀졌다.

[0070] 바람직하게, TWC는 다공성 기재 전반에 걸쳐 균질하다. 즉, TWC 내의 성분의 상대적인 농도는 바람직하게 다공성 기재의 세공 전반을 통해서 일정하다.

[0071] TWC는 바람직하게, 제1 및 제2의 복수의 채널 중 적어도 하나의 표면 상에서 코팅으로서 더 존재한다. 바람직하게, TWC는 미립자 트랩의 유입구 측 및 배출구측 모두에 코팅된다.

[0072] 추가적인 측면에 따라, 연소 배기 가스의 유동을 처리하기 위한 배출물 처리 시스템이 제공되고, 그러한 시스템은 본원에서 개시된 바와 같은 촉매 벽-유동형 모노리스를 포함한다.

[0073] 배기 시스템은, 본 발명에 따른 촉매 벽-유동형 모노리스 필터의 상류 또는 하류에 배치되고 허니콤(honeycomb) 모노리스(관통형) 기재에 적용되는 TWC 조성과 같은 추가의 성분을 포함할 수 있다. 상류 또는 하류 TWC에서, 미연소 기상 및 비-휘발성 탄화수소(휘발성 유기 분획물) 및 일산화탄소는 대부분 연소되어 이산화탄소 및 물을 형성한다. 또한, 질소 산화물은 환원되어 질소 및 물을 형성한다. 산화 촉매를 사용하여 VOF의 상당 비율을 제거하면, 특히, 본 발명에 따른 하류 필터 상의 미립자 물질의 지나치게 많은 침착(즉, 막힘)을 방지하는데 도움이 된다.

[0074] 경우에 따라, 배기 시스템은 또한 추가의 성분을 포함할 수 있다. 예를 들어, 특히 희박 연소 엔진에 적용 가능한 배기 시스템에서는, 허니콤 모노리스(관통형) 기재에 적용되는 상류 TWC 조성에 추가로 또는 그 대신에 본 발명에 따른 필터의 상류에 NO_x 트랩이 배치될 수 있다. NO_x 트랩(NO_x 흡수체 촉매(NAC)라고도 공지됨)은 예를 들어 미국 특히 제5,473,887호로부터 공지되어 있으며, 희박 주행 모드 작동 동안 희박(산소 부화) 배기 가스(람다 >1)로부터 질소 산화물(NO_x)을 흡착하고, 배기 가스 중의 산소 농도가 감소할 때(화학량론적 또는 부화 주행 모드) NO_x 를 탈착하도록 설계된다. 탈착된 NO_x 는, NAC의 하류에 위치하거나 또는 NAC 자체의 촉매 성분, 예컨대 로듐 또는 세리아에 의해 촉진되는 적합한 환원제, 예를 들어 가솔린 연료에 의해 N_2 로 환원될 수 있다.

[0075] NAC의 하류에 SCR 촉매가 배치되어 NAC의 배출구를 수용하고, 환원제로서 암모니아를 사용하여 질소 산화물을 환원시켜 질소 및 물을 형성하는 선택적 촉매 환원 촉매에 의해 NAC로 생성되는 임의의 암모니아의 배출물 처리를 추가로 제공할 수 있다. 적합한 SCR 촉매는, 예를 들어 구리 및/또는 철 또는 그의 산화물에 의한 이온 교환으로 촉진되는 분자체, 특히 알루미노실리케이트 제올라이트, 바람직하게는 국제 제올라이트 협회(International Zeolite Association)에 따른 CHA, AEI, AFX 또는 BEA 프레임워크 유형을 갖는 것을 포함한다.

[0076] 본 발명은 또한, 본 발명의 제2 측면에 따른 배기 시스템을 포함하는 본원에 기재된 바와 같은 포지티브 접화 엔진을 포함할 수 있다. 부가적으로, 본 발명은 본 발명에 따른 엔진을 포함하는 차량, 예컨대 승용차를 포함할 수 있다.

