



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0098416  
(43) 공개일자 2018년09월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**F01N 3/035** (2006.01) **B01D 39/20** (2006.01)  
**B01D 53/94** (2006.01) **B01J 29/06** (2006.01)  
**B01J 29/70** (2006.01) **F01N 3/022** (2006.01)

- (52) CPC특허분류  
**F01N 3/035** (2013.01)  
**B01D 39/20** (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-7023796(분할)  
(22) 출원일자(국제) 2011년06월02일  
심사청구일자 2018년08월17일  
(62) 원출원 특허 10-2012-7034425  
원출원일자(국제) 2011년06월02일  
심사청구일자 2016년03월29일

- (85) 번역문제출일자 2018년08월17일  
(86) 국제출원번호 PCT/IB2011/001205  
(87) 국제공개번호 WO 2011/151711  
국제공개일자 2011년12월08일  
(30) 우선권주장  
61/350,889 2010년06월02일 미국(US)

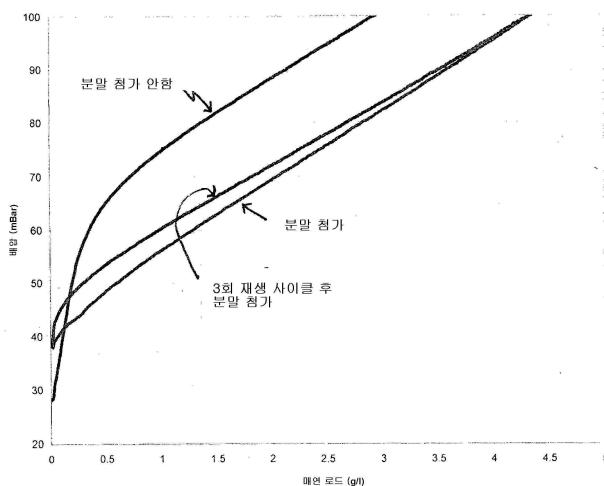
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 디젤 미립자 필터

**(57) 요 약**

린번 내연기관으로부터 방출된 배기 가스로부터 미립자 물질을 여과하기 위한 필터 제조 방법으로서, 이 필터는 입구 표면과 출구 표면을 가진 다공성 기판을 포함하고, 입구 표면은 제1 평균 기공 크기의 기공들을 함유하는 다공성 구조에 의해 출구 표면과 분리되며, 입구 표면은 다공성 구조의 기공들에 걸쳐 내화 재료의 상호연결된 입자들을 포함하는 가교 네트워크를 포함하고, 상기 방법은 건조 분말 형태의 내화 재료를 포함하는 에어로졸을 필터 기판의 입구 표면과 접촉시키는 단계를 포함한다. 또한, 본 발명은 이러한 방법에 의해 얻을 수 있는 필터에 관한 것이다.

**대 표 도** - 도4



(52) CPC특허분류

*B01D 53/9418* (2013.01)

*B01J 29/06* (2013.01)

*B01J 29/7015* (2013.01)

*F01N 3/022* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

(a) 다공성 구조에 의해서 분리되어 있는 입구 표면과 출구 표면을 가진 다공성 기판; 및

(b) 입구 표면 위에 가교 네트워크 형태의 측매 필터 케이

을 포함하는, 린번 배기 가스로부터 미립자 물질을 여과하기 위한 필터로서,

상기 가교 네트워크은

실리케이트 제올라이트; 알루미노실리케이트 제올라이트; 금속-치환된 알루미노실리케이트 제올라이트; 비-제올라이트 문자 시브; 및 알루미나, 실리카, 지르코니아, 세리아, 크로미아, 마그네시아, 칼시아, 티타니아 및 이들 중 어느 2종 이상의 혼성 산화물로 구성되는 군으로부터 선택된 금속 산화물

로 구성되는 군으로부터 선택된 상호연결된 무기 입자를 포함하며,

단, 상기 금속 산화물 입자는  $0.2 \mu\text{m}$ 보다 크고  $5 \mu\text{m}$ 보다 작은 평균 크기를 갖고,  $1.2\text{g/in}^3$  미만의 단위 체적당 내화 재료 분말 로딩을 갖고,

상호연결된 무기 입자는 건조 에어로졸-퇴적되고 기공들에 걸쳐 가교를 형성하는,

린번 배기 가스로부터 미립자 물질을 여과하기 위한 필터.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 케이은  $0.05$  내지  $1\text{g/cm}^3$ 의 벌크 밀도를 가진 분말로부터 유래된 것인 필터.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 케이은  $0.1$  내지  $0.4\text{g/cm}^3$ 의 벌크 밀도를 가진 분말로부터 유래된 것인 필터.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 다공성 기판은  $11\text{-}22 \mu\text{m}$ 의 평균 기공 직경을 가진 것인 필터.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 다공성 기판은 벽-흐름 필터인 필터.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 케이은  $1.2\text{g/in}^3$ 보다 적은 양으로 존재하는 필터.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 무기 입자는 선택적 측매 환원(SCR) 측매인 필터.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 무기 입자는 제올라이트 또는 CHA 틀 구조를 가진 비-제올라이트 문자 시브인 필터.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 스리-웨이 측매(TWC), NOx 흡수제, 산화 측매, 탄화수소 트랩, 희박 NOx 측매, 및 이들의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택된 측매 워시코트를 더 포함하는 필터.

#### 청구항 10

린번 배기 가스로부터 미립자 물질을 여과하기 위한 다공성 필터의 입구 표면 위에 건조 미립자 에어로졸을 분무하여 0.3 내지 1.2g/in<sup>3</sup>의 밀도를 가진 필터 케익을 형성하는 단계를 포함하는 필터 제조 방법으로서, 상기 에어로졸은 실리케이트 제올라이트, 알루미노실리케이트 제올라이트, 금속-치환된 알루미노실리케이트 제올라이트, 비-제올라이트 분자 시브 및 금속 산화물로 구성되는 군으로부터 선택된 무기 입자를 포함하고, 상기 금속 산화물은 알루미나, 실리카, 지르코니아, 세리아, 크로마이, 마그네시아, 칼시아, 티타니아 및 이들 중 어느 2종 이상의 혼성 산화물로 구성되는 군으로부터 선택되고, 단, 상기 금속 산화물 입자는 0.2 μm보다 크고 5 μm보다 작은 평균 크기를 갖고, 1.2g/in<sup>3</sup> 미만의 단위 체적당 내화 재료 분말 로딩을 갖는, 필터 제조 방법.

### 청구항 11

제10항에 있어서, 상기 에어로졸의 상기 무기 입자는 0.1 내지 0.4g/cm<sup>3</sup>의 벌크 밀도를 가진 분말로부터 유래된 것인 방법.

### 청구항 12

제10항에 있어서, 상기 건조 미립자 에어로졸이 미처리된 기관 위에 퇴적되는 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 린번 내연기관으로부터 방출된 배기 가스로부터 미립자 물질을 여과하기 위한 필터에 관한 것이다. 특히 본 발명은 입구 표면이 제1 평균 기공 크기의 기공들을 함유하는 다공성 구조에 의해 출구 표면과 분리되어 있는 입구 표면과 출구 표면을 갖는 다공성 기관을 포함하는 필터의 개선과 관련된다.

### 배경 기술

[0002]

내연기관으로부터, 특히 대중화된 도시지역에서 작동하는 자동차 이용분야에서 디젤 엔진으로부터의 매연으로 통상 언급되는 미립자 물질(PM)의 방출에 대한 염려가 있다. 주 염려는 잠재적 건강에의 영향과 관련이 있고 가장 최근에는 나노미터 범위의 크기를 갖는 매우 미세한 입자와 관련된다. 크기가 약 100nm인 나노입자는 종종 축적 모드로 언급되고, 약 10nm의 매우 미세한 입자는 핵형성 모드로 언급된다. 나노입자는 흡입할 때 폐에 깊숙이 침투할 수 있고 그로부터 혈류로 쉽게 들어가서 신체의 모든 기관으로 이동하여 거기서 그것들이 각종 문제를 일으킬 수 있다. 또한 나노입자가 후각샘으로부터의 신경을 따라 동물의 뇌로 직접 전위할 수 있다는 증거가 있다. 이를 염려 때문에 디젤 동력 승용차 및 헤비디티 차량으로부터의 배기관 미립자 방출의 최대량은 입법에 의해 제한되고 이것은 환경에 대한 영향을 염려하여 최근 여러 해에 걸쳐 단계적으로 감소되어 왔다. 최근까지 이를 방출 제한은 그램으로 표시되었고 현재의 유럽 승용차 제한인 5mg/km(Euro 5)는 이러한 낮은 수준을 달성하는 배기ガ스 필터 부속품을 요구한다.

[0003]

디젤 미립자 필터(DPFs)는 소결 금속, 세라믹 또는 금속 섬유 등을 포함하는 각종 재료를 사용하여 제작되어 왔고, 실제 대량 생산에 있어서 가장 통상적인 유형은 본체의 길이를 따라 이어지는 많은 작은 채널들의 모노리스 어레이의 형태로 제작된 다공성 세라믹 재료로 만들어진 벽-흐름 종류이다. 교호 채널들은 한 단부에서 막혀서 배기 가스가 다공성 세라믹 벽을 통해 강제되는데 이것은 대부분의 미립자가 통과하는 것을 방지하고 따라서 단지 여과된 기체만 환경으로 들어간다. 상업적 생산에 있어서 세라믹 벽-흐름 필터는 코디어라이트로 만들어진 것들, 여러 가지 형태의 탄화규소 및 티탄산 알루미늄을 포함한다. 채널 벽 두께 및 그것의 기공도 등과 같은 성질들뿐만 아니라 차량에서 실제 필터의 실제 형상 및 치수는 관심 이용분야에 의존한다.

[0004]

기체가 통과하는 세라믹 벽-흐름 필터의 필터 채널 벽에서 기공들의 평균 치수는 전형적으로 10 내지 50μm 및 보통 약 20μm 범위이다. 현저히 대조적으로, 현대의 승용차 고속 디젤 엔진으로부터 대부분의 디젤 미립자 물질의 크기는 매우 훨씬 더 작아서, 예를 들면, 10 내지 200nm이고, 따라서 그것들은 주의를 기울이지 않은 필터를 통과할 수 있어야 하고, 이것은 참으로 배기 가스가 처음으로 깨끗한 필터를 통과할 때 일어나는 것이다. 그러나, 일부 PM은 필터 벽에서 기공 구조 내에 보유되고 이것은 점차적으로 기공들이 PM의 네트워크에 의해 가교될 때까지 축적되며 이 PM 네트워크는 그 다음 필터 채널의 내벽 상에 미립자의 케익의 쉬운 형성을 가능하게 한다. 미립자 케익은 우수한 필터 매체이고 그것의 존재는 매우 높은 여과 효율을 제공한다.

