



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0106496
(43) 공개일자 2010년10월01일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) Int. Cl.
 <i>B01D 39/00</i> (2006.01) <i>B01D 53/94</i> (2006.01)
 <i>F01N 3/035</i> (2006.01) <i>B05D 7/00</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2010-7015915</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년12월08일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2010년07월16일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2008/085821</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2009/079250
 국제공개일자 2009년06월25일</p> <p>(30) 우선권주장
 11/959,048 2007년12월18일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 바스프 코포레이션
 미국 뉴저지주 07932 플로르햄 파크 캠퍼스 드라이브 100</p> <p>(72) 발명자
 리, 유진
 미국 08820 뉴저지주 에디슨 이스트 드라이브 8</p> <p>(74) 대리인
 위혜숙, 장수길</p> |
|--|---|

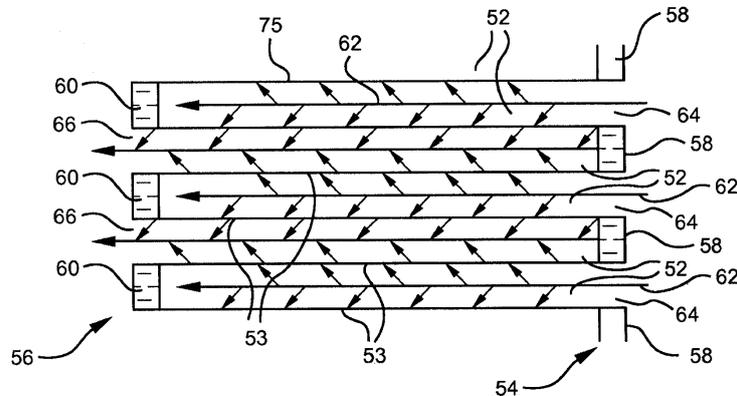
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 촉매적 매연 필터의 무부동화 코팅 방법

(57) 요약

디젤 엔진 배기 스트림에 존재하는 질소 산화물(NO_x), 미립자 물질 및 기체상 탄화수소를 동시에 경감시키기 위한 배출물 처리 시스템 및 방법이 제공된다. 배출물 처리 시스템은 벽 유동 모놀리스 및 지지 입자를 포함하는 촉매를 포함하는 촉매화된 매연 필터를 포함한다. 벽 유동 모놀리스는 벽 유동 모놀리스에 부동화층을 적용하지 않고 촉매적 지지 입자를 포함하는 슬러리로 위시코팅될 수 있다.

대표도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

하나 이상의 귀금속을 내화성 금속 산화물에 적용하고,
 내화성 금속 산화물 지지체, 귀금속 및 둘 이상의 산기를 가지는 유기산을 포함하는 슬러리를 제조하고,
 슬러리를 밀링하여 함침된 내화성 금속 산화물 지지체의 입자 크기를 감소시키고,
 다수의 축방향으로 연장되는 채널로 형성되는 기체 침투성 벽을 가지고 각 채널이 어느 쌍의 인접 채널도 그의
 대향 단부에서 막히도록 막힌 한 단부를 가지는 벽 유동 기재를 제공하고,
 벽 유동 기재를 밀링된 슬러리로 워시코팅하는
 것을 포함하는, 촉매 워시코트로 코팅된 벽 유동 기재의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 유기산이 밀링 전에 첨가되는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 유기산이 밀링 동안에 첨가되는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 워시코팅이 부동화층 부재 하에 기재 상에 직접 수행되는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 하나 이상의 귀금속이 백금, 팔라듐, 루테튬, 이리듐, 로듐 및 이들의 조합으로 이루어지는
 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 유기산이 하나 초과 카르복실산기를 포함하는 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 하나 초과 카르복실산기를 가지는 유기산이 타르타르산, 시트르산, n-아세틸글루탐산, 아
 디프산, 알파-케토글루타르산, 아스파르트산, 아젤라산, 캄포르산, 카르복시글루탐산, 시트르산, 디크로탈산,
 디메르캅토숙신산, 푸마르산, 글루타콘산, 글루탐산, 글루타르산, 이소프탈산, 이타콘산, 말레산, 말산,
 말론산, 메사콘산, 메스옥살산, 3-메틸글루타콘산, 옥살산, 옥살로아세트산, 프탈산, 프탈산들, 피멜산, 세바스
 산, 수베르산, 숙신산, 타르트론산, 테레프탈산, 트라우마트산, 트리메스산, 카르복시글루타메이트, 이들의 유
 도체 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 유기산이 타르타르산인 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 하나 이상의 귀금속이 백금 및 팔라듐의 조합인 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 내화성 금속 산화물 지지체가 알루미나 상의 구조, 제올라이트 및 이들의 조합으로 이루어지
 는 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 벽 유동 기체가 규소 카바이드, 알루미늄 티타네이트, 코디어라이트 및 이들의 조합으로 이루어지는 균으로부터 선택되는 물질로 제조되는 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 밀링이 함침된 내화성 금속 산화물 지지체의 약 90% 이상의 입자 크기를 약 5 μm 미만으로 감소시키는 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 밀링이 함침된 내화성 금속 산화물 지지체의 약 90% 이상의 입자 크기를 약 4 μm 미만으로 감소시키는 방법.

청구항 14

내화성 금속 산화물 지지체를 하나 이상의 귀금속으로 함침시키고,
 함침된 내화성 금속 산화물 지지체 및 둘 이상의 산기를 가지는 유기산을 포함하는 슬러리를 생성하고,
 슬러리를 밀링하여 함침된 내화성 금속 산화물 지지체의 입자 크기를 감소시키고,
 다수의 축방향으로 연장되는 채널로 형성되는 기체 침투성 벽을 가지고 각 채널이 어느 쌍의 인접 채널도 그의 대향 단부에서 막히도록 막힌 한 단부를 가지는 벽 유동 기체를 제공하고,
 벽 유동 기체에 부동화층을 먼저 적용하지 않고 벽 유동 기체를 밀링된 슬러리로 위시코팅하는 것을 포함하는, 부동화층이 없는 촉매 코팅된 벽 유동 기체의 제조 방법.

청구항 15

기체와 위시코트 사이에 부동화층 없이 벽 유동 기체에 직접 적용된 탄화수소, CO 및 NO_x를 전환하도록 구성된 촉매 물질의 위시코트를 가지는 알루미늄 티타네이트, 코디어라이트, 규소 카바이드 또는 조합 물질로부터 제조된 벽 유동 기체를 포함하고, 상기 벽 유동 기체가 다수의 축방향으로 연장되는 채널로 형성되는 기체 침투성 벽을 가지고 각 채널이 어느 쌍의 인접 채널도 그의 대향 단부에서 막히도록 막힌 한 단부를 가지며, 상기 위시코트를 함유하는 벽 유동 기체를 하소할 때 약 110 °C 내지 약 140 °C의 범위의 온도에서 기체와 위시코트 사이에 부동화층을 가지도록 제조된 동일한 촉매화된 매연 필터의 탄화수소, CO 및 NO_x 전환율보다 더 큰 탄화수소, CO 및 NO_x 전환율을 나타내는 촉매화된 매연 필터.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명의 실시태양은 배기 스트림으로부터 오염물질을 제거하기 위한 배출물 처리 시스템의 성분 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본 발명은 배기 시스템의 매연 필터 및 매연 필터의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 디젤 엔진 배기 가스는 기체상 배출물, 예를 들어 일산화탄소("CO"), 비연소 탄화수소("HC") 및 질소 산화물("NO_x"), 뿐만 아니라 소위 미립자 또는 미립자 물질을 구성하는 응축상 물질(액체 및 고체)도 함유하는 불균질 혼합물이다. 종종, 이러한 배기 성분 중 일부 또는 전부를 무해 성분으로 전환하기 위해 디젤 엔진 배기 시스템에 촉매 조성물, 및 이 조성물이 배치되는 기체가 제공된다. 예를 들어, 디젤 배기 시스템은 디젤 산화 촉매, 매연 필터 및 NO_x 환원 촉매를 함유할 수 있다.