[0077] 추가적인 측면에 따라, 촉매 벽-유동형 모노리스의 제조 방법이 제공되고, 그러한 방법은:

[0078] 길이방향을 사이에서 규정하는 제1 면 및 제2 면, 그리고 길이방향으로 연장되어 있는 제1 및 제2의 복수의 채

널을 갖는 다공성 기재를 제공하는 단계로서, 여기서 제1의 복수의 채널은 제1 면에서 개방되어 있고 제2 면에서 폐쇄되어 있으며, 제2의 복수의 채널은 제2 면에서 개방되어 있고 제1 면에서 폐쇄되어 있는 단계;

[0079] 촉매 재료를 포함하는 워시코트로 다공성 기재를 침윤시키는 단계; 및

[0080] 다공성 기재 내의 촉매 재료를 하소시키는 단계를 포함하고,

[0081] 촉매 재료는:

[0082] (i) 알루미나;

[0083] (ii) 하나 이상의 백금족 금속; 및

[0084] (iii) 산소 저장 성분(OSC)을 포함하고,

[0085] OSC는 세리아, 또는 세륨을 포함하는 하나 이상의 혼합 산화물을 포함하고, 65:35 내지 85:15의 OSC 대 알루미나의 중량비로 존재한다.

[0086] 바람직하게, 전술한 방법에 따라 제조된 촉매 벽-유동형 모노리스는 본원에서 설명된 바와 같은 모노리스이다. 즉, 제1 측면의 모든 특징이 본원에서 설명된 추가적인 측면과 자유롭게 조합될 수 있다.

[0087] 바람직하게, 다공성 기재 침윤 전의 워시코트의 준비는, Pt, Pd 및/또는 Rh를 알루미나와 혼합하는 것, 그리고 촉매 재료의 제1 부분을 형성하기 위해서 하소시키는 것을 포함한다. 본 발명자는, 이러한 처리가 백금족 금속을 미리-고정하는 역할을 한다는 것을 발견하였다.

[0088] 바람직하게, 다공성 기재 침윤 전의 워시코트의 준비는, Rh를 OSC와 혼합하는 것, 그리고 촉매 재료의 제2 부분을 형성하기 위해서 하소시키는 것을 포함한다. 본 발명자는, 이러한 처리가 유사하게 백금족 금속을 미리-고정하는 역할을 한다는 것을 발견하였다. 이는, 로듐이 알루미나와 접촉될 때 관찰될 수 있는 로듐의 비활성화를 방지한다.

[0089] 본 발명은, 종래 기술 방법의 다수 층 아니라, 단일 도포 단계에서의 TWC의 제공을 허용한다. 그에 따라, 이는 프로세스 복잡성 및 큰 배압을 방지한다.

[0090] 웨지-형상의 벽상 프로파일을 가지는 촉매 벽-유동형 모노리스는 개시된 방법의 적합화에서 수득될 수 있다. 영국 특허 공개 제2524662호(그의 전체 내용이 본원에 참조로 포함됨)에는, (a) 미리 결정된 양의 액체를 필터 기재의 상부 단부에서 격납 수단 내로 도입하는 단계; 및 (b) 액체를 격납 수단으로부터 필터 기재 내로 배수시키는 단계를 포함하는, 복수 채널을 포함하는 필터 기재의 코팅 방법이 개시되어 있다. 상기 방법은 기재의 채널 벽 표면 상에 막 유형 코팅과 같은 벽상 코팅을 형성시키는데 적합하다.

[0091] 영국 특허 공개 제2524662호에 개시된 방법에서는, 비교적 낮은 점도가 사용되고, 바람직하게는 증점제가 첨가되지 않는다. 예를 들어, 상기 방법에서는 액체가 5 내지 100 cP, 예컨대 10 내지 100 cP, 특히 20 내지 90 cP, 바람직하게는 25 내지 80 cP, 더욱 더 바람직하게는 35 내지 65 cP(20°C에서 50 rpm 스픬들 속도로 SC4-27 스픬들을 사용하여 브룩필드(Brookfield) RV DVII+ 엑스트라 프로(Extra Pro) 점도계 상에서 측정 시)의 점도를 갖는 것이 바람직하다. 액체는 중력 하에 액체가 필터 기재 내로 점진적으로 배수되는 것을 가능케 하는 점도를 갖는다.

[0092] 일반적으로, 진공은 -0.5 내지 -50 kPa(대기압 미만), 특히 -1 내지 -30 kPa, 바람직하게는 -5 내지 -20 kPa이다(예를 들어, 필터 기재에 가해지는 진공). 진공은 0.25 내지 15초, 예컨대 0.5 내지 35초, 바람직하게는 1 내지 7.5초(예를 들어, 2 내지 5초) 동안 연속적으로 적용될 수 있다. 일반적으로, 높은 진공 강도 및/또는 더 긴 진공 지속시간이 더 높은 비율의 벽내 코팅을 초래한다.