[0005]

주기적으로, 엔진 성능에 유해하고 낮은 연료 경제성을 야기할 수 있는 과도한 배압의 빌드업을 방지하기 위해

포획된 PM을 필터로부터 제거하는 것이 필요하다. 따라서 디젤 이용분야에서, 보유된 PM은, 이용가능한 공기의 양 및 보유된 PM을 점화하는데 필요한 고온을 달성하기 위해 사용된 과잉의 연료량이 매우 주의 깊게 제어되는 공정으로 공기 중에서 그것을 연소시킴으로써 필터로부터 제거된다. 보통 재생이라 불리는 이 공정의 끝을 향해, 필터에서 마지막 남은 미립자의 제거는 여과 효율의 현저한 감소 및 많은 작은 입자들의 환경에의 폭발적 방출을 가져온다. 따라서, 필터는 그것들이 먼저 사용될 때 및 이어서 각 재생 사건 후 및 각 재생 공정의 후자 부분 동안에 또한 낮은 여과 효율을 갖는다.

[0006] 이전에는 입법 미립자 방출 제한은 중량 기준이고 따라서 더 큰 더 무거운 입자를 향해 편향되었다. 이제 입자 수 측정이 도입되고, 이것은 디젤 승용차에 대해 2011년 9월 1일부터 새 모델에 대해  $6.0 \times 10^{11}$  (Euro 5b 제한 값)이고 Euro 6b 제한값(구현일자 확인)에 대해 그 값이고, 이것은 더 작은, 환경적으로 더 위험한 입자들을 향해 편향을 갖는다. 이 변화에 대한 더욱 실제적인 이유는 허용된 입자의 질량이 점진적으로 낮아졌고 이제 그것들을 매우 작은 질량을 청량함으로써 결정하는 것이 실제적으로 어려운 수준에 있다. 입자 수 입법의 도입으로 항상 여과 효율을 유지하는 것이 매우 중요하고 즉, 재생 동안 및 바로 후의 방출은 전체 허용된 것에 매우 상당한 기여가 될 수 있고 그 결과 현재의 디젤 여과 시스템은 특히 새로운 입법 요건을 충족하기에 적당하지 않다.

[0007] 디젤 엔진의 배기 가스에서 지배적인 것들, 특히 디젤 승용차의 것들보다 훨씬 더 높은 온도에서 작동하는 가솔린 스파크 점화 엔진을 위한 필터가 갖는 관련 문제가 있다. 직접 분사 가솔린 엔진은 특히 비교적 높은 수준의 배기 미립자 물질을 형성하기 쉽다. 여기서 온도는 높을 수 있어서 미립자 물질은 그것이 필터에 보유된 후 곧 연소하고 따라서 상당한 양의 미립자 케익은 필터에서 결코 형성되지 않고 높은 여과 효율이 결코 달성되지 않는다.

[0008] 구체적인 이용분야를 위해 필터를 촉매화하는 것은 공지이다. 예를 들면, 미국특허 4,477,417(이것의 전체 내용은 본원에 참고문헌으로 포함된다)은 디젤 매연의 점화 온도를 감소시키기 위한 촉매를 개시한다.

[0009] 그러므로 여과 시스템에 추가의 배압을 야기하지 않고 필터의 여과 효율을 개선하는 수단을 위한 주 요건이 있다.

[0010] EP 2158956(이것의 전체 내용은 본원에 참고문헌으로 포함된다)은 벽-흐름 유형의 별집 필터와 유입 측면 분배 벽 상에 또는 유입 측면 및 유출 측면 분배 벽 둘다에 단지 제공된 표면층을 개시한다. 문헌은 두 개의 별집 필터 구체예와 다섯 가지 별집 필터 제조 방법을 구체적으로 개시한다. 제1 및 제2 별집 필터에서 표면층은 바람직하게는 백금 및 팔라듐 중 하나 또는 둘 다의 미세 입자를 지니며 다음 조건들을 따른다. 즉, (1) 표면층의 피크 기공 직경은 분배 벽 베이스 재료의 평균 기공 직경과 같거나 보다 작으며, 표면층의 기공도는 분배 벽 베이스 재료보다 더 크고; (2) 표면층은  $0.3\mu\text{m}$  이상  $20\mu\text{m}$  미만의 피크 기공 직경 및 60% 이상 95% 미만의 기공도를 갖고(측정 방법은 수은 기공도 측정법이다); (3) 표면층의 두께 L1은 분배 벽의 두께 L2의 0.5% 이상 30% 미만이고; (4) 여과 면적당 표면층의 질량은  $0.01\text{mg}/\text{cm}^2$  이상  $6\text{mg}/\text{cm}^2$  미만이고; 그리고 (5) 분배 벽 베이스 재료는  $10\mu\text{m}$  이상  $60\mu\text{m}$  미만의 평균 기공 직경 및 40% 이상 65% 미만의 기공도를 갖는다. 다섯 가지 별집 필터 제조 방법은 적어도 하나의 섬유성 재료를 포함하는 슬러리를 제조하는 단계 및 예를 들면 바늘 같은 아토마이저를 사용하는 분무화 공정에 의해 슬러리를 별집 필터 기판에 도포하는 단계를 포함한다.

[0011] EP 2158956의 저자에 의한 2008년 4월 14일에서 17일에 미시간주 디트로이트에서 열린 2008 World Congress로부터의 Society of Automotive Engineers(SAE) Technical Paper 2008-01-0621에는 탄화규소 디젤 미립자 필터 상에  $15\text{g}/\text{l}$ (귀금속 아님)의 로딩에서  $300\text{nm}$  입자 크기를 갖는  $\text{CeO}_2$ -계 재료의 표면층을 사용하는 것을 기술한다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0012] 본 발명자들은 EP 2158956에 개시된 표면층을 갖는 코팅 비촉매화 필터를 조사하였고 본 발명자들은 그것들이 만족스럽지 못하다는 것을 발견하였다. 즉, 코팅 촉매화 매연 필터를 위한 표준 워시코트 조제물은 사용시 과도한 배압을 제공하는 코팅된 필터를 제조하고; 줄-계 조제물은 덜 내구적이며 더 높은 백금족 금속 로딩은 금속을 화학적으로 부착하는데에 어려움 때문에 실현불가능하였다.

## 과제의 해결 수단

[0013]

본 발명자들은 이제 매우 놀랍게도, 필터의 입구 표면 상에 에어로졸의 형태의 입상 내화 재료를 퇴적하여 거기에 가교 네트웍을 형성함으로써, 결과된 필터가 종래의 필터와 비교하여 더 낮은 배압에서 내연 기관의 배기 가스로부터 같은 양의 미립자 물질을 포집할 수 있고, 여기서 워시코트는 필터의 다공성 구조로 침투한다는 것을 발견하였다.

[0014]

한 양태에 따르면, 본 발명은 내연기관, 바람직하게는 린번 디젤 엔진 또는 연료 분사된 가스 엔진으로부터 방출된 배기 가스로부터 미립자 물질을 여과하기 위한 필터의 제조 방법을 제공하는데, 이 필터는 입구 표면 및 출구 표면을 갖는 다공성 기관을 포함하며, 여기서 입구 표면은 제1 평균 기공 크기의 기공들을 함유하는 다공성 구조에 의해 출구 표면으로부터 분리되어 있고, 입구 표면은 다공성 구조의 기공들에 걸쳐 내화 재료의 상호 연결된 입자를 포함하는 가교 네트웍을 포함하며, 이 방법은 필터 기관의 입구 표면을 건조한 분말 형태의 내화 재료를 포함하는 에어로졸과 접촉시키는 단계를 포함한다.

## 도면의 간단한 설명

[0015]

본 발명은 이제 첨부 도면을 참고하여 더 충분히 이해될 수 있다.

도 1은 종래 기술의 (비교용) 촉매화 필터에 대한 시간에 대해 도시된 여과 효율을 나타내는 그래프이다.

도 2는 같은 종래 기술의 (비교용) 촉매화 필터에 대한 매연 로딩에 대해 도시된 배압을 나타내는 그래프이다.

도 3은 이제 본 발명에 따르는 내화 재료 분말 가교 네트웍을 포함하는, 또한 같은 종래 기술의 (비교용) 촉매화 필터의 시간에 대한 여과 효율 도시를 포함하는 도 1과 같은 그래프이다.

도 4는 이제 수화의 필터 로딩/재생 사이클 후 본 발명에 따르는 내화 재료 분말 가교 네트웍을 포함하는, 또한 종래 기술의 (비교용) 촉매화 필터의 매연 로딩에 대한 배압 도시를 포함하는 도 2와 같은 그래프이다.

도 5는 표준 SCR 촉매화 필터 (종래 기술)에 대한 시간에 대해 도시된 여과 효율을 나타내는 그래프이다.

도 6은 표준 SCR 촉매화 필터 (종래 기술)에 대한 매연 로딩에 대해 도시된 배압을 나타내는 그래프이다.

도 7은 도 5에 나타낸 종래 기술 SCR 촉매화 필터의 여과 효율을 본 발명에 따르는 입구 표면상에 건조한 내화 재료 분말을 포함하는 같은 종래 기술 필터와 비교하는 그래프이다.

도 8은 도 6에 나타낸 종래 기술 SCR 촉매화 필터의 매연 로딩된 배압을 본 발명에 따르는 입구 표면상에 건조한 내화 재료 분말을 포함하는 같은 종래 기술 필터와 비교하는 그래프이다.

도 9는 엔진 시효 전과 후에 모두 도 7에 나타낸 종래 기술 SCR 촉매화 필터의 여과 효율을 본 발명에 따르는 입구 표면상에 건조한 내화 재료 분말을 포함하는 같은 종래 기술 필터와 비교하는 그래프이다.

도 10은 엔진 시효 전과 후에 모두 도 8에 나타낸 종래 기술 SCR 촉매화 필터의 매연 로딩된 배압을 본 발명에 따르는 입구 표면상에 건조한 내화 재료 분말을 포함하는 같은 종래 기술 필터와 비교하는 그래프이다.

도 11은 종래 기술 SCR 촉매화 필터의 여과 효율을 본 발명에 따르는 입구 표면상에 건조한 내화 재료 분말을 포함하는 같은 종래 기술 필터와 비교하는 그래프이다.

도 12는 종래 기술 SCR 촉매화 필터의 매연 로딩된 배압을 본 발명에 따르는 입구 표면상에 촉매화된 건조한 내화 재료 분말을 포함하는 같은 종래 기술 필터와 비교하는 그래프이다.

도 13은 종래 기술 SCR 촉매화 필터 상에 촉매화 내화 재료의 부가와 함께 및 부가없이 NO<sub>x</sub> 변환 개선을 비교하는 그래프이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016]

본 발명은 필터가 주어진 양의 포획된 미립자 물질을 함유할 때 배압을 감소시킴으로써 항상 필터 및 특히 벽-흐름 필터의 여과 효율을 개선하는 수단을 제공한다. 필터는 "맨(bare)" 필터일 수 있고 또는 산화, NO<sub>x</sub>-포집, 또는 선택적 촉매 환원 활성과 같은 내포된 촉매학적 기능 능력을 갖는 것이 될 수 있다. 본 발명자들은 미세한 건조한 에어로졸 형태로 소량의 적당하게 미세한 무기 내화 재료의 벽-흐름 필터의 입구 측면으로의 도입이 모든 작동 조건하에 개선된 여과 성능을 가져올 수 있고, 또한 디젤 및 가솔린 엔진 배기 가스 이용분야에서 존

재하는 작동 조건 하에 주어진 미립자 로딩에서 더 낮은 배압의 중요한 이점을 제공한다.