[0003] 백금족 금속, 비(卑)금속 및 이들의 조합을 함유하는 산화 촉매는 HC 및 CO 기체상 오염물질 및 약간의 비율의 미립자 물질이 이들 오염물질의 산화를 통해 이산화탄소 및 물로 전환되는 것을 촉진함으로써 디젤 엔진 배기 가스 처리를 촉진하는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 이러한 촉매는 디젤 엔진 배기 가스가 대기 중으로 새어 나오기 전에 배기 가스를 처리하기 위해 배기 가스에 놓이는 디젤 산화 촉매(DOC)라고 불리는 단위체에 함유

된다. 기체상 HC, CO 및 미립자 물질의 전환 이외에도, 백금족 금속(대표적으로 내화성 산화물 지지체 상에 분산됨)을 함유하는 산화 촉매는 또한 일산화질소(NO)가 NO₂로 산화하는 것을 촉진한다. 디젤 배기 가스의 전체 미립자 물질 배출물은 3 가지 주요 성분으로 이루어진다. 한 성분은 건조한 고체 탄소질 분획 또는 매연 분획이다. 이 건조한 탄소질 물질은 디젤 배기 가스와 흔히 연관 있는 눈에 보이는 매연 배출물에 기여한다. 미립자 물질의 제 2 성분은 가용성 유기 분획("SOF")이다. 가용성 유기 분획은 때로는 휘발성 유기 분획("VOF")이라고 불리고, 이 용어는 본원에서 사용될 것이다. VOF는 디젤 배기 가스의 온도에 의존해서 디젤 배기 가스에 증기로서 또는 에어로졸(액체 응축물의 미세한 방울)로서 존재할 수 있다. 일반적으로, 그것은 표준 측정 시험, 예를 들어 미국 연방 대형 차량 과도 시험 절차(U.S. Heavy Duty Transient Federal Test Procedure)에서 규정하는, 희석된 배기 가스 중에 52 °C의 표준 미립자 수집 온도에서 응축된 액체로서 존재한다. 이 액체는 두 가지 원천, 즉 (1) 피스톤이 위아래로 움직일 때마다 엔진의 실린더 벽으로부터 끌어내린 윤활유; 및 (2) 비연소 또는 부분 연소 디젤 연료로부터 생긴다.

[0004] 미립자 물질의 제 3 성분은 소위 황산염 분획이다. 황산염 분획은 디젤 연료 및 오일에 존재하는 소량의 황 성분으로부터 생성된다. 디젤 연소시 낮은 비율의 SO₂가 생성되고, 이것은 다시 배기 가스 중의 물과 신속하게 결합하여 황산을 생성한다. 황산은 응축된 상으로서 수집되고 미립자는 에어로졸로서 수집되거나, 또는 황산이 다른 미립자 성분 상에 흡착됨으로써, TPM 질량에 추가한다.

[0005] 높은 미립자 물질 저감을 위해 이용되는 한가지 중요한 후처리 기술은 디젤 미립자 필터이다. 디젤 배기 가스로부터 미립자 물질을 제거하는 데 효과적인 필터 구조는 많이 공지되어 있고, 예를 들어 벌집형 벽 유동 필터, 권취된 또는 충전된 섬유 필터, 개방 기포형 발포체, 소결된 금속 필터 등이 있다. 그러나, 아래에서 기술하는 세라믹 벽 유동 필터가 가장 많은 주목을 받는다. 이 필터는 디젤 배기 가스로부터의 미립자 물질을 90% 넘게 제거할 수 있다. 이 필터는 배기 가스로부터 입자를 제거하기 위한 물리적 구조체이고, 축적하는 입자는 엔진에서 필터로부터 배압을 증가시킬 것이다. 따라서, 축적하는 입자는 허용되는 배압을 유지하기 위해 필터로부터 연속적으로 또는 정기적으로 연소하여야 한다. 불행하게도, 탄소 매연 입자는 산소 풍부(희박) 배기 가스 조건 하에서 연소하기 위해서는 500 °C 초과의 온도를 필요로 한다. 이 온도는 디젤 배기 가스에 대표적으로 존재하는 것보다 더 높다.

[0006] 일반적으로, 필터의 수동 재생을 제공하기 위해 매연 연소 온도를 낮추는 설비가 도입된다. 촉매의 존재는 매연 연소를 촉진시킴으로써, 실제 의무 주기 하에서의 디젤 엔진의 배기 가스 내에서 접근가능한 온도에서 필터를 재생한다. 이 방법에서, 촉매화된 매연 필터(CSF) 또는 촉매화된 디젤 미립자 필터(CDPF)는 축적하는 매연의 수동 연소와 함께 >80%의 미립자 물질 저감을 제공하고 이렇게 함으로써 필터 재생을 촉진하는 데 효과적이다. 게다가, 매연 필터는 상기한 바와 같이 HC, CO 및 다른 오염물질의 전환을 촉진하기 위해 산화 촉매로 추가로 촉매화될 수 있다. HC 및 CO의 전환을 위한 이러한 촉매는 시스템에 별개의 산화 촉매에 추가할 수 있다. 매연 필터는 선택적 촉매적 환원(SCR) 촉매 같은 NO_x 저감 촉매로 추가로 촉매화될 수 있다. SCR 방법에서는, 대표적으로 비금속으로 이루어진 촉매 위에서 NO_x가 암모니아(NH₃)와 반응해서 질소(N₂)로 환원된다. 이 기술은 NO_x를 90% 넘게 저감할 수 있고, 따라서 그것은 공격적 NO_x 저감 목표를 달성하기 위한 가장 좋은 접근법 중 하나를 대표한다. 암모니아의 원천으로 우레아(대표적으로, 수용액으로 존재함)를 이용하는 SCR이 자동차 응용을 위해 개발 중에 있다. 배기 온도가 촉매의 활성 온도 범위 내이기만 하면, SCR은 NO_x의 효율적 전환을 제공한다. SCR 촉매는 별도의 기재 상에 또는 매연 필터 상에 배치될 수 있다. 이 접근법의 경우, 촉매화된 매연 필터는 두 가지 촉매 기능을 맡는다: 배기 스트림의 미립자 성분을 제거하는 기능 및 배기 스트림의 NO_x 성분을 N₂로 전환하는 기능.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 매연 필터, 특히 세라믹 벽 유동 필터는 대표적으로 미소균열을 함유하는 세라믹 기재 물질, 예를 들어 알루미늄 티타네이트, 코디어라이트, 및 규소 카바이드로 제조된다. 매연 필터가 미립자 물질을 함유하는 위시코트 슬러리 형태의 촉매 물질의 코팅으로 촉매화될 때, 촉매 코팅 물질이 미소균열에 들어갈 수 있다. 미소균열은 저온에서는 개방되고 고온에서는 폐쇄되는 것으로 믿어진다. 이것은 필터의 물리적 보전성에 손상을 주지 않으면서 매연 재생 동안에 필터가 팽창하는 것을 허용한다. 필터에 미소균열의 존재는 고온에서 열팽창 계수를 낮게 유지시킨다. 그러나, 미소균열에 이러한 촉매적 코팅 물질의 존재는 기재를 덜 유연하게 해서 필터에 응력

을 발생하여 기계적 고장을 일으킬 수 있다. 통상의 코팅 방법은 워시코트 슬러리가 필터 기재 상에 코팅하는데 적당하도록 하기 위해 촉매적 코팅 물질의 밀링 전에 또는 밀링 동안에 아세트산 또는 질산을 이용한다. 이러한 미소균열을 가지는 물질은 촉매 코팅을 적용하기 전에 중합체 코팅으로 부동화된다. 이러한 중합체 코팅의 예는 미국 특허 4,532,228 및 7,166,555에 기술되어 있다. 중합체 코팅은 일반적으로 중합체 물질로 균열을 충전한 후 고화한다. 부동화 공정은 미소균열에 들어가는 워시코트 물질과 관련된 몇몇 문제를 해소하지만, 이 부동화 단계는 제조 비용을 증가시키고, 추가의 제조 단계이다.