[0093] 적어도 한명의 발명자는 고점도 액체, 즉, 100 cP 초과의 슬러리 또는 워시코트를 사용함으로써 길이방향을 따라 계속적으로 변화하는 벽상 코팅(또는 실질적 벽상 코팅)의 층 두께를 달성하는 것이 가능함을 발견하였다. 이 배열은 첨부된 실시예에 나타낸 바와 같은 유의한 이점을 갖는다.

[0094] 추가적인 측면에 따라, 본 발명은, 질소 산화물(NOx), 일산화탄소(CO), 미연소 탄화수소 연료(HC) 및 미립자 물질(PM)을 포함하는, 포지티브 점화 내연 기관으로부터의 연소 배기 가스를 처리하는 방법을 제공하고, 그러한 방법은 배기 가스를 본 발명의 제1 측면에 따른 촉매 벽 유동 필터와 접촉시키는 것을 포함한다.

도면의 간단한 설명

- [0095] 이제, 본 발명을 하기 비-제한적 도면과 관련하여 기재할 것이며, 여기서,
도 1a는 본 발명에 따른 벽-유동형 모노리스 필터(1)를 개략적으로 나타내는 사시도이고;
도 1b는 도 1a에 나타낸 벽-유동형 모노리스 필터(1)의 A-A 라인 단면도이고;
도 2는 가솔린 직접 분사 엔진용 배기 가스 처리 시스템의 개략도를 나타낸다.
- 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**
- [0096] 본 발명에 따른 벽-유동형 모노리스(1)는 도 1a 및 도 1b에 나타나 있다. 이는 모노리스(1)의 길이방향(도 1a에서 양방향 화살표 "a"로 나타냄)으로 서로 평행하게 배열된 다수의 채널을 포함한다. 다수의 채널은 제1 서브세트의 채널(5) 및 제2 서브세트의 채널(10)을 포함한다.
- [0097] 채널은 제2 서브세트의 채널(10)이 제1 서브세트의 채널(5)보다 더 좁도록 묘사되어 있다. 이는 필터에서 증가된 애쉬/그을음 저장 용량을 제공하는 것으로 밝혀졌다. 그러나, 대안적으로, 채널은 실질적으로 동일한 크기일 수 있다.
- [0098] 제1 서브세트의 채널(5)은 벽-유동형 모노리스(1)의 제1 단부 면(15) 상의 단부 부분에서 개방되어 있고, 제2 단부 면(25) 상의 단부 부분에서 밀봉 재료(20)로 밀봉되어 있다.
- [0099] 한편, 제2 서브세트의 채널(10)은 벽-유동형 모노리스(1)의 제2 단부 면(25) 상의 단부 부분에서 개방되어 있고, 제1 단부 면(15) 상의 단부 부분에서 밀봉 재료(20)로 밀봉되어 있다.
- [0100] 벽-유동형 모노리스(1)에는 채널 벽(35)의 세공 내부에 촉매 재료가 제공되어 있다. 이는 명세서 내 다른 부분에 논의 및 관련 기술분야에 공지된 바와 같이 워시코트 적용 방법으로 제공될 수 있다.
- [0101] 따라서, 벽-유동형 모노리스가 배기 시스템에서 사용되는 경우, 제1 서브세트의 채널(5)에 도입되는 배기 가스(G)(도 1b에서, "G"는 배기 가스를 가리키고, 화살표는 배기 가스의 유동 방향을 가리킴)는 채널(5a)과 채널(10a 및 10b) 사이에 개재된 채널 벽(35)을 통과한 다음 모노리스(1)로부터 유출될 것이다. 따라서, 배기 가스 중의 미립자 물질은 채널 벽(35)에 의해 포획된다.
- [0102] 모노리스(1)의 채널 벽(35)에서 지지된 촉매는 배기 연기를 처리하기 위한 촉매로서의 기능을 한다.
- [0103] 도 2에 나타낸 배기 가스 처리 시스템(100)의 실시양태에서, 배기 가스(110)의 유동은 벽-유동형 모노리스(1)를 통과한다. 배기 가스(110)는 엔진(115)에서부터 덕팅(ducting)(120)을 통해 배기 시스템(125)으로 보내진다.
- [0104] 벽-유동형 모노리스는 본원에 단일 구성요소로서 기재되어 있음을 참고하여야 한다. 그럼에도 불구하고, 배출물 처리 시스템을 형성할 때, 사용된 모노리스는 본원에 기재된 바와 같은 복수의 더 작은 모노리스를 함께 부착함으로써 또는 복수 채널을 함께 부착함으로써 형성될 수 있다. 이러한 기술 뿐만 아니라 배출물 처리 시스템의 적합한 케이싱 및 구성은 관련 기술분야에 널리 공지되어 있다.
- [0105] 이제, 촉매 벽-유동형 모노리스를 하기 비-제한적 실시예와 관련하여 추가로 기재할 것이다.
- [0106] 실시예
- [0107] 실시예 1(비)교예)
- [0108] 4개의 벽-유동형 필터(4 X 5" 및 600/4 셀 밀도)를, $40[\text{g}/\text{ft}^{-3}]$ /0:9:1 [Pt:Pd:Rh 중량비]의 백금족 금속(PGM) 조성을 갖는 TWC로 코팅하였다. 각 TWC는 상이한 중량비의 Al_2O_3 대 CeZrO_4 를 포함하였다.
- [0109] 필터를 벤치(bench) 탑재된 실험실 V8 랜드 로버(Land Rover) 가솔린 터보 직접 분사(GTDI) 엔진의 배기 시스템에 끼우고, 80 시간 동안 반복된, 10초의 (운전자가 가속기 폐달에서 발을 떼는 것을 시뮬레이트하여, 희박 배기 가스의 "스파이크(spike)"를 생성하기 위한) 연료 차단과 그에 이어지는 람다 1에서의 180초(5% 람다 진폭 및 5초 스위치 타임으로 630°C 유입구 온도에서의 교란된 화학량론적 동작)를 포함하는 독점권이 부여된 실험방법을 사용하여 시효시켰다.
- [0110] 이어서, 450°C 필터 유입구 온도 및 $130 \text{ kg}/\text{h}$ 질량 유동, 4% 람다 진폭 및 0.991 내지 1.01의 람다 설정점에서 유로 5 배출 표준에 인증된 2.0 리터 GTDI(가솔린 터보 직접 분사) 실험실 벤치-탑재된 엔진을 사용하여, 시효된 샘플에 대해 람다 스윕(sweep) 실험을 수행하였다. 더 큰 값은 더 우수한 변환 활성도를 나타낸다. 결과를 이하의 표에 기재하였다. 본 발명에 따른 필터가 종래 필터보다 더 높은 CO/NOx 크로스-오버(Cross-Over) 점을