[0017] 첨가된 무기 재료가 작용하는 방법의 메카니즘은 무기 재료의 다음의 성질이 중요한 변수인 것으로 생각된다:

[0018] 1. 그것은 적합한 작은 크기( $10\mu\text{m}$  미만 및 바람직하게는 0.2 내지  $5.0\mu\text{m}$ )일 수 있고 따라서 기체, 바람직하게는 공기의 흐름에서 에어로졸로서 필터의 입구 측면에 적용될 수 있다.

[0019] 2. 그것의 크기는 그것이 실질적으로 필터 벽의 기공들에 들어가지 않고, 그것이 그것들에 걸쳐 가교 네트워크를 형성하도록 될 수 있다. 실제 최적 평균 크기는 관련된 필터의 특징에 의존한다. 실제로 본 발명자들은 평균 기공 직경 약  $15.0\text{--}20.0\mu\text{m}$ 를 갖는 필터를 사용할 때 크기가  $0.2\mu\text{m}$ 보다 클 수 있다는 것을 발견하였다.

[0020] 3. 기공들에 걸쳐 가교된 구조는 그것들을 통해 기체 흐름을 허용하고 배기 가스에 노출될 때 미립자 케익의 성장을 용이하게 하도록 다공성일 수 있다. 잘 수행하는 에어로졸로서 도입에 앞서 부피 밀도 분말에 의해 기공도를 표시하는 것은  $0.1\text{--}0.6\text{g/cm}^3$  범위의 부피 밀도를 갖는다.

[0021] 4. 무기 재료는 디젤 엔진에 대한 재생 동안에 경험한 것들 및 가솔린 엔진에서의 미스-화이어 에피소드를 견디기에 충분히 내화적이다. 전형적으로 그것은  $1000^\circ\text{C}$  이상의 용융점(연화 온도)을 가져야 한다; 및

[0022] 5. 표면 텍스처는 입자들이 상호고정되는 경향을 나타내고, 필터로부터 즉시 제거되지 않도록 될 수 있다. 이런 특성은 하기 언급되는 낮은 벌크 밀도에 일부 반영된다.

[0023] 본 발명에서 사용되는 가교 네트워크는 기판 모노리스에 적용되는 종래의 워시코트와는 상이하다. 종래의 워시코트에서는 분리된 입자들이 퇴적되며, 특히 입자들을 충전할 때 워시코트에 보이드 공간이 한정된다. 본 발명의 가교 네트워크에서는 입자들의 상호연결에 의해 보이드 공간이 형성되고, 입자들은 상호작용하여 가교 네트워크를 형성한다.

[0024] 필터 재료의 기공 크기와 무기 재료 입자의 크기가 최적 성능을 갖도록 재단된다는 것은 당연하다. 따라서, 한 필터 타입에서 탁월한 결과를 제공하는 특정한 무기 재료의 크기는 기공 구조가 더 큰 필터에서 사용할 때는 아주 부적절할 수 있다. 성능이 좋은 재료는 용이한 에어로졸 형성을 가능케 하는 공기역학적 특성을 지니고, 일반적으로는  $1\text{g/cm}^3$  미만, 전형적으로는 0.05 내지  $0.5\text{g/cm}^3$  범위, 바람직하게는 0.1 내지  $0.4\text{g/cm}^3$  범위의 벌크 밀도를 가지며, 상기 벌크 밀도는 에어로졸 용도 및/또는 필터 상의 용도에 적합한 조건에서 측정된다. 낮은 벌크 밀도에서는 재료의 입자들이 함께 고착되려는 경향을 가지는데, 이것은 필터 벽의 기공 구멍들을 가교할 때 필요한 특성이다. 직경 5.66인치(14.4cm) 길이 7인치(17.8cm) 필터에 첨가되는 재료의 양은 전형적으로 2 내지 100g, 바람직하게는 5 내지 50g이며, 필터의 크기가 상이할 경우 이 양은 비례하여 조정된다.

[0025] 구체예들에서, 내화 재료는 알루미나, 실리카, 지르코니아, 세리아, 크로미아, 마그네시아, 칼시아, 티타니아 및 이들 중 임의의 2종 이상의 혼성 산화물로 구성되는 군으로부터 선택된 산화물에 기초할 수 있다. 또는 달리, 또는 추가로, 내화 재료는 분자 시브를 포함할 수 있다. 분자 시브는 실리케이트 제올라이트, 알루미노실리케이트 제올라이트, 금속-치환된 알루미노실리케이트 제올라이트 또는 비-제올라이트 분자 시브일 수 있다. 비-제올라이트 분자 시브가 사용되는 경우, 비-제올라이트 분자 시브는 AIPO, MeAIPO, SAPO 또는 MeAPS0일 수 있다. SAPO-34 또는 SSZ-13와 같은 CHA 구조를 가진 분자 시브가 특히 바람직하다.

[0026] 본 발명의 중요한 이점들은 필터 벽에 촉매를 함유하는 필터가 이들이 촉매화된 후에 처리될 수 있으며, 이로써 필터 벽의 기공에 촉매를 도입하는 과정을 방해하지 않는다는 것을 포함한다. 더욱이, 촉매에 해로운 고온 처리 과정이 필요하지 않다. 촉매화 단계 전에 필터를 처리하는 다른 과정은 촉매 적용을 심하게 복잡하게 하며, 심한 경우에는 촉매화 단계가 수행될 수 없도록 한다.

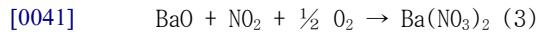
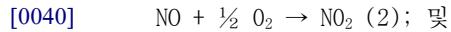
[0027] 따라서, 바람직한 구체예에서, 필터 기판은 필터의 다공성 구조로 침투하는 촉매 조성(워시코트라고 알려진)을 포함한다.

[0028] 본 발명의 필터에 사용되는 워시코트는 촉매적 워시코트이며, 구체예들에서는 탄화수소 트랩, 스리-웨이 촉매(TWC), NOx 흡수제, 산화 촉매, 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매, 희박 NOx 촉매 및 이들 중 임의의 2종 이상의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택된다. 예를 들어, 특정 구체예에서, 입구 표면은 TWC 워시코트 또는 NOx 흡수제 조성물로 코팅되고, 출구 표면은 SCR 워시코트로 코팅된다. 이 구성에서 예를 들어 NOx 흡수제의 NOx 흡수 능력을 재생하기 위한 엔진의 간헐적 부화 운행은 TWC 또는 NOx 흡수제 상에서 원위치에서 암모니아를 생성할 수 있으며, 이것은 출구 표면의 SCR 촉매 상에서 NOx를 환원하는데 사용된다. 유사하게, 산화 촉매는 탄화수소 트랩 기능을 포함할 수 있다. 한 구체예에서, 입구 표면은 SCR 촉매로 코팅되지 않는다.

- [0029] TWC, NOx 흡수체, 산화 촉매, 탄화수소 트랩 및 희박 NOx 촉매와 같은 촉매적 워시코트는 하나 이상의 백금족 금속, 특히 백금, 팔라듐 및 로듐으로 구성되는 군으로부터 선택된 것들을 함유할 수 있다.
- [0030] TWC는 3가지 동시 반응을 촉매할 수 있는데, (i) 일산화탄소의 이산화탄소로의 산화, (ii) 미연소 탄화수소의 이산화탄소와 물로의 산화; 및 (iii) 질소 산화물의 질소와 산소로의 환원이 그것이다. 이들 세 반응은 TWC가 화학량론적 지점이나 그 근처에서 운행되는 엔진으로부터 나오는 배기ガ스를 수용할 때 가장 효과적으로 일어난다. 본 분야에 잘 알려진 대로, 가솔린 연료가 포지티브 점화(예를 들어, 스파크-점화) 내연기관에서 연소되기 시작할 때 방출되는 일산화탄소(CO), 미연소 탄화수소(HC) 및 질소 산화물(NOx)의 양은 연소 실린터의 공기 대 연료 비에 상당한 영향을 미친다. 화학량론적으로 균형잡힌 조성을 가진 배기 가스란 산화하는 가스(NOx 및 O<sub>2</sub>)와 환원하는 가스(HC 및 CO)의 농도가 실질적으로 일치하는 가스를 말한다. 화학량론적으로 균형잡힌 배기 가스 조성물을 생성하는 공기 대 연료 비는 전형적으로 14.7:1로서 주어진다.
- [0031] 이론적으로는 화학량론적으로 균형잡힌 배기 가스 조성물 중의 O<sub>2</sub>, NOx, CO 및 HC는 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 및 N<sub>2</sub>로 완전히 전환될 수 있어야 하며, 이것이 바로 스리-웨이 촉매의 임무이다. 따라서 이상적으로 엔진은 연소 혼합물의 공기 대 연료 비가 화학량론적으로 균형잡힌 배기 가스 조성물을 생성하는 방식으로 작동되어야 한다.
- [0032] 배기 가스 중의 산화하는 가스와 환원하는 가스의 조성 균형을 한정하는 방식은 배기 가스의 람다( $\lambda$ ) 값이며, 이것은 다음과 같이 등식 (1)에 따라서 정해질 수 있다:
- [0033] 실제 엔진 공기 대 연료 비/화학량론적 엔진 공기 대 연료 비, (1) 여기서 1의 람다 값이 화학량론적으로 균형 잡힌(또는 화학량론적) 배기 가스 조성을 나타내고, >1의 람다 값은 O<sub>2</sub>와 NOx가 과량임을 나타내며, 이 조성은 "희박"으로서 설명되고, <1의 람다 값은 HC와 CO가 과량임을 나타내며, 이 조성은 "부화"로 설명된다. 또한, 엔진이 작동하는 공기 대 연료 비를 배기 가스 조성에 따라서 "화학량론적", "희박" 또는 "부화"라고 말하며, 상기 공기 대 연료 비에 따라 화학량론적으로 작동되는 가솔린 엔진이나 린번 가솔린 엔진이 생성된다는 것은 본 분야에 주지된 사실이다.
- [0034] TWC를 사용한 NOx의 N<sub>2</sub>로의 환원은 배기 가스 조성이 화학량론적 조성에 비해 희박한 상태일 때 덜 효과적이 인정되어야 한다. 똑같이 TWC는 배기 가스 조성이 부화일 때는 CO와 CH를 덜 효과적으로 산화시킬 수 있다. 따라서, TWC 안을 흐르는 배기 가스의 조성을 가능한 화학량론적 조성에 가깝게 유지하는 것이 도전과제이다.
- [0035] 물론 엔진이 정지 상태일 때는 공기 대 연료 비를 화학량론적 조성으로 확보하는 것이 비교적 쉽다. 그러나 엔진을 사용하여 차량을 추진시킬 때는 필요한 연료의 양이 운전자가 엔진에 두는 하중 부담에 따라서 일시적으로 변한다. 이것은 공기 대 연료 비를 제어하여 스리-웨이 전환을 위한 화학량론적 배기 가스를 생성하는 것을 특히 어렵게 만든다. 실제로 공기 대 연료 비는 엔진 제어 유닛에 의해서 제어되는데, 이것은 소위 말하는 폐루프 피드백 시스템인 배기 가스 산소(EGO)(또는 람다) 센서로부터 배기 가스 조성에 대한 정보를 수신한다. 이러한 시스템의 특징은 공기 대 연료 비의 조정과 관련된 타임 랙 때문에 공기 대 연료 비가 화학량론적 조성(또는 대조 설정)에서 약간 부화된 상태에서 약간 희박한 상태 사이를 왔다갔다(또는 동요) 한다는 것이다. 이런 동요는 공기 대 연료 비의 진폭과 반응 주파수(Hz)에 의해 특정된다.
- [0036] 전형적인 TWC에서 활성 성분은 백금과 팔라듐 중 하나 또는 둘 모두를 로듐과 조합하여, 또는 심지어 팔라듐만을 고 표면적 산화물 상에 지지된 상태로 산소 저장 성분과 함께 포함한다.
- [0037] 배기 가스 조성이 설정된 지점보다 약간 부화된 상태인 경우, 미반응 CO 및 HC를 소모하기 위해서는, 즉 반응을 더 화학량론적으로 만들기 위해서는 소량의 산소가 필요하다. 반대로, 배기 가스가 약간 희박한 경우에는 과량의 산소가 소비되어야 한다. 이것은 동요 동안 산소를 유리시키거나 흡수하는 산소 저장 구성요소의 개발에 의해 달성되었다. 현대적인 TWC에서 가장 널리 사용되는 산소 저장 성분(OSC)은 산화세륨(CeO<sub>2</sub>)이나 세륨을 함유하는 혼성 산화물, 예를 들어 Ce/Zr 혼성 산화물이다.
- [0038] NOx 흡수체 촉매(NAC)는, 예를 들어 미국특허 제5,473,887호(전체 내용이 본원에 참고로 포함된다)에 공지되어 있으며, 희박 배기 가스(람다 > 1)로부터는 질소 산화물(NOx)을 흡착하고 배기 가스 중의 산소 농도가 감소되었을 때는 NOx를 털착하도록 디자인된다. 털착된 NOx는 NAC 자체의 또는 NAC의 하류에 위치된 로듐과 같은 촉매 성분에 의해 촉진된 적합한 환원제, 예를 들어 가솔린 연료에 의해서 환원될 수 있다. 실제로 산소 농도의 제어는 NAC의 계산된 잔류 NOx 흡착 용량에 따라 간헐적으로 원하는 레독스 조성으로, 예를 들어 정상 엔진 운전 작동보다 부화 상태로(그러나 화학량론적 조성 또는 람다 = 1 조성보다는 희박 상태), 화학량론적 상태로 또는 화학량론적 조성보다 부화 상태(람다 < 1)로 조정될 수 있다. 산소 농도는 여러 수단에 의해서, 예를 들어 교