과제의 해결 수단

[0008]

발명의 요약

[0009]

본 발명의 실시태양은 촉매 워시코트로 코팅된 벽 유동 기재의 제조 방법에 관한 것이다. 하나 이상의 실시태양에 따르는 벽 유동 기재는 다수의 축방향으로 연장되는 채널로 형성되는 기체 침투성 벽을 가지고, 각 채널은 어느 쌍의 인접 채널도 그의 대향 단부에서 막히도록 막힌 한 단부를 가진다. 하나 이상의 실시태양에 따르는 방법은 하나 이상의 귀금속을 내화성 금속 산화물에 적용하고, 내화성 금속 산화물 지지체, 귀금속 및 돌 이상의 산기를 가지는 유기산을 포함하는 슬러리를 제조하고, 슬러리를 밀링하여 함침된 내화성 금속 산화물 지지체의 입자 크기를 감소시키고, 벽 유동 기재를 제공하고, 벽 유동 기재를 밀링된 슬러리로 워시코팅하는 것을 포함한다.

[0010]

본 발명의 다른 실시태양은 촉매화된 매연 필터에 관한 것이다. 촉매화된 매연 필터는 알루미늄 티타네이트, 코디어라이트, 규소 카바이드 또는 조합 물질로부터 제조된 벽 유동 기재를 포함한다. 벽 유동 기재는 기재와 워시코트 사이에 부동화층 없이 벽 유동 기재에 직접 적용된 탄화수소, CO 및 NO_x를 전환하도록 구성된 촉매 물질의 워시코트를 가진다. 벽 유동 기재는 다수의 축방향으로 연장되는 채널로 형성되는 기체 침투성 벽을 가지고, 각 채널은 어느 쌍의 인접 채널도 그의 대향 단부에서 막히도록 막힌 한 단부를 가진다. 워시코트를 함유하는 벽 유동 기재를 하소할 때, 촉매화된 매연 필터는 약 110 °C 내지 약 140 °C의 범위의 온도에서 기재와 워시코트 사이에 부동화층을 가지도록 제조된 동일한 촉매화된 매연 필터의 탄화수소, CO 및 NO_x 전환율보다 더 큰 탄화수소, CO 및 NO_x 전환율을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0011]

- 도 1은 본 발명의 배출물 처리 시스템의 한 실시태양의 개략도를 나타낸다.
- 도 2는 벽 유동 필터 기재의 투시도를 나타낸다.
- 도 3은 벽 유동 필터 기재의 한 단면의 절취도를 나타낸다.
- 도 4는 샘플 A와 샘플 B의 CO 전환율을 비교한 그래프를 나타낸다.
- 도 5는 샘플 A와 샘플 B의 총 탄화수소 전환율을 비교한 그래프를 나타낸다.
- 도 6은 샘플 C 내지 F의 CO 전환율을 비교한 그래프를 나타낸다.
- 도 7은 샘플 C 내지 F의 총 탄화수소 전환율을 비교한 그래프를 나타낸다.
- 도 8은 샘플 G 내지 M의 CO 전환율을 비교한 그래프를 나타낸다.
- 도 9는 샘플 G 내지 M의 총 탄화수소 전환율을 비교한 그래프를 나타낸다.
- 도 10은 샘플 N 내지 S의 열팽창 계수를 비교한 그래프를 나타낸다.
- 도 11은 샘플 N 내지 S의 탄성계수 값을 비교한 그래프를 나타낸다.
- 도 12는 샘플 T 내지 Y의 열팽창 계수 값을 비교한 그래프를 나타낸다.
- 도 13은 샘플 T 내지 Y의 탄성계수 값을 비교한 그래프를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012]

발명의 상세한 설명

[0013]

본 발명의 몇 가지 전형적인 실시태양을 기술하기 전에, 본 발명이 다음 설명에 나타난 구조 또는 방법 단계의

상세 사항에 제한되지 않는다는 것을 이해해야 한다. 본 발명은 다른 실시태양을 포함할 수 있고, 다양한 방법으로 실시되거나 또는 수행될 수 있다.

- [0014] 본 명세서 및 첨부된 특허 청구의 범위에 사용되는 단수형("a", "an" 및 "the")은 문맥이 명료하게 다르게 지시하지 않으면 복수형을 포함한다. 따라서, 예를 들어, "산"이라는 언급은 둘 이상의 산의 혼합물 및 기타 등등을 포함한다.
- [0015] 본 발명의 실시태양은 배출물 처리 시스템의 일부로서 이용하기 위한 촉매화된 매연 필터를 제조하기 위한 코팅 방법에 관한 것이다. 배출물 처리 시스템의 목적은 디젤 엔진 배기 가스의 미립자 물질, NO_x 및 다른 기체상 성분의 동시 처리를 제공하는 것이다. 배출물 처리 시스템은 통합된 매연 필터 및 촉매 기능, 예를 들어 HC 및 CO의 산화를 이용한다. 게다가, 시스템에 실시되는 촉매 조성물의 선택사양으로 인해, 다양한 온도의 배기 스트림에 효과적인 오염물질 저감이 제공된다. 이 특징은 디젤 차량의 엔진으로부터 배출되는 배기 온도에 상당한 영향을 주는 다양한 부하 및 차량 속도 하에서 디젤 차량을 작동하는 데 유리하다.
- [0016] 하나 이상의 실시태양에서, 매연 필터는 부동화층을 사용하지 않고 제조되고, 그 결과, 촉매화된 매연 필터는 아래에서 더 기술하는 하나 이상의 성질 개선을 나타낸다. 따라서, 하나 이상의 실시태양에 따르면, 제조시 중합체 부동화 단계를 필요로 하지 않아서 생성된 매연 필터가 블랭크 필터보다 우수한 물리적 성질을 나타내는, 매연 필터에 촉매 조성물을 적용하는 방법이 제공된다. 하나 이상의 실시태양에서, 이 방법은 둘 이상의 카르복실산기를 함유하는 산성 화합물의 이용을 포함한다.
- [0017] 배출물 처리 시스템의 한 실시태양을 도 1에 개략적으로 나타내었다. 도 1에서 알 수 있는 바와 같이, 기체상 오염물질(비연소 탄화수소, 일산화탄소 및 NO_x 포함) 및 미립자 물질을 함유하는 배기 가스가 엔진 (15)로부터 산화 촉매 (11)로 운반된다. 산화 촉매 (11)에서, 비연소 기체상 비휘발성 탄화수소(즉, VOF) 및 일산화탄소가 대부분 연소하여 이산화탄소 및 물을 생성한다. 산화 촉매를 이용하여 VOF의 실질적 비율을 제거하는 것은 시스템에서 하류에 위치하는 매연 필터 (12) 상에 미립자 물질의 너무 많은 침착(즉, 막힘)을 방지하는 데 특히 도움이 된다. 추가로, 산화 촉매에서는 NO_x 성분의 NO의 실질적 비율이 NO₂로 산화된다.
- [0018] 배기 스트림은 촉매 조성물로 코팅된 매연 필터 (12)로 운반된다. 하나 이상의 실시태양에 따르면, 매연 분획 및 VOF를 포함하는 미립자 물질이 매연 필터에 의해 대부분(80% 초과) 제거된다. 매연 필터 상에 침착된 미립자 물질은 필터의 재생을 통해 연소한다. 미립자 물질의 매연 분획이 연소하는 온도는 매연 필터 상에 배치된 촉매 조성물의 존재에 의해 낮아진다. 촉매화된 매연 필터 (12)는 오염물질을 전환하기 위한 촉매를 임의로 함유할 수 있다.
- [0019] 촉매 조성물을 지지하는 데 유용한 벽 유동 기체는 기체의 종축을 따라서 연장되는 다수의 미세하고 실질적으로 평행한 기체 유동 통로를 가진다. 대표적으로, 각 통로는 기체 몸체의 한 단부에서 막히고, 통로들은 번갈아서 대향하는 단부 면에서 막힌다. 이러한 모놀리스 담체는 단면적 1 제곱 인치 당 약 300 개 초과의 셀, 최대 약 700 개 이상의 유동 통로(또는 "셀")를 함유할 수 있지만, 훨씬 더 적은 수가 이용될 수도 있다. 예를 들어, 담체는 약 7 내지 600 셀/제곱 인치(cell per square inch; "cps"), 더 통상적으로는 약 100 내지 400 cps를 가질 수 있다. 셀은 직사각형, 정사각형, 원형, 타원형, 삼각형, 육각형의 단면을 가질 수 있거나, 또는 다른 다각형 모양을 가질 수 있다. 벽 유동 기체는 대표적으로 0.002 내지 0.1 인치의 벽 두께를 가진다. 바람직한 벽 유동 기체는 약 0.002 내지 0.015 인치의 벽 두께를 가진다.
- [0020] 도 2 및 3은 다수의 통로 (52)를 가지는 벽 유동 필터 기체 (30)을 도시한다. 통로는 필터 기체의 내벽 (53)에 의해 관 모양으로 둘러싸인다. 기체는 유입 단부 (54) 및 유출 단부 (56)를 가진다. 통로들은 번갈아서 유입 단부에서는 유입구 플러그 (58)로, 유출 단부에서는 유출구 플러그 (60)으로 막혀서, 유입구 (54) 및 유출구 (56)에서 대향하는 체커보드 패턴을 형성한다. 가스 스트림 (62)은 막히지 않은 채널 유입구 (64)를 통해 들어가서 유출구 플러그 (60)에 의해 정지되고 채널 벽 (53)(다공성)을 통해 유출측 (66)으로 확산한다. 가스는 유입구 플러그 (58) 때문에 벽의 유입측으로 다시 통과할 수 없다.
- [0021] 벽 유동 필터 기체는 코디에라이트, α-알루미나, 규소 카바이드, 규소 니트라이드, 지르코니아, 몰라이트, 스포두멘, 알루미늄-실리카-마그네시아 또는 지르코늄 실리케이트를 포함하지만 이에 제한되지 않는 세라믹 유사 물질로 이루어지거나, 또는 다공성 내화성 금속으로 이루어진다. 또, 벽 유동 기체는 세라믹 섬유 복합체 물질로 형성될 수 있다. 다른 실시태양의 벽 유동 모놀리스는 알루미늄 티타네이트, 코디에라이트, 금속 산화물 및 세라믹 중 하나 이상이다.