갖는다는 것, 즉 더 활성적이라는 것을 알 수 있다.

[0111] 결과는 다음과 같다.

		Al ₂ O ₃ : CeZrO ₄ 중량비			
		1:1	1:2	1:3	1:4
차량 NOx 배출물(g/km)		0.049	0.052	0.053	0.057
상대적인 NOx 배출물		100.0%	106.1%	108.2%	116.3%
람다 1에서의 NOx 변환 (즉, 화학량론적 지점)		97.1%	85.4%	85.5%	89.8%

[0112]

[0113] 표로부터 알 수 있는 바와 같이, CeZrO₄:Al₂O₃ 비율을 1:1 초과로 높이는 것은, 코팅된 관통-유동 모노리스의 NOx 변환 능력에 유해하다는 것이 발견되었다.

[0114] 실시예 2

[0115] 4개의 벽-유동형 필터(4.66 x 4.5" 및 300/8 셀 밀도)에 PGM 60/0.57:3를 가지는 TWC를 코팅하였다. 각 TWC는 상이한 중량비의 Al₂O₃ 대 CeZrO₄를 포함하였다. 코팅된 필터는 하소되었고 시효되었다(열수, 10% H₂O 첨가된 공기 내의 1100°C, 5h).

[0116]

1.41 GTDI 실험 엔진을 사용하여, NOx 배출을 표준 엔진 실험에 기반하여 측정하였다. 결과는 다음과 같다:

		Al ₂ O ₃ : CeZrO ₄ 중량비			
		1:1	1:2	1:3	2:1
차량 NOx 배출물(g/km)		0.058	0.046	0.04	0.054
상대적인 NOx 배출물		145.0%	115.0%	100.0%	135.0%

[0117]

[0118] 표로부터 알 수 있는 바와 같이, CeZrO₄:Al₂O₃ 중량비가 1:2로부터 3:1로 증가됨에 따라, 상대적인 NOx 배출이 감소된다.

[0119] 실시예 3

[0120]

3개의 벽-유동형 필터(4.66 x 4.5" 및 300/8 셀 밀도)에 PGM 22/0:20:2를 가지는 TWC를 코팅하였다. 각 TWC는 상이한 중량비의 Al₂O₃ 대 CeZrO₄를 포함하였다. 코팅된 필터를 실시예 2에서와 같이 하소하였고 시효처리 하였다.