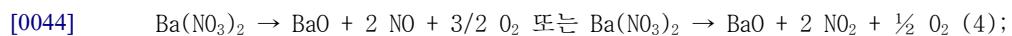
축(throttling), 예를 들어 배기 행정 동안 엔진 실린더에 추가의 탄화수소 연료 분사 또는 엔진 매니폴드 하류의 배기 가스에 직접 탄화수소 연료 분사에 의해서 조정될 수 있다.

[0039] 전형적인 NAC 조제물은 백금과 같은 촉매적 산화 성분, 상당량의, 즉 TWC 중의 촉진제와 같은 촉진제로서 사용하기에 필요한 것보다 실질적으로 더 많은 양의 바륨과 같은 NOx-저장 성분, 및 환원 촉매, 예를 들어 로듐을 포함한다. 이 조제물에 있어서 희박 배기 가스로부터의 NOx-저장에 대해 통상 주어지는 한 메커니즘은 다음과 같다:



[0042] 여기서, 반응 (2)에서 일산화질소가 백금의 활성 산화 부위의 산소와 반응하여  $\text{NO}_2$ 를 형성한다. 반응 (3)은 무기 질화물의 형태인 저장 물질에 의한  $\text{NO}_2$ 의 흡착을 수반한다.

[0043] 산소 농도가 낮고/거나 온도가 높을 때 질화물 종들은 열역학적으로 불안정하게 되어 분해되어서 하기 반응 (4)에 따라서 NO 또는  $\text{NO}_2$ 를 생성한다. 적합한 환원제의 존재하에 이들 질소 산화물들은 계속해서 일산화탄소, 수소 및 탄화수소에 의해서  $\text{N}_2$ 로 환원되며, 이것은 환원 촉매 위에서 일어날 수 있다(반응 (5) 참조).



[0045] 및



[0047] (다른 반응은  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 8 \text{H}_2 \rightarrow \text{BaO} + 2 \text{NH}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$  이 후  $\text{NH}_3 + \text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2 + y \text{H}_2\text{O}$  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 포함한다).

[0048] 상기 (2)-(5)의 반응에서 반응성 바륨 종은 산화물로서 주어진다.

[0049] 그러나, 공기의 존재하에는 바륨의 대부분이 탄화물이나 아마도 수산화물의 형태로 존재할 가능성이 있다. 당업자는 상기 반응식을 산화물 이외의 다른 바륨 종들과 배기 스트림 중의 촉매 코팅 순서에 맞춰 개조할 수 있다.

[0050] 산화 촉매는 일산화탄소의 이산화탄소로의 산화와 미연소 탄화수소의 이산화탄소 내지는 물로의 산화를 촉진한다. 전형적인 산화 촉매는 고 표면적 지지체 상의 백금 및/또는 팔라듐을 포함한다.

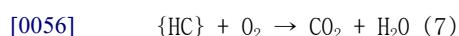
[0051] 탄화수소 트랩은 전형적으로 분자 시브를 포함하며, 또한 예를 들어 백금 또는 백금과 팔라듐 모두의 조합과 같은 백금족 금속으로 촉매화될 수 있다.

[0052] SCR 촉매는 내화성 산화물 또는 분자 시브 상에 지지된 Cu, Hf, La, Au, In, V, 란탄족 및 VIII 족 전이금속, 예를 들어 Fe 중 적어도 하나로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다. 적합한 내화성 산화물은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  및 이들 중 2종 이상을 함유하는 혼성 산화물을 포함한다. 또한, 비-제올라이트 촉매는 산화텅스텐, 예를 들어  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 를 포함할 수 있다.

[0053] 희박 NOx 촉매는 때로 탄화수소-SCR 촉매, DeNOx 촉매 또는 심지어 비-선택적 촉매 환원 촉매라고도 하며,  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}-$ ,  $\text{Pt}-$ ,  $\text{Fe}-$ ,  $\text{Co}-$  또는  $\text{Ir}-$ 교환된 ZSM-5, 양성자화된 제올라이트, 예를 들어 H-ZSM-5 또는 H-Y 제올라이트, 폐로브스카이 및  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 포함한다. 탄화수소(HC)에 의한 선택적 촉매 환원(SCR)에서는 HC가  $\text{O}_2$ 가 아니라 NOx와 반응하여 식 (6)에 따라서 질소,  $\text{CO}_2$  및 물을 형성한다:



[0055] 산소와의 경쟁적인 비-선택적 반응이 식 (7)로 주어진다:



[0057] 따라서, 우수한 HC-SCR 촉매는 반응 (7)보다 반응 (6)에 대해 더욱 선택적이다. 특정한 구체예에서, 워시코트

는 포지티브 점화 PM을 포집하기 위한 적어도 하나의 문자 시브, 예를 들어 알루미노실리케이트 제올라이트 또는 SAPO를 포함한다. 적어도 하나의 문자 시브는, 예를 들어 작은 기공, 중간 기공 또는 큰 기공의 문자 시브일 수 있다. 여기서 "작은 기공 문자 시브"란 CHA와 같은 8의 최대 고리 크기를 함유하는 문자 시브를 의미하고, "중간 기공 문자 시브"란 ZSM-5와 같은 10의 최대 고리 크기를 함유하는 문자 시브를 의미하고, "큰 기공 문자 시브"란 베타와 같은 12의 최대 고리 크기를 가진 문자 시브를 의미한다. 작은 기공 문자 시브는 SCR 촉매에 사용하기에 잠재적으로 유익하다. 예를 들어, WO 2008/132452(전체 내용이 본원에 참고로 포함된다)를 참조한다.

[0058] 본 발명에서 사용되는 특정한 문자 시브는 AEI, ZSM-5, ZSM-20, ZSM-34를 포함하는 ERI, 모데나이트, 페리아라이트, Beta를 포함하는 BEA, Y, CHA, Nu-3을 포함하는 LEV, MCM-22 및 EU-1으로 구성되는 군으로부터 선택된다.

[0059] 구체예에서, 문자 시브는 주기율표의 IB 족, IIB 족, IIA 족, IIIB 족, VB 족, VIB 족, VIB 족 및 VIII 족으로 구성되는 군으로부터 선택된 적어도 하나의 금속으로 금속화되거나 또는 금속화되지 않을 수 있다. 금속화된 경우, 금속은 Cr, Co, Cu, Fe, Hf, La, Ce, In, V, Mn, Ni, Zn, Ga와 귀금속인 Ag, Au, Pt, Pd 및 Rh로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다. 이러한 금속화된 문자 시브는 환원제를 사용하여 포지티브 점화 배기 가스 중의 질소 산화물의 환원을 선택적으로 촉매하기 위한 과정에서 사용될 수 있다. 여기서 "금속화된"이란 문자 시브의 틀 구조에 통합된 하나 이상의 금속을 포함하는 문자 시브를 포함한다는 의미이며, 예를 들어 베타 틀 구조 내의 Fe 및 CHA 틀 구조 내의 Cu를 말한다. 상기 언급된 대로, 환원제가 탄화수소인 경우, 이 과정은 때로 "탄화수소 선택적 촉매 환원(HC-SCR)", "회박 NO<sub>x</sub> 촉매작용" 또는 "DeNO<sub>x</sub> 촉매작용"이라고도 하며, 이런 용도를 위한 특정한 금속은 Cu, Pt, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ag, Ce, Ga를 포함한다. 탄화수소 환원제는 엔진 관리 기술에 의해서, 예를 들어 후기 후 분사 또는 조기 후 분사에 의해서 배기 가스에 도입될 수 있다(소위 말하는 "분사 후").

[0060] 환원제가 질소성 환원제(소위 말하는 "NH<sub>3</sub>-SCR")인 경우, 특히 관심 있는 금속은 Ce, Fe 및 Cu로 구성되는 군으로부터 선택된다. 적합한 질소성 환원제는 암모니아를 포함한다. 암모니아는 예를 들어 필터의 상류에 배치된 NAC의 부화 재생 동안 또는 TWC와 엔진-구동 부화 배기 가스를 접촉시킴으로써 원위치 생성될 수 있다(상기 반응 (4) 및 (5)에 대한 대안을 참조한다).

[0061] 다른 식으로는, 질소성 환원제나 그것의 전구체가 배기 가스에 직접 분사될 수 있다. 적합한 전구체는 암모늄 포메이트, 요소 및 암모늄 카바메이트를 포함한다. 전구체의 암모니아와 다른 부산물로의 분해는 열수 분해 또는 촉매 가수분해에 의해서 이루어질 수 있다.