- [0022] 상기한 바와 같이, 본 발명의 한 실시태양은 위시코트 슬러리의 밀링 동안에 또는 밀링 전에 유기산, 예를 들어 카르복실산을 이용하는 것을 포함한다. 적당한 카르복실산은 n-아세틸글루탐산((2S)-2-아세트아미도펜탄디오산), 아디프산(헥산디오산), 알다르산, 알파-케토글루타르산(2-옥소펜탄디오산), 아스파르트산((2S)-2-아미노부탄디오산), 아젤라산(노난디오산), 캄포르산((1R,3S)-1,2,2-트리메틸시클로펜탄1,3-디카르복실산), 카르복시글루탐산(3-아미노프로판-1,1,3-트리카르복실산), 시트르산(2-히드록시프로판-1,2,3-트리카르복실산), 크레아틴-알파 케토글루타레이트, 디크로탈산(3-히드록시-3-메틸펜탄디오산), 디메르캅토숙신산(2,3-비스-술폰닐부탄디오산), 푸마르산(트랜스-부텐디오산), 글루타콘산(펜트-2-엔디오산), 글루탐산((2S)-2-아미노펜탄디오산), 글루타르산(펜탄디오산), 이소프탈산(벤젠-1,3-디카르복실산 m-프탈산), 이타콘산(2-메틸리텐부탄디오산), 말레산(시스-부텐디오산), 말산(히드록시부탄디오산), 말론산(프로판디오산), 메사콘산((2E)-2-메틸-2-부텐디오산), 메스옥살산(2-옥소프로판디오산), 3-메틸글루타콘산((2E)-3-메틸펜트-2-엔디오산), 옥살산(에탄디오산), 옥살로아세트산(3-카르복시-3-옥소프로판산), 프탈산(벤젠-1,2-디카르복실산 o-프탈산), 프탈산(오르토, 메타 및 파라 벤젠 디카르복실릭 프탈산의 혼합물), 피멜산(헵탄디오산), 세바스산(데칸디오산), 수베르산(옥탄디오산), 숙신산(부탄디오산), 타르타르산(2,3-디히드록시부탄디오산), 타르트론산(2-히드록시프로판디오산), 테레프탈산(벤젠-1,4-디카르복실산 p-프탈산), 트라우마트산(도데스-2-엔디오산), 트리메산(벤젠-1,3,5-트리카르복실산), 이들의 유도체 및 이들의 조합을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0023] 따라서, 본 발명의 하나 이상의 실시태양은 촉매 위시코트가 코팅된 벽 유동 기체의 제조 방법에 관한 것이다. 이 방법은 하나 이상의 귀금속을 내화성 금속 산화물에 적용하고, 내화성 금속 산화물 지지체, 귀금속 및 둘 이상의 산기를 가지는 유기산을 포함하는 슬러리를 제조하고, 슬러리를 밀링하여 함침된 내화성 금속 산화물 지지체의 입자 크기를 감소시키고, 벽 유동 기체를 밀링된 슬러리로 위시코팅하는 것을 포함한다. 벽 유동 기체는 다수의 축방향으로 연장되는 채널로 형성되는 기체 침투성 벽을 가진다. 각 채널은 인접 채널들이 대향 단부에서 막히도록 막힌 한 단부를 가진다.
- [0024] 일부 실시태양은 밀링 공정 동안에 유기산을 첨가하는 것을 포함한다. 다른 실시태양은 부동화층 부재 하에서 기체 상에 직접 수행되는 위시코팅을 가진다.
- [0025] 본 발명의 하나 이상의 실시태양에 따르는 하나 이상의 귀금속은 백금, 팔라듐, 루테튬, 이리듐 및 로듐 중 하나 이상을 포함한다. 상세한 실시태양에서, 귀금속은 백금, 팔라듐, 또는 백금 및 팔라듐의 조합이다.
- [0026] 하나 이상의 실시태양의 유기산은 하나 초과인 카르복실산기를 포함한다. 본 발명의 추가의 실시태양은 타르타르산, 시트르산, n-아세틸글루탐산, 아디프산, 알파-케토글루타르산, 아스파르트산, 아젤라산, 캄포르산, 카르복시글루탐산, 시트르산, 디크로탈산, 디메르캅토숙신산, 푸마르산, 글루타콘산, 글루탐산, 글루타르산, 이소프탈산, 이타콘산, 말레산, 말산, 말론산, 메사콘산, 메스옥살산, 3-메틸글루타콘산, 옥살산, 옥살로아세트산, 프탈산, 프탈산들, 피멜산, 세바스산, 수베르산, 숙신산, 타르트론산, 테레프탈산, 트라우마트산, 트리메산, 카르복시글루타메이트, 이들의 유도체 및 이들의 조합 중 하나 이상인 유기산을 가진다. 상세한 실시태양에서, 유기산은 타르타르산이다.
- [0027] 본 발명의 추가의 실시태양에서, 내화성 금속 산화물 지지체는 알루미늄 산의 실리카, 제올라이트 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 추가의 실시태양에서, 벽 유동 기체는 규소 카바이드, 알루미늄 티타네이트, 코디어라이트 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 물질로 제조된다.
- [0028] 본 발명의 하나 이상의 실시태양에 따르면, 밀링 단계 동안, 함침된 내화성 금속 산화물 지지체의 약 90% 이상의 입자 크기가 약 10 μm 미만으로 감소된다. 더 상세한 실시태양에서, 함침된 금속 산화물 지지체 입자의 약 90% 이상의 입자 크기가 약 5 μm 미만이다. 훨씬 더 상세한 실시태양에서, 입자 크기는 약 4 μm 미만으로 밀링된다.
- [0029] 추가의 실시태양은 부동화층이 없는 촉매 코팅된 벽 유동 기체의 제조 방법에 관한 것이다. 이 방법은 내화성 금속 산화물 지지체를 하나 이상의 귀금속으로 함침시키는 단계; 함침된 내화성 금속 산화물 지지체 및 둘 이상의 산기를 가지는 유기산을 포함하는 슬러리를 생성하는 단계; 슬러리를 밀링하여 함침된 내화성 금속 산화물 지지체의 입자 크기를 감소시키는 단계; 및 벽 유동 기체에 부동화층을 먼저 적용하지 않고 밀링된 슬러리로 벽 유동 기체를 위시코팅하는 단계를 포함한다. 벽 유동 기체는 다수의 축방향으로 연장되는 채널로 형성되는 기체 침투성 벽을 가지고, 각 채널은 어느 쌍의 인접 채널도 그의 대향 단부에서 막히도록 막힌 한 단부를 가진다.