[0121]

2.01 GTDI 엔진 벤치 실험 엔진을 사용하여, NOx 배출을 표준 엔진 실험에 기반하여 측정하였다. 결과는 다음과 같다:

		Al ₂ O ₃ : CeZrO ₄ 중량비		
		1:3	1:4	1:5
람다 1에서의 NOx 변환		44.8	46.05	44.78

[0122]

[0123] 벽-유동형 필터를 TWC 조성물로 코팅하기 위해, 다공성 기재를 기재의 상단이 슬러리 표면 바로 위쪽에 위치하도록 소정 분량의 촉매 슬러리에 수직으로 침지시켰다. 이와 같은 방식으로, 슬러리는 각 허니콤 벽의 유입구 면과 접촉하지만, 각 벽의 배출구 면과 접촉하는 것은 방지된다. 샘플을 슬러리 중에 약 30초 동안 방치시킨다. 필터를 슬러리에서 꺼내고, 과잉의 슬러리는 먼저 채널로부터 배수시킨 후 압축 공기로 블로잉(슬러리 침투 방향의 반대쪽으로)한 다음 슬러리 침투 방향으로부터 진공을 풀링(pulling)함으로써 벽-유동형 필터로부터 제거한다. 이와 같은 기술을 사용함으로써, 촉매 슬러리가 필터의 벽을 침투하지만, 세공은 완성된 필터에 과도한 배압이 축적될 정도까지는 막히지 않는다. 본원에서 사용된 바와 같이, 본원에 사용되는 "침투"라는 용어는, 필터 상의 촉매 슬러리의 분산을 설명할 때, 촉매 조성물이 필터의 벽 전반에 걸쳐 분산됨을 의미한다.

[0124]

코팅된 필터는 전형적으로 약 100°C에서 건조되고, 더 높은 온도(예를 들어, 300 내지 450°C 및 550°C 이하)에

서 하소된다. 하소 후, 촉매 부하량은 필터의 코팅 및 비-코팅된 중량의 계산을 통해 결정될 수 있다. 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 명백한 바와 같이, 촉매 부하량은 코팅 슬러리의 고형분 함량을 변화시킴으로써 변경될 수 있다. 대안적으로, 코팅 슬러리 중의 필터의 반복적 침지를 수행한 후, 상기 기재된 바와 같은 과정의 슬러리의 제거를 수행할 수 있다.

[0125] 실시예 4 -그을음 연소 실험

[0126] 각각 하기 표에 나타낸 조성을 가지며 희토류 원소로 도핑된 2종의 세리아-지르코니아 혼합 산화물을 CATLAB-PCS 결합된 마이크로반응기 및 질량 분광계 실험실 장치(하이든 애널리티컬(Hiden Analytical))를 사용하여 그의 그을음 연소 활성도에 대해 실험하였다. 근청석 샘플을 대조군으로서 실험하였다. 세리아-지르코니아 혼합 산화물 및 근청석 대조군을 500°C에서 2시간 동안 예비-연소시켰다.

[0127] 유로 IV 배출 기준을 만족시키도록 인증된 유럽 커먼 레일 경량 디젤 2.2 리터 용량 엔진의 엔진으로부터 그을음을 수집하였다. 배기 시스템은 알루미늄 티타네이트 벽-유동형 필터를 포함하는 상업적으로 입수 가능한 그을음 필터를 포함하였다. 그을음은 필터 상에 수집되었고, 압축 공기를 건(gun)으로부터 필터의 배출구 채널을 통해 안내함으로써 필터로부터 그을음을 제거하였다.

[0128] 샘플을 제조하기 위해, 85 mg의 각각의 샘플 또는 근청석과 15 mg의 그을음을 믹스가 균일한 색이고 덩어리 및 스트리크(streak)가 없을 때까지 막자(pestle) 및 막자사발(mortar)을 사용하여 혼합하였다. 막자사발의 벽으로부터 케이크를 주기적으로 벗겨냈다. 전처리는 수행하지 않았다.

[0129] 0.1 g의 각각의 샘플/그을음 혼합물(명목적으로 15 mg 그을음 함유)을 CATLAB 마이크로반응기 튜브 내로 넣었다. 이를 10°C/min의 온도 램프(ramp) 비율로 13% O₂/He에서 가열하였다. 배출구 가스를 질량 분광계에 의해 모니터링하였다.