[0062] 다공성 필터 기판을 코팅하는 방법은 당업자에게 알려져 있으며, 제한은 아니지만 WO 99/47260에 개시된 방법을 포함하는데, 즉 이것은 모노리스 지지체를 코팅하는 방법으로서, 이 방법은 (a) 지지체의 상부에 오염 수단을 위치시키는 단계; (b) 상기 오염 수단에 정해진 양의 액체 성분을 투여하는 단계(순서는 (a) 단계 다음에 (b) 단계를 수행하는 (b) 단계 다음에 (a) 단계를 수행하든 괜찮다), 및 (c) 압력 또는 진공을 적용하고, 적어도 지지체의 일부분으로 상기 액체 성분을 인출하고, 지지체 안에 상기 양의 실질적으로 전부를 보유하는 단계를 포함한다. 이러한 공정 단계들은 모노리스 지지체의 또 다른 단부에서 반복될 수 있고, 이후 제1 코팅을 건조하는데, 선택적으로 소성/하소를 수행할 수 있다.

[0063] 다른 방법은 2010년 1월 4일자 제출된 영국 특허출원 제1000019.8호, 발명의 명칭 "Coating a Monolith Substrate With Catalyst Component"에 개시된 것을 포함하는데, 즉 이것은 촉매 성분을 포함하는 액체로 복수의 채널을 포함하는 별침 모노리스 기판을 코팅하는 방법으로서, 이 방법은 (i) 별침 모노리스 기판을 실질적으로 수직으로 고정하는 단계; (ii) 기판의 하단부에서 채널의 개방된 단부를 통해서 기판에 정해진 체적의 액체를 도입하는 단계; (iii) 기판 안에 도입된 액체를 밀봉하여 보유하는 단계; (iv) 보유된 액체를 함유하는 기판을 뒤집는 단계; 및 (v) 뒤집힌 기판의 하단부에서 기판의 채널의 개방된 단부에 진공을 적용하여 기판의 채널을 따라 액체를 인출하는 단계를 포함한다. 워시코트 점도는 적절히 선택될 수 있다. 입자 크기는 다공성 필터 구조의 평균 기공 크기에 따라서 선택될 수 있다. 이로써, 11 μm의 평균 기공 크기를 가진 벽-흐름 필터의 경우 2.5 μm의 D50을 가진 워시코트가 바람직할 수 있고, 22 μm의 평균 기공 크기를 가진 벽-흐름 필터는 5 μm의 D90이 더 적절할 수 있다.

[0064] 필터 기판의 다공성 구조로 침투하는 촉매 조성물의 워시코트 로딩은 일반적으로 2.5g/in<sup>3</sup> 미만, 예를 들어 < 2.0g/in<sup>3</sup>, 1.5g/in<sup>3</sup>, < 1.3g/in<sup>3</sup>, 1.2g/in<sup>3</sup>, 1.1 g/in<sup>3</sup>, 1.0g/in<sup>3</sup> 또는 < 0.8g/in<sup>3</sup> 등일 것이다.

- [0065] 다른 바람직한 구체예에서, 가교 네트워크는 촉매를 포함한다. 이러한 촉매는 TWC, NOx 흡수제, 산화 촉매, 탄화 수소 트랩 및 희박 NOx 촉매로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있으며, 하나 이상의 백금족 금속, 특히 백금, 팔라듐 및 로듐으로 구성되는 군으로부터 선택된 것들을 함유할 수 있다. 특정한 구체예는 다공성 필터 구조로 침투하는 촉매 조성물과 촉매를 포함하는 가교 네트워크를 모두 포함한다. 다공성 필터 구조와 가교 네트워크 모두 촉매 조성물을 포함하는 경우, 다공성 필터 구조와 가교 네트워크의 각각에 존재하는 촉매는 동일하거나 상이 할 수 있다.
- [0066] 본 발명의 이익은  $1.2\text{g/in}^3$  미만의, 예를 들어  $< 1.0\text{g/in}^3$ ,  $< 0.8\text{g/in}^3$ ,  $< 0.7\text{g/in}^3$ ,  $< 0.6\text{g/in}^3$ ,  $< 0.5\text{g/in}^3$ ,  $< 0.3\text{g/in}^3$  등의 단위 체적당 내화 재료 분말 로딩에서 얻어질 수 있다.
- [0067] 가교 네트워크가 촉매를 포함하는 필터는 많은 이유 때문이 유익하다. 전형적으로, 촉매 조성물이 필터 기판 위에 워시코트되어 워시코트는 필터 기판의 벽으로 침투한다. 그러나, 벽-흐름 필터와 같은 필터 기판의 다공성 구조는 완전하지 않아서 일부 워시코트가 촉매 활성이 불가능한 "데드 앤디드" 기공에 포집될 수 있다. 이것은 촉매를 전체적으로 더 효과적인 촉매로 만든다. 가교 네트워크에 촉매를 포함시킴으로써 촉매는 더 효율적으로 활용될 수 있다. 이와 같이, 필터의 다공성 구조로 침투하는 촉매 조성물과 가교 네트워크를 모두 포함하도록 결정되었을 때조차도 다공성 구조에 더 적은 촉매 조성을 사용하여 필터 기판의 다공성 구조에 촉매가 전체적으로 위치된 선행기술의 필터 기판과 동일한 촉매 활성을 달성할 수 있다.
- [0068] 추가의 유의한 이점은 같은 정도의 배압 증가 없이 선행기술의 촉매화된 필터 기판과 동일한 촉매 활성이 얻어질 수 있다는 것이다. 예를 들어, EP 1663458 (전체 내용이 본원에 참고로 포함된다)은 SCR 필터를 개시하는데, 여기서 필터는 벽-흐름 모노리스이고, SCR 촉매 조성물은 벽-흐름 모노리스의 벽으로 침투한다. EP 1663458은 일반적으로 벽-흐름 필터의 벽이 벽 위나 벽 내부에(즉, 양쪽 다는 아니다) 하나 이상의 촉매 물질을 함유할 수 있다고 개시한다. 개시에 따르면, 벽-흐름 모노리스 기판상에서 촉매 슬러리의 분산을 설명하기 위해서 사용되었을 때 "침투하다"는 촉매 조성물이 기판의 벽 전체에 분산된 것을 의미한다. 청구항들은  $> 1.3\text{g/in}^3$ 의 워시코트 로딩을 요구한다. 본 발명은 더 낮은 배압에서 동일한 워시코트 로딩을 가능하게 한다.
- [0069] 한 구체예에서, 필터의 다공성 구조로 침투하고/하거나 가교 네트워크를 포함하는 촉매는 적합한 환원제의 존재하에 린번 내연기관의 배기 가스 중의 질소 산화물들의 환원을 촉진한다. 적합한 환원제는 엔진 연료와 같은 탄화수소 및 질소성 환원제, 특히 암모니아와 그것의 전구체인 요소를 포함한다. 환원제를 사용하여 질소 산화물을 촉매 환원하는 과정을 "선택적 촉매 환원" 또는 "SCR"이라고 한다.
- [0070] 놀랍게도 상기 분말은 벽-흐름 필터에 도입되었을 때 보유되며 쉽게 흘날리지 않는다. 어떤 이론에 결부시키고 싶지는 않지만, 우리는 이런 상호연결성이 반데르발스 힘에 의한 결과라고 생각한다. 그러나, 분말을 제자리에 결합시킬 필요가 있다면, 이것은 예를 들어 폴리디메틸실록산 처리에 의해 행해질 수 있으며, 폴리디메틸실록산은 충분히 고온에서 가수분해되었을 때 분말과 반응하여 입자들을 시멘트화할 수 있는 반응성 실리카를 형성한다.
- [0071] 상기 설명된 내화 재료는 특정한 과정에서는 본래 촉매일 수 있다. 그러나, 바람직한 구체예에 따라서, 내화 재료는 귀금속, Cr, Ce, Mn, Fe, Co, Ni 및 Cu, 및 이를 중 임의의 2종 이상의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 금속 촉진제를 포함한다. 바람직한 촉매는 CUCHA, 예를 들어 Cu-SAPO-34, Cu-SSZ-13 및 Fe-Beta를 포함하며, 여기서 Fe는 분자 시브 구조의 틀에 존재하고/하거나 다른 방식으로는 틀 구조와 이온 교환에 의해 결합되어 있다.
- [0072] 에어로졸은 가교 네트워크를 포함하는 필터가 소성된 후 상호연결된 입자들을 함께 결합시키기 위한 첨가제, 예를 들어 상기 언급된 폴리디메틸실록산을 포함할 수 있다.
- [0073] 다공성 기판은 소결 금속 등의 금속, 또는 세라믹, 예를 들어 탄화규소, 코디어라이트, 질화알루미늄, 질화규소, 알루미늄 티타네이트, 알루미나, 코디어라이트, 몰라이트, 예를 들어 침상 몰라이트(예를 들어, 전체 내용이 본원에 참고로 포함되는 WO 01/16050 참조), 폴루사이트,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  또는  $\text{B}_4\text{C}/\text{Fe}$  등의 서멧, 또는 이들 중 임의의 2종 이상의 단편을 포함하는 복합물일 수 있다. 바람직한 구체예에서, 필터는 복수의 입구 채널과 복수의 출구 채널을 가진 세라믹 다공성 필터 기판을 포함하는 벽-흐름 필터이며, 여기서 각 입구 채널과 각 출구 채널은 다공성 구조의 세라믹 벽에 의해 일정되고, 각 입구 채널은 다공성 구조의 세라믹 벽에 의해 출구 채널과 분리된다. 이 필터 구성은 또한 SAE 8101 14(전체 내용이 본원에 참고로 포함된다)에도 개시되며, 더 이상의 상세한 내용은 이 문헌을 참조한다. 또는 달리, 필터는 폼, 또는 소위 말하는 부분 필터일 수

있으며, 예를 들어 EP 1057519(전체 내용이 본원에 참고로 포함된다) 또는 WO 01/080978(전체 내용이 본원에 참고로 포함된다)에 개시된 것들이다.

[0074] 추가의 양태에 따라서, 본 발명은 본 발명에 따른 방법에 의해서 얻을 수 있는 필터를 제공한다. 본 발명에 따른 필터를 얻는 방법은 하기 실시예 2에 개시된다.

[0075] 추가의 양태에 따라서, 본 발명은 린번 내연기관으로부터 방출되는 배기 가스로부터 나오는 미립자 물질을 여과하기 위한 필터를 제공하며, 상기 필터는 입구 표면과 출구 표면을 가진 다공성 기판을 포함하고, 입구 표면은 제1 평균 기공 크기의 기공들을 함유하는 다공성 구조에 의해 출구 표면과 분리되고, 필터 기판은 필터의 다공성 구조로 침투하는 촉매 조성물을 포함하며, 입구 표면은 다공성 구조의 기공들에 걸쳐 상호연결된 내화 재료의 입자들을 포함하는 가교 네트워크를 포함한다.