- [0030] 추가의 실시태양은 벽 유동 기재를 포함하는 촉매화된 매연 필터에 관한 것이다. 벽 유동 기재는 알루미늄 티타네이트, 코디어라이트, 규소 카바이드 또는 이들의 조합으로부터 제조될 수 있다. 또, 벽 유동 기재는 기재와 워시코트 사이에 부동화층 없이 벽 유동 기재에 직접 적용되는 탄화수소, CO 및 NO_x를 전환하도록 구성된 촉매 물질의 워시코트를 가질 수 있다. 벽 유동 기재는 다수의 촉방향으로 연장되는 채널로 형성되는 기체 침투성 벽을 포함한다. 각 채널은 인접 채널들이 대향 단부에서 막히도록 막힌 한 단부를 가진다. 워시코트를 함유하는 벽 유동 기재를 하소할 때, 촉매화된 매연 필터는 약 110 °C 내지 약 140 °C의 범위의 온도에서 기재와 워시코트 사이에 부동화층을 가지도록 제조된 동일한 촉매화된 매연 필터의 탄화수소, CO 및 NO_x 전환율보다 더 큰 탄화수소, CO 및 NO_x 전환율을 나타낸다.
- [0031] 본 발명의 실시태양은 다음 실시예에 의해 예시되고, 이 실시예는 본 발명을 제한하는 것을 의도하지 않는다.
- [0032] <실시예>
- [0033] 그룹 I 샘플(샘플 A 및 B)의 제조
- [0034] 샘플 A
- [0035] 기재는 58%의 다공도, 23 μm의 평균 공극 크기(MPS), 300/in²의 셀 밀도 및 12 mil의 벽 두께를 가지는 SiC 벽 유동 기재이다. 필터 기재는 34 mm x 34 mm x 150 mm의 치수를 가지는 정사각형 세그먼트이다.
- [0036] 이 촉매는 다음 조성을 가졌다: 60 g/ft³ Pt, 30 g/ft³ Pd, 0.5 g/in³ 1.5% 실리카/알루미나 1.5/100(Al₂O₃ 상의 1.5% Si), 0.2 g/in³ 베타 제올라이트, 및 0.035 g/in³ ZrO₂. 총 워시코트 담지량은 0.78 g/in³이었다.
- [0037] 촉매 코팅 슬러리는 다음 방법으로 제조하였다. 유성 운동 혼합기에서 초기 습윤 기술로 1.5% 실리카/알루미나 분말 상에 Pt 테트라모노에탄올아민 히드록시드 용액을 함침시켰다. 이어서, 질산팔라듐을 동일한 함침 기술을 이용해서 Pt/1.5% 실리카/알루미나 분말에 적용하였다. 이어서, 귀금속이 함침된 분말을 물에 분산시켜서 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 연속 밀을 이용하여 밀링하여 90%가 5 μm 미만(D₉₀ < 5 μm)이 되도록 입자 크기를 감소시켰다. 밀링을 끝내기 전에, 지르코늄 아세테이트 및 제올라이트를 슬러리에 첨가하였다. 얻은 슬러리를 물로 추가 희석하여 20 중량%의 고체 함량을 달성하였다.
- [0038] 이어서, 기재의 유입측이 슬러리 수평면 아래에, 유출측이 슬러리 수평면 바로 위에(약 1/4 인치 위에) 있도록 기재를 슬러리에 침지함으로써 슬러리를 워시코팅하였다. 기재를 슬러리로부터 꺼내고, 워시코트 슬러리가 나오지 않을 때까지 유출측으로부터 공기 스트림을 송풍하였다. 이어서, 코팅된 샘플을 110 °C에서 2 시간 동안 건조하고, 공기 중에서 450 °C에서 1 시간 동안 하소하였다.
- [0039] 샘플 B
- [0040] 이 샘플은 다음을 제외하고는 샘플 A와 동일하다. Pt 및 Pd를 함침시킨 후, 분말을 500 °C에서 2 시간 동안 하소하였다. 밀링된 슬러리의 pH가 pH 4.0에 이르도록 밀링 전에 타르타르산을 첨가하였다.
- [0041] 그룹 II 샘플(샘플 C 내지 F)의 제조
- [0042] 샘플 C
- [0043] 이 샘플에 이용되는 필터 기재는 52%의 다공도, 23 μm의 평균 공극 크기(MPS), 300/in²의 셀 밀도 및 12 mil의 벽 두께를 가지는 SiC 벽 유동 기재이다. 필터 기재는 34 mm x 34 mm x 150 mm의 치수를 가지는 정사각형 세그먼트이다.
- [0044] 이 촉매는 다음 조성을 가졌다: 필터 길이 전체에 걸쳐서 60 g/ft³ Pt 및 30 g/ft³ Pd, 전방 대역(50% 길이)에 귀금속 지지체로서의 0.5 g/in³ 1.5% 실리카/알루미나 1.5/100(Al₂O₃ 상의 1.5% Si) 및 0.2 g/in³ 베타 제올라이트, 후방 대역(50% 길이)에 귀금속 지지체로서의 0.7 g/in³ 1.5% 실리카/알루미나 1.5/100(Al₂O₃ 상의 1.5% Si). 총 워시코트 담지량은 0.75 g/in³이었다.
- [0045] 촉매 코팅 슬러리는 다음 방법으로 제조하였다. 유성 운동 혼합기에서 초기 습윤 기술로 1.5% 실리카/알루미나

분말 상에 Pt 테트라모노에탄올아민 히드록시드 용액을 함침시켰다. 이어서, 질산팔라듐을 동일한 함침 기술을 이용해서 Pt/1.5% 실리카/알루미나 분말에 적용하였다. 이어서, 귀금속이 함침된 분말을 물에 분산시켜서 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 연속 밀을 이용하여 밀링하여 90%가 4 μm 미만($D_{90} < 4 \mu\text{m}$)이 되도록 입자 크기를 감소시켰다. 밀링을 끝내기 전에, 제올라이트를 슬러리에 첨가하였다. 얻은 슬러리를 물로 추가 희석하여 14 중량%의 고체 함량을 달성하였다.

[0046] 이어서, 기재의 유입측이 슬러리 수평면 아래에, 유출측이 슬러리 수평면 바로 위에(약 1/4 인치 위에) 있도록 기재를 슬러리에 침지함으로써 슬러리를 위시코팅하였다. 기재를 슬러리로부터 꺼내고, 위시코트 슬러리가 나오지 않을 때까지 유출측으로부터 공기 스트림을 송풍하였다. 이어서, 코팅된 샘플을 110 °C에서 2 시간 동안 건조하고, 공기 중에서 450 °C에서 1 시간 동안 하소하였다.

[0047] 샘플 D

[0048] 이 샘플은 다음을 제외하고는 샘플 C와 동일하다. 1.5% 실리카/알루미나 상에 Pt 및 Pd를 함침시킨 후, 분말을 500 °C에서 2 시간 동안 하소하였다. 밀링된 슬러리의 pH가 pH 4.0에 이르도록 밀링 전에 타르타르산을 첨가하였다.

[0049] 샘플 E

[0050] 이 샘플은 귀금속 수준이 필터 길이 전체에 걸쳐서 70 g/ft³인 점을 제외하고는 샘플 D와 동일하다.

[0051] 샘플 F

[0052] 이 샘플은 귀금속 수준이 필터 길이 전체에 걸쳐서 50 g/ft³인 점을 제외하고는 샘플 D와 동일하다.

[0053] 그룹 III 샘플(샘플 G 내지 M)의 제조

[0054] 샘플 G

[0055] 기재는 52%의 다공도, 23 μm 의 평균 공극 크기(MPS), 300/in²의 셀 밀도 및 12 mil의 벽 두께를 가지는 SiC 벽 유동 기재이다. 필터 기재는 34 mm x 34 mm x 150 mm의 치수를 가지는 정사각형 세그먼트이다.

[0056] 이 촉매는 다음 조성을 가졌다: 46.7 g/ft³ Pt, 23.3 g/ft³ Pd, 0.5 g/in³ 1.5% 실리카/알루미나 1.5/100(Al₂O₃ 상의 1.5% Si), 및 0.1 g/in³ 베타 제올라이트. 이 조성은 필터 길이 전체에 걸쳐서 동일하였다.