[0130] 동일한 분쇄 배치로부터 취한 미세 근청석(250 μm 미만)과 함께 분쇄된 그을음의 3개의 샘플을 가동하여 방법의 반복성을 평가하였다. 진화된 CO₂ 프로파일의 형상 및 그을음 산화 피크 위치에 대해 매우 우수한 반복성이 수득되었다. 실험 방법의 재현성은 또한 2명의 상이한 과학자가 동일한 혼합 그을음/세리아-지르코니아 혼합 산화물 재료를 제조함으로써 조사하였다. 보다 높은 온도에서 산화의 차이가 관찰되었지만, 아마도 그을음 및 혼합 산화물 간의 불량한 접촉 또는 600°C에서 비촉진된 그을음 산화 때문에, 양쪽 혼합물에 대한 주요 산화 피크는 예리하고, 잘 규정되고, 동일한 온도에 있다. 따라서, 상기 방법은 재현가능하고, 주요 피크 온도는 샘플 산화 활성도를 나타낸다.

[0131] 그을음 산화에 대한 결과는 하기 표에 기술되어 있고, 이로부터, 샘플 A가 샘플 B와 유사한 조성을 가짐에도 불구하고, 5 중량% Pr₆O₁₁을 포함하는 샘플 B는 샘플 A보다 2.5% 더 낮은 그을음 산화 온도를 가짐을 알 수 있다. 본 발명자들은 필터의 유입구 채널 상의 벽상 코팅에 샘플 A를 함유시켜 그을음과 코팅 간의 접촉을 증가시키면, 더 낮은 배기 가스 온도에서 그을음의 제거를 유익하게 촉진시킬 것으로 결론지었다.

[0132] 표

샘플	CeO ₂ %	ZrO ₂ %	La ₂ O ₃ %	Nd ₂ O ₃ %	Pr ₆ O ₁₁ %	그을음 산화 온도 (°C)
A	45	48.5	1.5	5	0	352
B	45	45	0	5	5	343
제어	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	≈600

[0133] [0134] 실시예 5

[0135] 4.66 인치(직경) \times 6 인치(길이)의 치수, 셀 밀도/벽 두께 300/8(제곱인치 당 셀 수/mil(1/1000 인치의 채널 벽 두께)), 및 완전 제형화된 삼원 촉매 워시코트를 갖는 기재에 기초하여 벽-유동형 필터를 제조하였고, 상기 완전 제형화된 삼원 촉매 워시코트는 Pd/Rh를 10 g/ft³에서 70:30 중량비로 포함하고 또한 세리아-지르코니아 기반 혼합 산화물 OSC 및 알루미나-기반 내화성 산화물 지지체를 1.6 g/in³의 부하량으로 포함하며, 상기 부하량은 제1의 복수의 채널 및 제2의 복수의 채널 간에 50:50 분할된다. 워시코트는 2 내지 4 마이크로미터의 D50 및 10 마이크로미터 미만의 D90을 포함하였다. 사용된 워시코트 고형분은 19%였고, 이는 통상의 기술자에게 공지된 바와 같은 중점제를 사용하여, 20°C에서 50 rpm 스픬들 속도로 SC4-27 스픬들을 사용하여 브룩필드 RV

DVII+ 엑스트라 프로 점도계 상에서 측정 시, 목표 점도 900 내지 1000 cP로 증점되었다. 사용된 코팅 방법은 영국 특허 공개 제2524662호에 개시된 제1 방법(즉, 미리 결정된 양의 액체를 필터 기재의 상부 단부에서 격납 수단 내로 도입하고; 필터 기재의 하부 단부에 진공을 적용함)에 따른 것이었다. 사용된 진공은 더 짧은 지속 시간 및 더 낮은 진공 강도의 조합을 사용한 것을 제외하고는 상기 설명에 기재된 바와 같다. 코팅된 생성물은 일반적인 방식으로 건조시키고 하소시켰다.