[0076] 이 구성은 단위 체적당 중량, 예를 들어 g/in<sup>3</sup>으로 표현되는 촉매 로딩이 동일한 경우, 본 발명에 따른 필터 기판이 입구 및 출구 필터 표면에 의해 한정된 필터 기판의 다공성 구조로 침투하는 동일한 양의 촉매 로딩을 포함하는 필터에 비해 사용중에 더 낮은 배압을 가지도록 한다.

[0077] 추가의 양태에 따라서, 본 발명은 배기 가스가 미립자 물질을 포함하는 린번 내연기관의 배기 가스를 처리하기 위한 본 발명에 따른 필터의 사용을 제공한다. 바람직한 구체예에서, 상기 엔진은 차량의 추진력으로서 사용된다.

#### 실시예

##### 비교예 1

##### 산화 촉매로 촉매화된 필터 - 내화 재료 첨가 안 함

[0081] 미립자 물질을 함유하는 디젤 배기 가스를 최대 50ppm의 황을 함유하는 표준 포어코트 펌프 디젤 연료로 작동시킨 디젤 미립자 발생기(DPG)로부터 얻었다. 이 장치는 Cambustion Ltd에서 제조되었으며, 이것의 디자인과 작동 방식에 관한 상세한 내용은 우리의 유럽특허 제1850068 A1호(전체 내용이 본원에 참고로 포함된다)에 주어진다. 이 DPG 유닛은 250kg/hr의 가스 질량 유속과 10g/hr의 미립자 생성 속도에서 작동되었으며, 직렬형 미립자 탄화규소 필터는 약 240°C로 유지되었다.

[0082] 사용된 필터는 원형 단면(5.66인치 직경)과 7.2인치(18.3cm) 길이를 가진 탄화규소 시멘트 압출 단편(약 35 x 35mm)으로부터 제조된 표준 제조형 촉매화된 탄화규소 필터였다. 채널 벽 두께는 0.305mm였고, 다공도는 45%였다. 수은 기공 측정으로부터 추산된 평균 기공 크기는 18 μm였다. 필터는 길이를 따라 2개의 분리된 구역에서 상이한 촉매 조제물로 촉매화되었다. 앞쪽의 2.6인치(6.6cm)길이 구역은 2 대 1의 비로 백금과 팔라듐을 함유했으며, 이로써 필터에서 이 부분의 총 금속 로딩은 입방 피트당 약 127g이 되었다(2.08g/l). 뒤쪽의 4.6인치(11.68cm) 구역도 역시 2 대 1의 비로 백금과 팔라듐을 함유했으며, 필터에서 이 부분의 총 금속 로딩은 입방 피트당 약 6g(0.10g/l)이었다. 필터는 상기 설명된 WO 99/47260 또는 영국 특허출원 제1000019호에 개시된 방법에 따라서 제조되었다.

[0083] 이 필터에 미립자 물질을 로딩하는 동안 가스 유속은 250kg/hr, 온도는 240°C였으며, 배압은 컴퓨터에서 10초마다 로그되는 차등 압력 센서에 의해 측정되었다. 필터를 통과한 입자를 Cambustion DMS 500 신속 입자 질량 분광계를 사용하여 검출하였고, 입자 크기 분포를 매 초마다 측정하여 컴퓨터에 로그했다. 도 1은 입자 수와 관련하여 이 필터의 초기의 불량한 여과 효율 및 필터에 수집되는 미립자 물질의 양이 증가함에 따라 이것이 점차 개선되는 방식을 나타낸다. 250초 정도 후에  $3 \times 10^{13}$  정도의 입자가 이 필터를 통과한 것으로 계산되었다. 재생 후, 응축 입자 계수(CPC) 기기를 사용하여 동일한 타입의 필터 상에서 일련의 분리된 실험을 수행한 결과 초기 여과 효율이 약 70% 미만이었던 것으로 확인되었다. 도 2는 필터에 보유된 미립자 물질의 양이 증가함에 따라 필터를 가로지른 배압의 상승하는 증가, 및 비례에 어긋나게 배압의 큰 부분이 필터에 소량의 미립자 물질이 축적되었을 때 생긴다는 것을 나타낸다.

#### 실시예 2

##### 내화 재료를 첨가한 산화 촉매로 촉매화된 필터

[0086] Malvern Mastersizer 2000에서 수성 분산물 형태로 약 2 μm의 평균 입자 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 건조 분말 제올라이트(ZSM-5, 13g)를 3시간 동안 650°C에서 유지된 전자 노에서 공기와 함께 연소시켜서 필터 안에 포집된 미립자 물질을 완전히 제거한 후에 실시예 1에서 사용된 필터의 입구 측 위에 분포시켰다. 입구 표면

가교 네트워크가 도입된 필터를 DPG 장치에 배치하고, 이것을 연료 없이, 즉 디젤 미립자 생성 없이 단지 팬 방식으로 운전했으며, 이로써 난기류가 필터 기관의 상류 측으로 들어가도록 했다. 제올라이트는 필터 상류의 도관 하우징에 배치된 보스를 통해서 상류의 난기류에 놓인 250 메시 시브를 통해 제올라이트를 첨가함으로써 필터의 입구 측에 균일하게 분산되었으며, 이로써 에어로졸이 형성되어 필터에 담지되었다. 에어로졸의 입자 크기는 Combustion DMS 500에서  $0.2 \mu\text{m}$  근처에 중심이 있는 분포를 갖는 것으로 결정되었으며, 이는 수성 분산물일 때 일차 입자들의 상당한 응집이 있음을 시사한다.

[0087] 다음에, DPG를 사용하여 실시예 1에서처럼 필터에 미립자 물질을 로딩했다. Combustion DMS 500를 사용하여 이미 설명된 대로 여과 효율을 모니터했고, 결과를 도 3에 표시했다. 제올라이트 분말을 첨가하지 않은 것과 비교하여 여과 효율이 극적으로 개선되었다. 더욱이, 배암 대 미립자 로딩 곡선 또한 분말이 존재하지 않을 때와 비교하여 극적으로 저하되었으며, 이 효과는 필터에 미립자 물질이 체류한 초기 단계 동안 배암이 조금 증가한 때문이었다.

[0088] 다음에, 전기 노에서 3시간 동안  $650^\circ\text{C}$ 에서 공기 중에서 필터를 재생하고 미립자 물질 로딩 과정을 반복했다. 전체 미립자 물질 로딩 및 재생 사이클을 총 3회 반복했으며, 측정된 최종 여과 효율은 미립자 물질 로딩 동안 내내 매우 높게 유지되었다. 실험 오차 범위 내에서 여과 효율은 제올라이트 분말이 필터에 첨가된 후 첫 번째 로딩 동안에 얻어졌던 효율과 동일했다(99% 초과).

[0089] 도 4는 몇 번의 필터 로딩/재생 사이클 후 배암/미립자 물질 로딩 곡선을 나타낸다. 배암은 분말을 첨가하지 않았던 초기 거동 때보다 훨씬 더 낮았다. 이와 같이, 이렇게 소량 첨가된 무기 분말은 여과 효율을 극적으로 개선했으며, 정상 사용 동안 필터를 가로지른 배암의 매우 바람직한 감소를 야기했다.

#### 비교예 3

##### 선택적 촉매 환원 촉매로 촉매화된 필터 - 내화 재료 첨가 안 함

[0092] 채널 벽 두께가  $0.305\text{mm}$ 이고, 수은 기공 측정에 의해 추산된 다공도가 42%, 평균 기공 크기가  $14 \mu\text{m}$ 인 원형 단면( $5.66\text{인치}(14.4\text{cm})$  직경)과 6인치( $15.24\text{cm}$ ) 길이를 가진 탄화규소 필터를 구리 교환된(2.5wt% 구리) 체버자이트 제올라이트 암모니아 SCR 촉매의 분산물로 처리했으며, 이로써 필터는 필터 길이 전체적으로 채널 벽에  $0.5\text{g/in}^3$ ( $8.2\text{g/cm}^3$ )을 함유하게 되었다.

[0093] 다음에, 필터에 DPG를 사용하여 실시예 1에서처럼 미립자 물질을 로딩했다. 필터 효율 및 배암 변화를 이미 설명된 대로 모니터했고, 결과를 도 5 및 6에 각각 표시했다.

#### 실시예 4

##### 내화 재료를 첨가한 선택적 촉매 환원 촉매로 촉매화된 필터

[0096] 비교예 3에서 사용된 것과 동일한 필터를  $650^\circ\text{C}$ 에서 전기 노에서 가열하여 미립자 물질을 전부 연소시키고 이어서 냉각시킨 다음, 제올라이트( $11\text{g, ZSM-5}$ )를 실시예 2에 설명된 것과 동일한 방법을 사용하여 필터의 입구 측 위에 에어로졸로서 균일하게 분산시켰다. 미립자 물질을 로딩하는 동안 여과 성능 및 배암을 이미 설명된 대로 모니터했고, 결과를 도 7 및 8에 각각 나타냈다.

[0097] 다음에, 1 리터 산화 촉매( $95\text{g/ft}^3$ , 2:1 중량비의 백금과 팔라듐이 평방 인치당 350셀의 코디어라이트 모노리스 관통 흐름 기관 위에 코팅됨)의 하류에 벤치 장착형 Euro IV 컴플라이언트, 2 리터 직접 분사 방식, 커먼 레일 엔진(예를 들어 승합차에 적합함)이 배치된 배기 가스 시스템에 필터를 분말 처리된 채널이 필터의 가스 입구 측에 오는 방향으로 장착했다.

[0098] 엔진은 다음과 같이 2 단계 사이클을 이용하여 작동되었다:

[0099] 단계 1: 엔진 스피드  $3000\text{rpm}$ , 엔진 부하  $290\text{Nm}$ , 기간 30분, 산화 촉매쪽 입구에서 가스 온도  $560^\circ\text{C}$ , 산화 촉매가 빠져나가는 필터쪽 입구에서 가스 온도  $545^\circ\text{C}$ 였다.

[0100] 단계 2: 엔진 스피드  $1800\text{rpm}$ , 엔진 부하  $75\text{Nm}$ , 실린더 내 디젤 연료 후 분사 방식, 기간 30분, 산화 촉매쪽 입구에서 가스 온도  $490^\circ\text{C}$ , 산화 촉매가 빠져나가는 필터쪽 입구에서 가스 온도  $600^\circ\text{C}$ 였다.

[0101] 황 함유량이  $50\text{ppm}$ 인 표준 디젤 연료를 사용했다. 단계 1 및 2를 총 20시간 동안 순차적으로 반복했다. 다음에, 필터를 배기 시스템으로부터 제거하고, 3시간 동안 전기 노에서  $650^\circ\text{C}$ 에서 처리하여 미립자 물질을 제거했다. DPG를 사용하여 비교예 1에서 이미 설명된 대로 미립자 물질 로딩 동안 여과 효율 및 배암을 모니터했고,

결과를 각각 도 9 및 10에 나타냈다.

[0102] 제올라이트의 첨가에 의해서 달성된 필터 효율 및 배압의 상당한 개선이 필터가 40,000km 정도와 동등하게 엔진을 노화시킨 후에도 유지되었다.