[0057] 촉매 코팅 슬러리는 다음 방법으로 제조하였다. 유성 운동 혼합기에서 초기 습윤 기술로 1.5% 실리카/알루미나 분말 상에 Pt 테트라모노에탄올아민 히드록시드 용액을 함침시켰다. 이어서, 질산팔라듐을 동일한 함침 기술을 이용해서 Pt/1.5% 실리카/알루미나 분말에 적용하였다. 이어서, 귀금속이 함침된 분말을 물에 분산시켜서 슬러리를 제조하였다. 슬러리를 연속 밀을 이용하여 밀링하여 90%가 4 μm 미만($D_{90} < 4 \mu\text{m}$)이 되도록 입자 크기를 감소시켰다. 밀링을 끝내기 전에, 제올라이트를 슬러리에 첨가하였다. 얻은 슬러리를 물로 추가 희석하여 19 중량%의 고체 함량을 달성하였다. 슬러리의 최종 pH는 4.1이었다.

[0058] 이어서, 기재의 유입측이 슬러리 수평면 아래에, 유출측이 슬러리 수평면 바로 위에(약 1/4 인치 위에) 있도록 기재를 슬러리에 침지함으로써 슬러리를 위시코팅하였다. 기재를 슬러리로부터 꺼내고, 위시코트 슬러리가 나오지 않을 때까지 유출측으로부터 공기 스트림을 송풍하였다. 이어서, 코팅된 샘플을 110 °C에서 2 시간 동안 건조하고, 공기 중에서 450 °C에서 1 시간 동안 하소하였다.

[0059] 샘플 H

[0060] 샘플 H는 귀금속 함침 단계를 제외하고는 샘플 G와 동일하다. Pt 함침 후, 타르타르산(1.5% 실리카/알루미나 분말의 7 중량%)을 용액 형태로 분말에 첨가한 후, 샘플 G에서처럼 Pd 함침을 수행하였다. 슬러리의 최종 pH는 3.5이었다.

[0061] 샘플 I

[0062] 샘플 I는 귀금속 함침 단계를 제외하고는 샘플 G와 동일하다. Pt 및 Pd 함침 단계 후, 타르타르산(1.5% 실리카/알루미나 분말의 7 중량%)을 용액 형태로 분말에 첨가하였다. 슬러리의 최종 pH는 3.6이었다.

- [0063] 샘플 J
- [0064] 샘플 J는 다음을 제외하고는 샘플 G와 동일하다. Pt 및 Pd를 함침시킨 후, 분말을 450 °C에서 1 시간 동안 하소하였다. 밀링된 슬러리의 pH가 pH 4.0에 이르도록 밀링 전에 타르타르산을 첨가하였다.
- [0065] 샘플 K
- [0066] 샘플 K는 시트르산이 타르타르산 대신에 사용된다는 점을 제외하고는 샘플 J와 동일하다. 슬러리의 최종 pH는 3.6이었다.
- [0067] 샘플 L
- [0068] 샘플 L은 질산이 타르타르산 대신에 사용된다는 점을 제외하고는 샘플 J와 동일하다. 슬러리의 최종 pH는 4.1이었다.
- [0069] 샘플 M
- [0070] 샘플 M은 아세트산이 타르타르산 대신에 사용된다는 점을 제외하고는 샘플 J와 동일하다. 슬러리의 최종 pH는 4.0이었다.
- [0071] 그룹 IV 샘플(샘플 N 내지 S)의 제조
- [0072] 샘플 N 내지 S의 필터 기체는 알루미늄 티타네이트로 제조하였고, 51%의 다공도, 14-15 μm 의 MPS, 300 cpsi 및 13 mil의 벽 두께를 가졌다. 기체는 2" x 6" 원통 모양의 치수를 가졌다. 촉매화된 매연 필터는 동일 조성(샘플 S 제외)을 가졌다: 50 g/ft³ PGM(Pt/Pd = 2:1 중량비), 1.5% 실리카/알루미나 1.5/100 지지체, 0.1 g/in³ 베타 제올라이트. 또, 입자 크기 분포가 $D_{90} < 5 \mu\text{m}$ (90%가 5 μm 미만임)로 동일하였다.
- [0073] 샘플 N
- [0074] 샘플 N은 샘플 G에 이용된 방법과 동일한 표준 방법으로 제조하였다.
- [0075] 샘플 O
- [0076] 샘플 O는 샘플 H와 동일한 방법을 이용하여 제조하였다.
- [0077] 샘플 P
- [0078] 샘플 P는 2 가지 사항을 변경시킨 것을 제외하고는 샘플 J와 동일한 방법을 이용하여 제조하였다. 한 가지 사항은 분말의 하소를 400 °C에서 1 시간 동안 수행한다는 점이고, 두 번째 사항은 슬러리의 최종 pH를 pH 5.0으로 조절한다는 점이다.
- [0079] 샘플 Q
- [0080] 샘플 Q는 시트르산을 타르타르산 대신에 사용한다는 점을 제외하고는 샘플 O와 동일한 방법을 이용하여 제조하였다.
- [0081] 샘플 R
- [0082] 샘플 R은 시트르산을 타르타르산 대신에 사용한다는 점을 제외하고는 샘플 P와 동일한 방법을 이용하여 제조하였다.
- [0083] 샘플 S
- [0084] 샘플 S는 귀금속을 전혀 함유하지 않는다. 1.5% 실리카/알루미나 1.5/100이 유일한 성분이다. 분말을 타르타르산과 함께 밀링하여 pH 5.5를 얻었다.
- [0085] 그룹 V 샘플(샘플 T 내지 Y)의 제조
- [0086] 샘플 T 내지 Y는 50%의 다공도, MPS 19, 300 cpsi/15 mil의 셀 기하를 가지는 코디어라이트 필터 기재 상에 제조하였다. 기체는 직경이 2"이고 길이가 6"인 원통 모양 샘플 코어이다. 이들 샘플은 다음 촉매 조성을 가졌다: 50 g/ft³ PGM(Pt/Pd= 2:1 중량비), 0.5 g/in³ 1.5% 실리카/알루미나, 0.1 g/in³ 베타 제올라이트.
- [0087] 샘플 T