[0136] 본 실시예에 설명된 워시코트가 제1 단계에서 영국 특허 공개 제2524662호에 개시된 제1 방법을 사용하여 제1의 복수의 채널을 통해 상기와 같은 상이한 기재에 적용되었을 때, 워시코트는 채널 벽을 "풀 스루(pull through)" 하여 웨지-형상의 프로파일이 SEM에 의해 기재의 제1 면 단부의 기재의 구획에서만이 아니라 제2의 복수의 채널에서도 관찰되었다. 제1 면 단부에서 웨지-형상의 프로파일의 "두꺼운 단부"는 벽-유동형 필터의 제2의 복수의 채널의 "플러그 단부"에 있었다. 또한, TWC는 제1 면으로부터 연장되어 있는 길이방향의 처음 대략 50%의 채널 벽에서 벽내 위치되는 점이 결정되었다. 관찰가능한 벽상 코팅 웨지 프로파일의 "얇은 단부"는 제1 면에서부터 제2 면 쪽으로 길이방향으로 제2의 복수의 채널을 따라 약 50%까지 연장되어 있다.

[0137] 이어서, 제2 단계에서, 제1 "웨지"로 코팅된 기재의 제2의 복수의 채널을 영국 특허 공개 제2524662호에 개시된 제1 방법을 사용하여 제2 면 단부로부터 명목적 50% 깊이까지 코팅하였고, 이로써 제2 면의 개방 채널 단부에서 웨지의 두꺼운 단부와 함께 제2의 복수의 채널에서 길이방향의 약 50%까지 제2 벽상 웨지 형상 코팅 프로파일이 생성된다(일부 코팅은 또한 벽내임). 수득된 배열은 도 5에 개략적으로 나타나 있다.

[0138] 비교를 위해 실시예 5에 대한 참조 샘플을 제조하였고, 여기서 워시코트가 4 내지 6 마이크로미터의 D50 및 20 마이크로미터 미만의 D90을 포함한 것을 제외하고는, 실시예 5를 제조하는 것과 동일한 기재 유형, 코팅 방법, 귀금속 및 워시코트 부하량을 사용하였다. 사용된 워시코트 고형분은 26.65%였고, 워시코트는 통상의 기술자에게 공지된 바와 같은 증점제를 사용하여, 20°C에서 50 rpm 스픬들 속도로 SC4-27 스픬들을 사용하여 브룩필드 RV DVII+ 엑스트라 프로 점도계 상에서 측정 시, 목표 점도 900 내지 1000 cP로 증점되었다.

[0139] 실시예 5의 샘플 및 실시예 5 참조 샘플(비교예) 둘 다를 A 내지 C(길이방향을 따라 규칙적 간격으로 3개를 취함)로 표기된 3개의 간격의 이미지 측정 및 SEM을 사용하여 분석하였다. 그런 다음, 총유입구 및 배출구 채널 벽상 워시코트 두께(상기와 같은 간격에서 총 워시코트에 대한 %와 상관관계를 가짐, 균일 코팅이라 가정)를 사용하여, 벽내 위치한 워시코트의 양을 추론하였다. 결과는 하기 표에 나타나 있다. 유입구 채널은 제1의 복수의 채널에 상응하고; 배출구 채널은 제2의 복수의 채널에 상응한다.

위치	유입구 채널 벽 상의 % 워시코트	벽 내의 % 워시코트	배출구 채널 벽 상의 % 워시코트
A (전방)	0	48.3	51.8
B (중간)	10.3	75.6	14.1
C (후방)	6.1	3.5	63.4

[0140]

[0141] 참조

위치	유입구 채널 벽 상의 % 워시코트	벽 내의 % 워시코트	배출구 채널 벽 상의 % 워시코트
A (전방)	17	33.6	48.9
B (중간)	11	54.9	34
C (후방)	9.1	47.7	43.2

[0142]

[0143] 참조 샘플(비교예)은 실시예 4에 나타낸 더 현저한 웨지 형상이기 보다는 (즉, 길이방향)의 부분을 따라 더 균질한 분포의 워시코트를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0144] 실시예 6

[0145] 코팅 및 시효처리된 필터 실시예 4 및 그 참조물(비교예)의 저온 유동 배압 분석을

<http://www.superflow.com/Flowbenches/sf1020.php>에서 상업적으로 이용 가능한 슈퍼플로우 SF1020 장치를 사용하여 실시하였다.

[0146] 21°C 주위 온도 및 700 m^3/hr 의 유량에서, 결과는 다음과 같다:

[0147] 실시예 4 = 92.82 mbar @ 700 m^3/hr (9.28 KPa); 및

[0148] 실시예 4 참조물 (비교예) = 116.56 mbar @ 700 m^3/hr (11.66 KPa).