[0103] 실시예 5

[0104] 선택적 촉매 환원 촉매로 촉매화된 필터 - 촉매화된 내화 재료 첨가됨

[0105] 비교예 3과 동일한 치수 및 SCR 촉매를 가진 필터를 DPG에서 시험했으며, 여과 효율 및 배압 성능은 비교예 3과 유사한 것으로 밝혀졌다. 다음에, 650°C에서 전기 노에서 연소시켜 미립자 물질을 완전히 제거하고 이어서 냉각시킨 다음, 구리 교환된(2.5wt% 구리) 체버사이트 제올라이트(36g)와 제올라이트 ZSM-5(6g)(구리 없음)의 혼합물을 실시예 2에 설명된 동일한 방법을 사용하여 필터의 입구 표면 즉 위에 에어로졸로서 균일하게 분산시켰다.

[0106] 촉매화된 재료의 첨가 전후 필터의 여과 효율 및 배압 성능을 도 11 및 12에 각각 나타낸다.

[0107] 여과 효율과 배압의 상당한 개선을 달성하는 것은 물론, 촉매화된 재료의 첨가는 필터의 NOx 촉매 성능을 증가시키는 작용을 하며, 이것을 도 13에 나타낸다. 이들 결과는 10% 산소(O<sub>2</sub>), 10% 수증기, 나머지 질소(N<sub>2</sub>) 중에서 16시간 동안 800°C에서 회박 열수 노화시킨 후 얻어졌으며, 현저한 개선을 나타냈다. 노화된 부품을 산화촉매와 필터 사이의 배기 가스에 요소 용액(AdBlue)을 분사하기 위한 요소 분사기가 장착된 실시예 4에 설명된 것과 동일한 엔진 셋업을 이용하여 시험했다. 황이 10ppm 미만인 디젤 연료를 사용했다. 초기 단계 후, 엔진을 일련의 엔진 부하에서 운전하여 원하는 필터 입구 온도를 달성했다. 시험 조건은 다음과 같았다. "알파"는 NH<sub>3</sub>/NOx 비로 정의된다. 엔진의 엔진 제어 전략에 따라 프로그래밍된 배기 가스 재순환 밸브 위치를 무시하고 EGR을 꺼서 단계 3-5를 적당한 시간 기간 내에 끝낸다(수 시간 대신). 단계 1 내지 5의 전체 시리즈를 바로 이어서 수행했다.

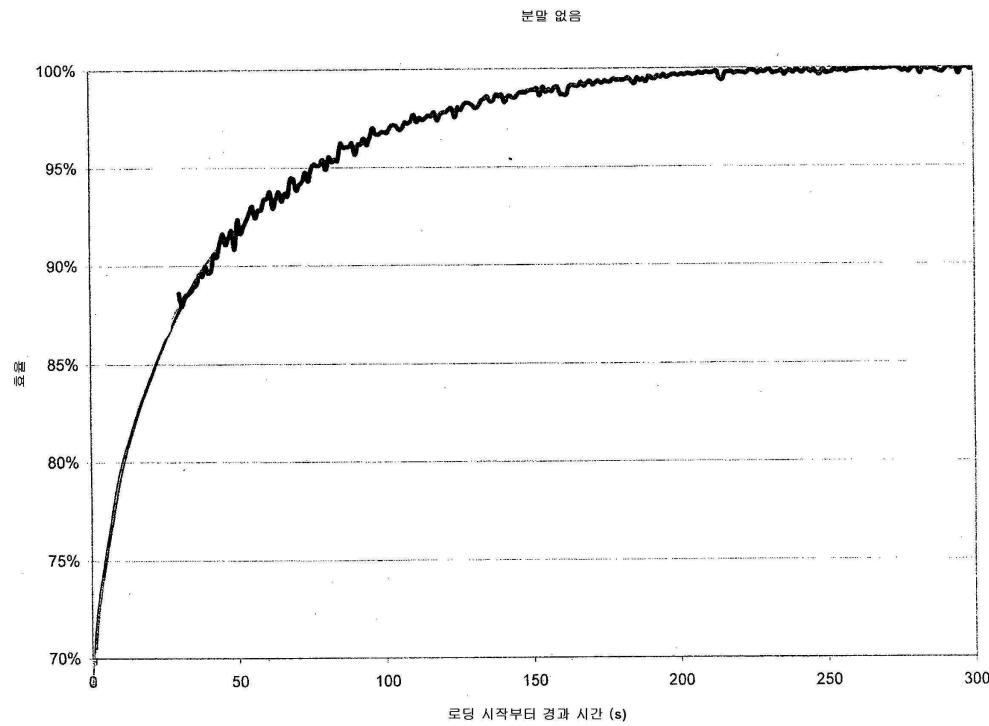
단계 No.	필터 입구 온도 (°C)	요소 분사 전략	단계 종점
1	450	목표 0.7 알파 (EGR 끔)	설정된 평가 지점에서 2.5분
2	400	목표 0.7 알파 (EGR 끔)	설정된 평가 지점에서 2.5분
3	300	목표 1.5 알파 (EGR 끔)	필터 출구에서 20ppm 암모니아 슬립 검출
4	250	목표 1.5 알파 (EGR 끔)	필터 출구에서 20ppm 암모니아 슬립 검출
5	220	목표 1.5 알파 (EGR 끔)	필터 출구에서 20ppm 암모니아 슬립 검출

[0108]

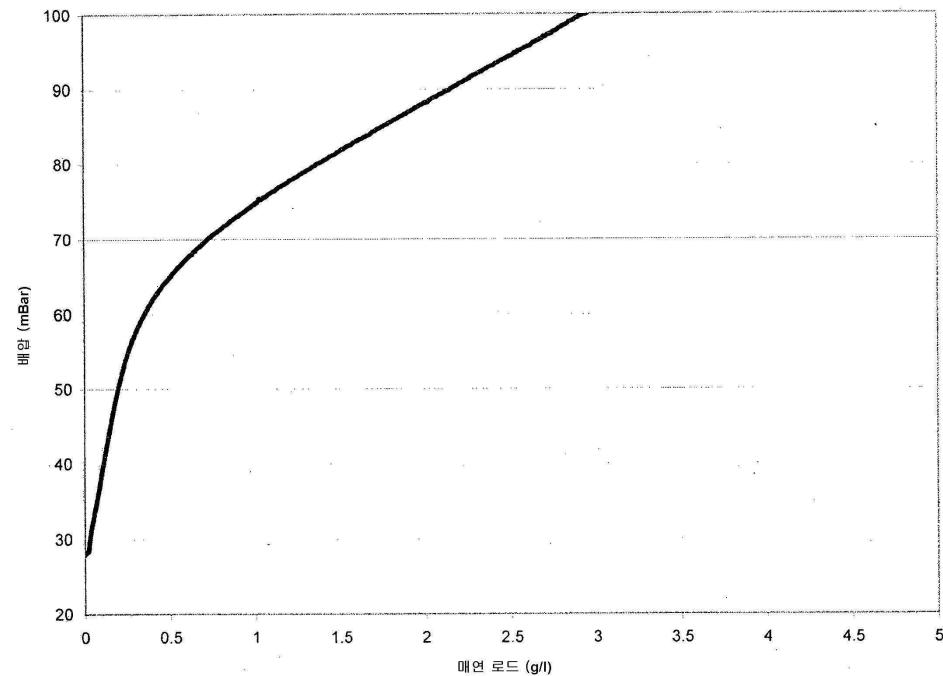
[0109] 도 13을 보면, 오른쪽부터 왼쪽까지 피크들은 단계 1에서 5를 나타낸다. 도 11 및 12에 각각 나타낸 대로 촉매화된 재료의 첨가 전후에 필터의 개선된 여과 효율 및 배압 성능에 더하여, 도 13은 비교예 3의 필터("표준 SCR 필터"로 표지된)와 비교하여 NOx 전환 활성의 현저한 개선을 나타낸다.