- [0088] 샘플 T는 샘플 G와 동일한 방법을 이용하여 제조한 기준 샘플이다.
- [0089] 샘플 U
- [0090] 샘플 U는 Pt 함침 후 5% 타르타르산을 첨가하는 것을 제외하고는 샘플 H와 동일한 방법을 이용하여 제조하였다.
- [0091] 샘플 V
- [0092] 샘플 V는 7% 타르타르산을 사용하는 것을 제외하고는 샘플 U와 동일하다.
- [0093] 샘플 W
- [0094] 샘플 W는 9% 타르타르산을 사용하는 것을 제외하고는 샘플 V와 동일하다.
- [0095] 샘플 X
- [0096] 샘플 X는 귀금속 함침 단계를 제외하고는 샘플 G와 동일하다. Pt 및 Pd를 연속 함침시킨 후, 분말을 400 °C에서 1 시간 동안 하소하였다. 밀링 전에 슬러리에 타르타르산(지지체의 7 중량%와 동등함)을 첨가하였다.
- [0097] 샘플 Y
- [0098] 샘플 Y는 타르타르산 대신에 시트르산을 사용하는 것을 제외하고는 샘플 X와 동일하다.
- [0099] 촉매 시험 조건
- [0100] 촉매화된 매연 필터 샘플을 1000 ppm CO, 420 ppm 탄화수소(C1 기준), 10% O₂ 및 10% 물을 함유하는 공급물로 유동 반응기 시스템에서 시험하였다. 탄화수소는 C1 기준으로 120 ppm 프로펜, 80 ppm 톨루엔, 200 ppm 데칸 및 20 ppm 메탄을 함유하였다. 시험의 공간 속도는 35,000 h⁻¹이었다. 시스템에 CO, HC, CO₂ 분석기, 뿐만 아니라 촉매의 전환 효율을 결정하는 데 이용되는 FTIR 분광기 및 질량 분광기도 구비시켰다. 먼저, 촉매를 90 °C에서 공급물로 포화시켰다. 90 °C에서 90 초 동안 안정화한 후, 온도를 20 °C/분으로 300 °C까지 경사 증가시켰다. 반응물 및 생성물의 농도를 계속 모니터링하여 기록하였다. 다양한 시점에서 CO 및 총 탄화수소(THC)의 전환율을 공급물(촉매를 통과하지 않음)에서의 농도와 촉매를 통과한 후의 농도 사이의 상대적인 차로써 계산하였다. 시험 전에, 샘플을 장치에서 공기 및 10% 스팀을 흘려주면서 700 °C에서 4 시간 동안 에이징하였다.
- [0101] 도 4는 동일한 촉매 조성을 가지지만 상이한 슬러리 제조 방법으로 제조된 샘플 A 및 B가 CO 전환에서 상이한 활성을 가진다는 것을 나타낸다. 타르타르산을 이용하는 방법을 통해서 제조된 샘플 B는 표준 방법으로 제조된 샘플 A(T₅₀ = 132 °C)(T₅₀은 50% 전환율이 일어나는 온도임)보다 낮은 온도(T₅₀ = 120°C)의 CO 반응 개시 온도(light-off)를 가졌다.
- [0102] 도 5는 샘플 B가 낮은 온도(T < 180 °C)에서 샘플 A보다 훨씬 더 높은 HC 전환율을 가진다는 것을 나타낸다. 낮은 온도에서 THC 전환은 제올라이트 물질의 HC 저장 기능 때문일 수 있다. 이 결과는 타르타르산을 이용하는 방법이 샘플 A보다 더 나은 HC 저장 기능을 유지할 수 있음을 가리킨다.
- [0103] 도 6은 표준 방법으로 제조된 90 g/ft³ 샘플(샘플 C)과 타르타르산을 이용하는 방법으로 제조된 90 g/ft³의 귀금속을 가지는 샘플(샘플 D), 70 g/ft³의 귀금속을 가지는 샘플(샘플 E) 및 50 g/ft³의 귀금속을 가지는 샘플(샘플 F)의 CO 전환율을 비교한 것이다. 비록 샘플 E가 샘플 C보다 낮은 금속 담지량을 가질지라도, 타르타르산을 이용하는 방법에 의해 제조된 샘플(샘플 D 및 샘플 E)는 표준 샘플(샘플 C)보다 낮은 T₅₀을 가졌다.
- [0104] 도 7은 샘플 C 내지 F의 THC 전환율을 비교한 것을 도시한다. 타르타르산을 이용하는 방법에 의해 제조된 모든 샘플(샘플 D 내지 F)는 금속 담지량과 상관 없이 THC 전환율이 90 g/ft³ 표준 샘플(샘플 C)보다 우수하였다.
- [0105] 도 8은 샘플 G 내지 M의 CO 전환율을 비교한 것을 나타낸다. 이 시리즈의 모든 샘플의 CO 반응 개시 온도는 유사하였고; T₅₀의 폭은 9 °C 이내이었다.
- [0106] 도 9는 샘플 G 내지 M의 THC 전환율을 비교한 것을 나타낸다. 분명히, 타르타르산을 이용하는 방법에 의해 제조된 샘플(샘플 H, I, J) 또는 시트르산을 이용하는 방법에 의해 제조된 샘플(샘플 K)는 표준 방법으로 제조된 샘플(샘플 G) 또는 아세트산을 이용하는 방법으로 제조된 샘플(샘플 M) 또는 질산을 이용하는 방법으로 제조된

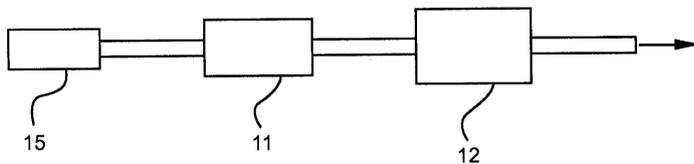
샘플(샘플 L)에 비해서 더 높은 THC 전환율을 가졌다.

- [0107] 도 10은 타르타르산을 이용하는 방법 또는 시트르산을 이용하는 방법(분말 하소와 함께)을 이용하여 제조된 코팅된 알루미늄 티타네이트 샘플이 표준 샘플(샘플 N)에 비해서 낮은 열팽창 계수(CTE) 값을 가진다는 것을 나타낸다.
- [0108] 도 11은 모든 코팅된 알루미늄 티타네이트 샘플, 특히 샘플 P가 대등한 탄성계수(EMOD)를 가진다는 것을 나타낸다.
- [0109] 도 12는 샘플 X 및 Y가 무코팅(bare) 기재와 대등한 CTE를 가진다는 것을 나타낸다.
- [0110] 도 13은 모든 코팅된 코디어라이트 샘플이 특히 대등한 EMOD를 가진다는 것을 나타낸다.
- [0111] 따라서, 본 발명을 그의 다양한 실시태양과 관련하여 게재하였지만, 다른 실시태양이 다음 특허 청구 범위에 의해 정의되는 본 발명의 정신 및 범위 내에 속한다는 것을 이해해야 한다.
- [0112] 본 명세서 전체에 걸쳐서 "한 실시태양", "일부 실시태양", "하나 이상의 실시태양" 또는 "실시태양"이라는 언급은 그 실시태양과 관련하여 기술된 특별한 특징, 구조, 물질 또는 특성이 본 발명의 하나 이상의 실시태양에 포함된다는 것을 의미한다. 따라서, 본 명세서 전체에 걸쳐서 여러 곳에서 "하나 이상의 실시태양에서", "일부 실시태양에서", "한 실시태양에서" 또는 "실시태양에서" 같은 어구의 출현은 반드시 본 발명의 동일한 실시태양을 언급하는 것은 아니다. 게다가, 특별한 특징, 구조, 물질, 또는 특성은 하나 이상의 실시태양에서 어떠한 적당한 방식으로든 조합될 수 있다.
- [0113] 본 발명을 특정 실시태양과 관련시켜서 기술하였지만, 이들 실시태양은 본 발명의 원리 및 응용을 예시하는 것에 지나지 않는다는 것을 이해해야 한다. 당업계 숙련자에게는 본 발명의 정신 및 범위에서 벗어남이 없이 본 발명의 방법 및 장치에 다양한 변형 및 변화를 가할 수 있다는 것이 명백할 것이다. 따라서, 본 발명은 첨부된 특허 청구 범위 및 그의 균등물의 범위 내에 속하는 변형 및 변화를 포함하는 것을 의도한다.

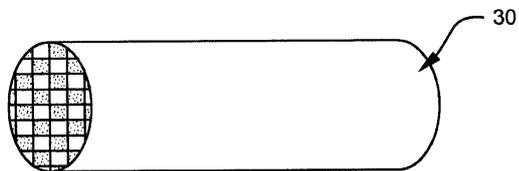
[0114]