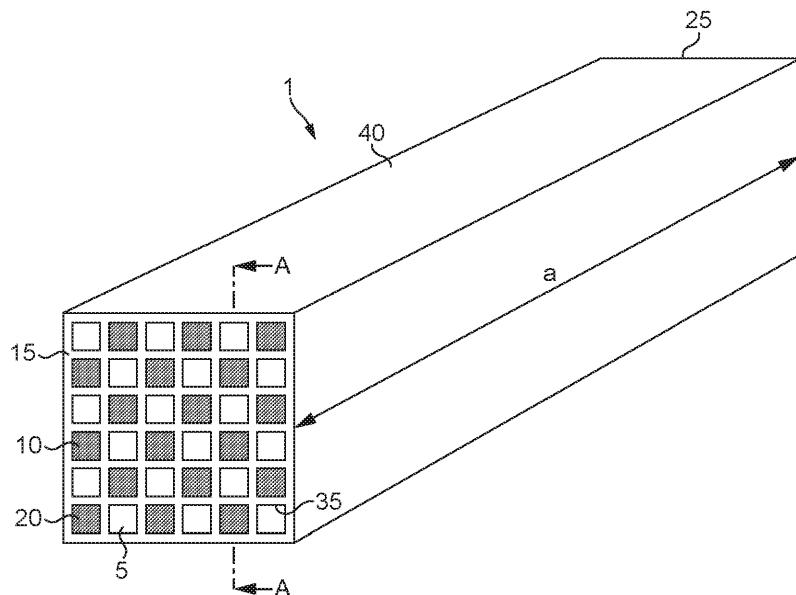
[0149] 이들 데이터로부터, 워시코드 성분의 D90을 조절함으로써, 본 발명에 따른 촉매 벽-유동형 필터는 종래 가솔린 미립자 필터에 비해 더 낮은 배압의 이점을 부가적으로 제공함을 알 수 있다.

[0150] 본 발명의 바람직한 실시양태를 본원에 상세히 기재하였지만, 관련 기술분야의 통상의 기술자라면 첨부된 특허 청구범위 또는 발명의 범주로부터 벗어나지 않고 그에 대한 변형이 이루어질 수 있음을 이해할 것이다.

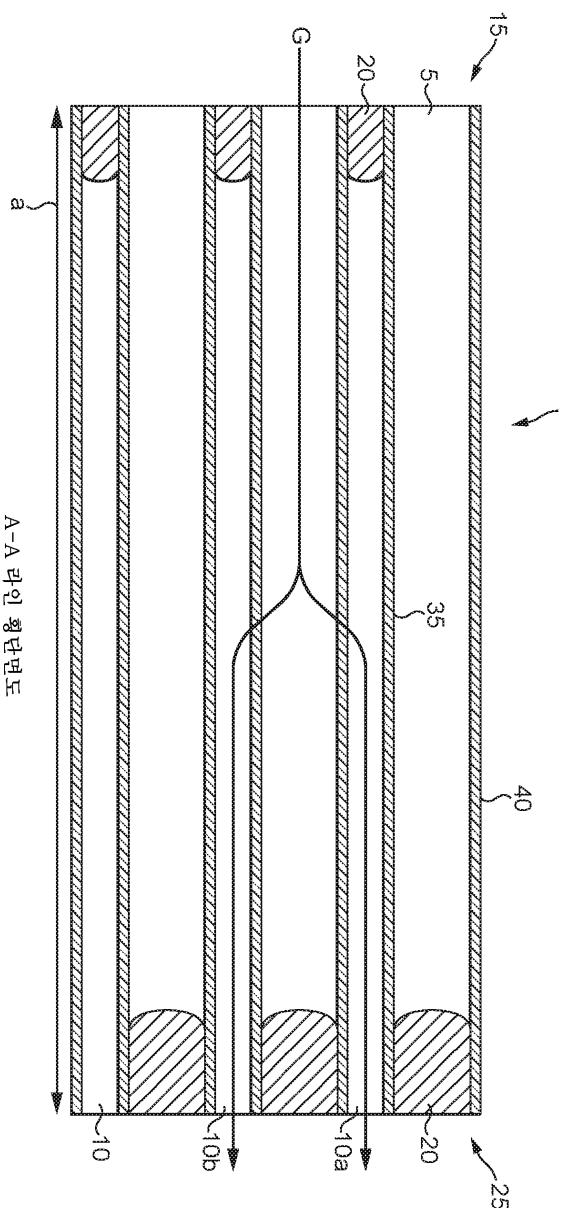
[0151] 불확실함을 피하기 위해, 본원에 인용된 모든 문헌의 전체 내용은 본원에 참조로 포함된다.

도면

도면1a



도면1b



도면2