## 도면

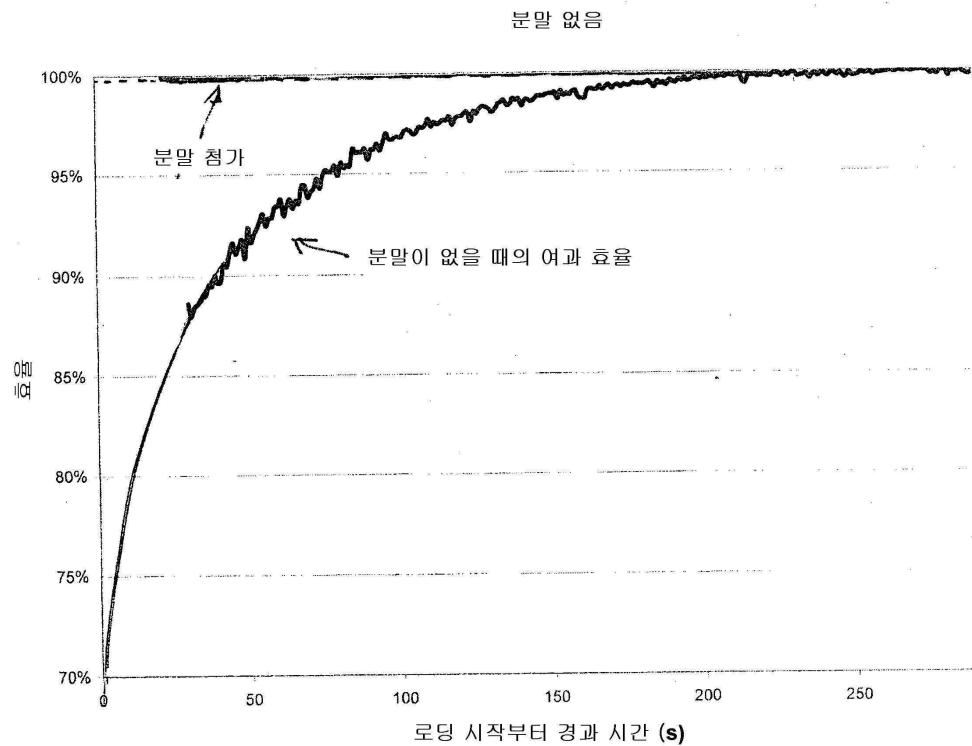
### 도면1



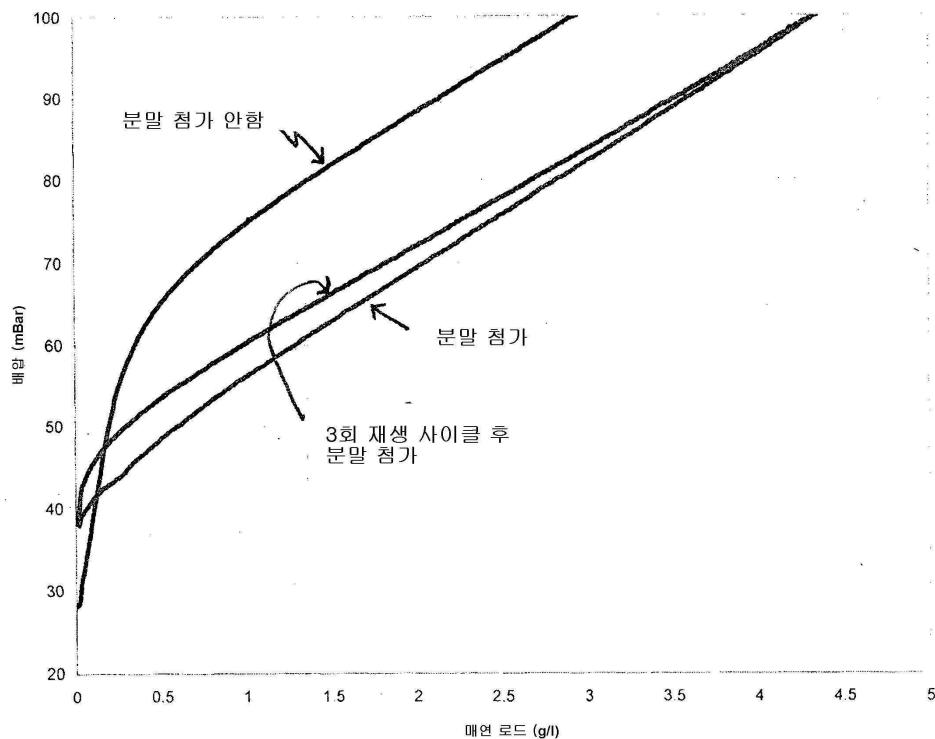
### 도면2

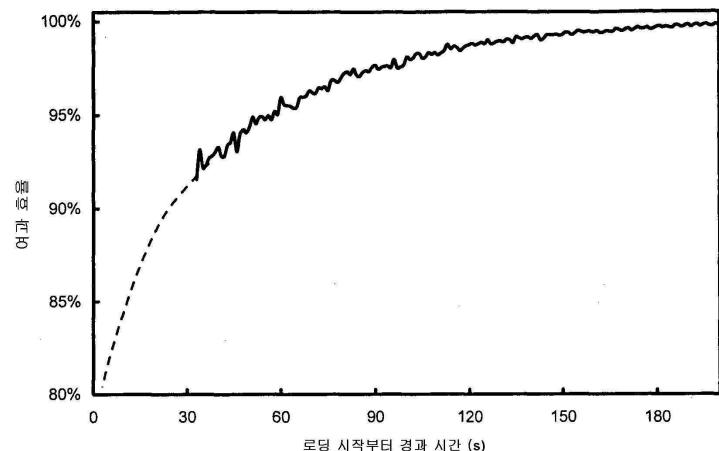
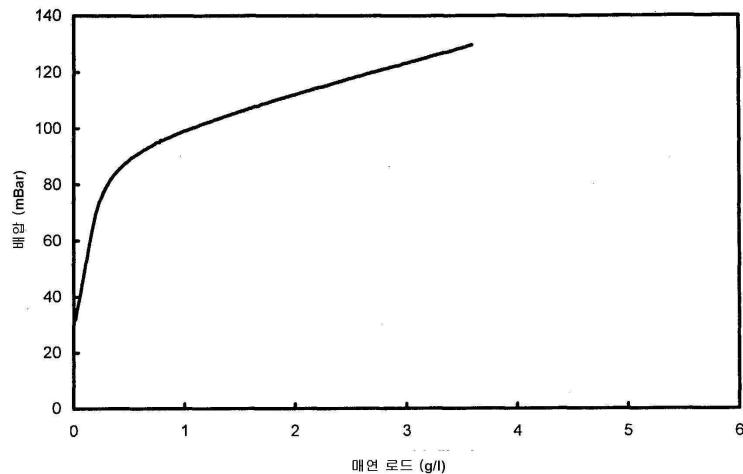
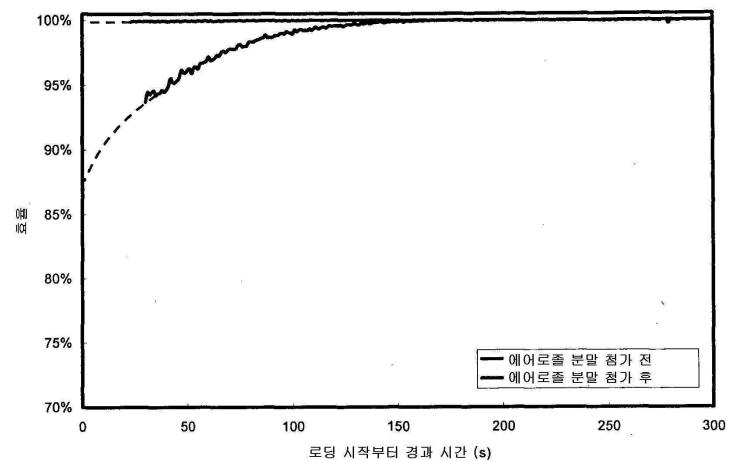


## 도면3

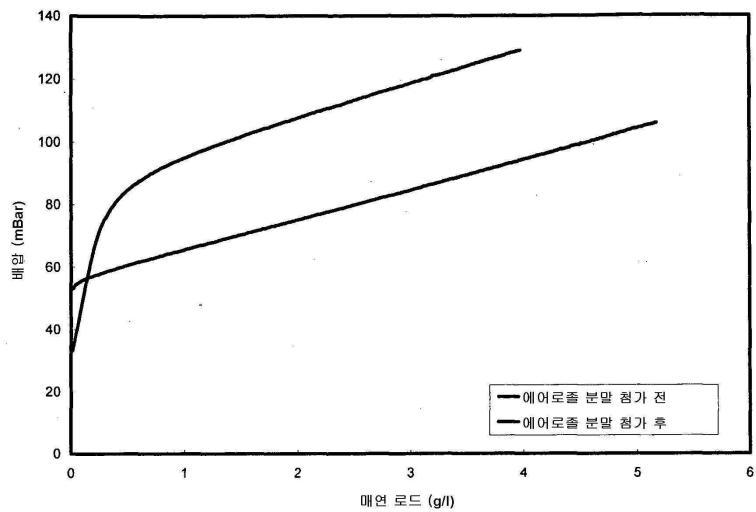


## 도면4

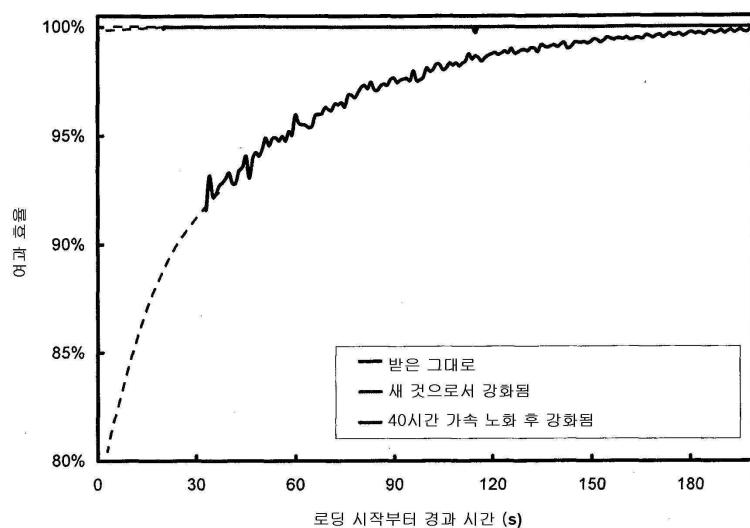


**도면5****도면6****도면7**

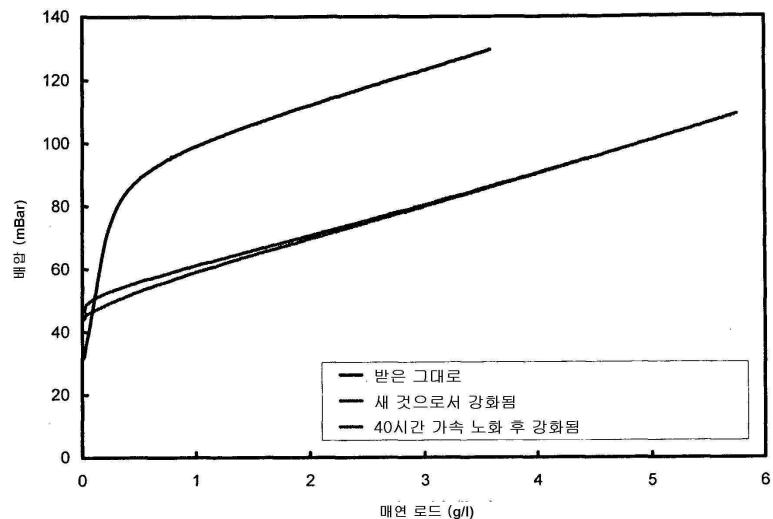
도면8



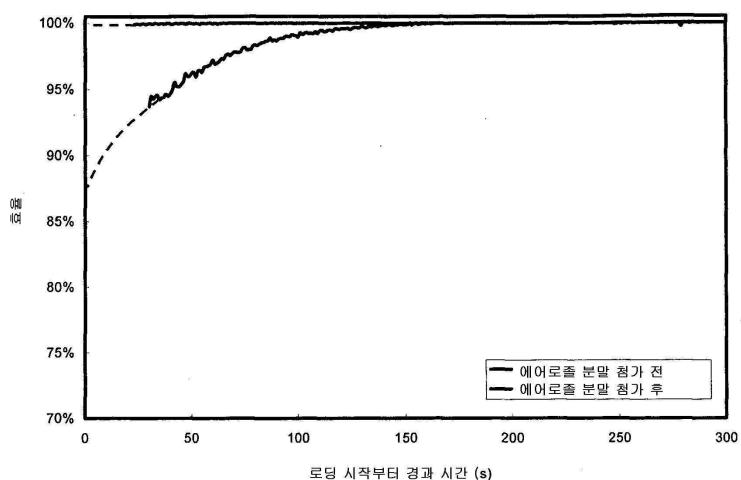
도면9

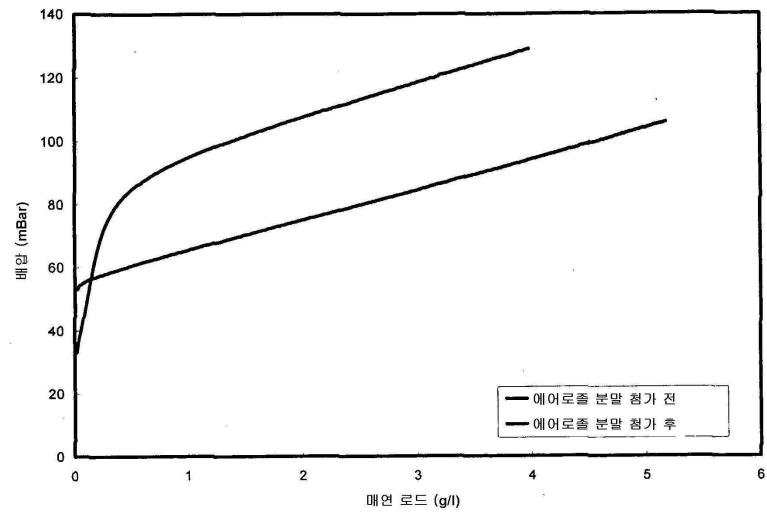


도면10



도면11



**도면12****도면13**