도면

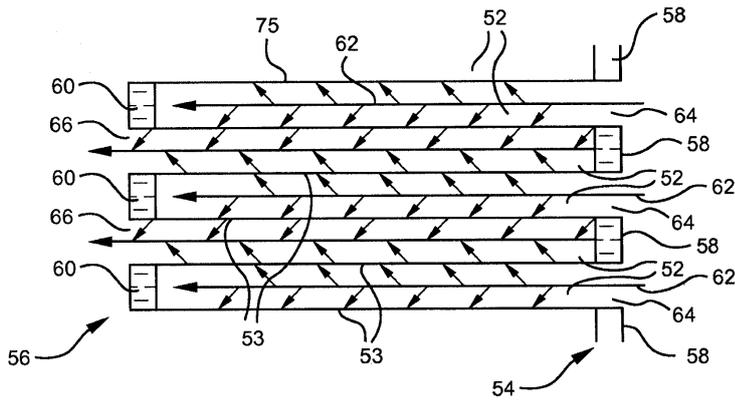
도면1



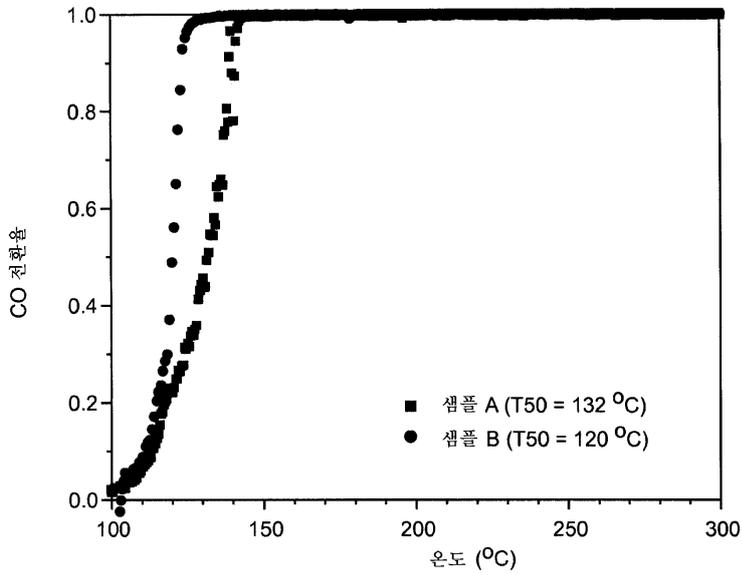
도면2



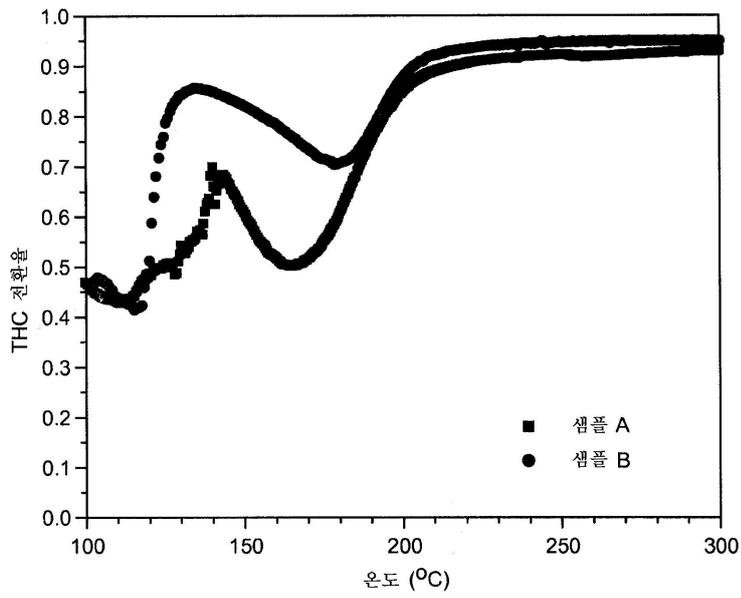
도면3



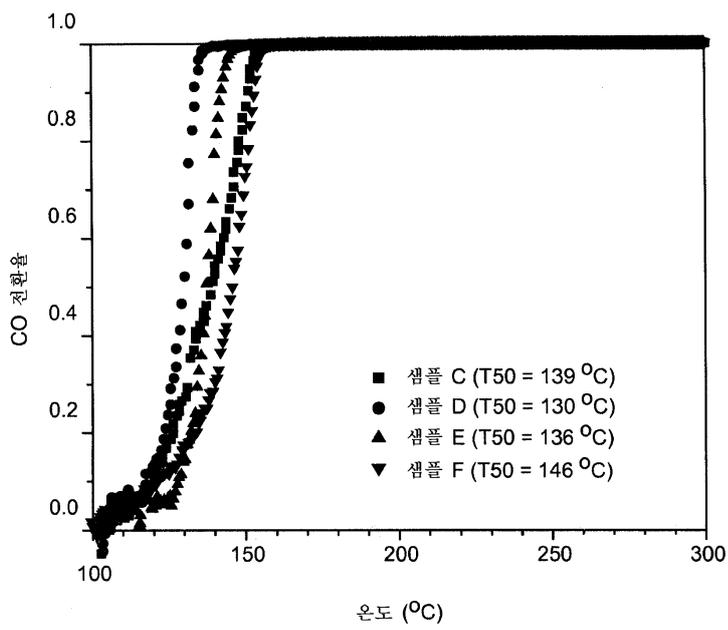
도면4



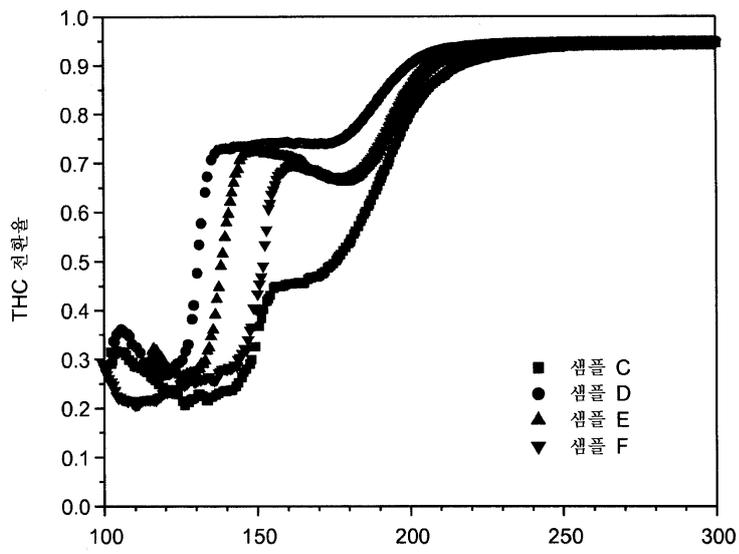
도면5



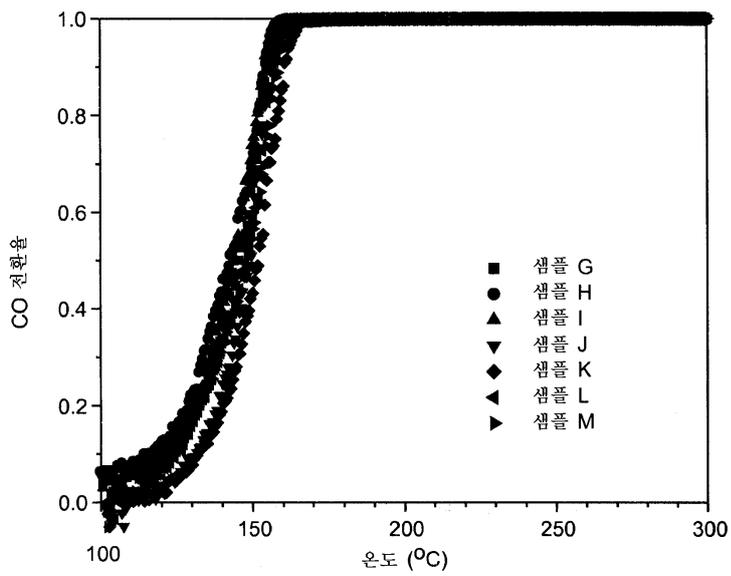
도면6



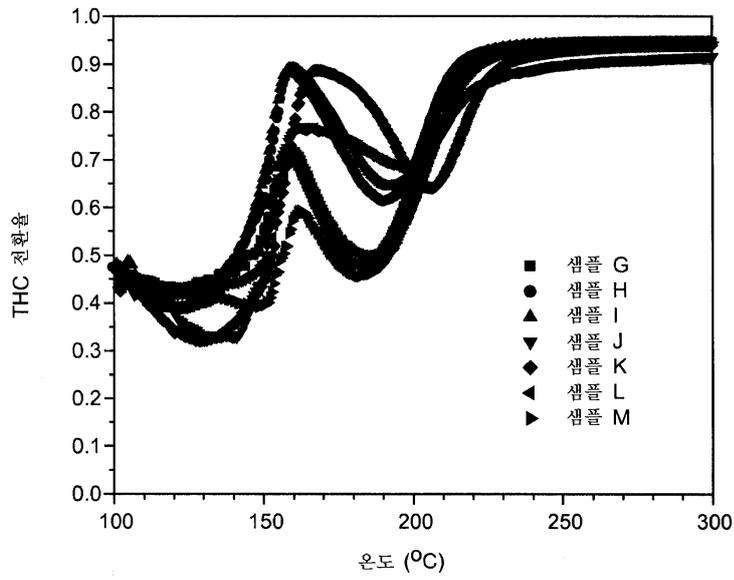
도면7



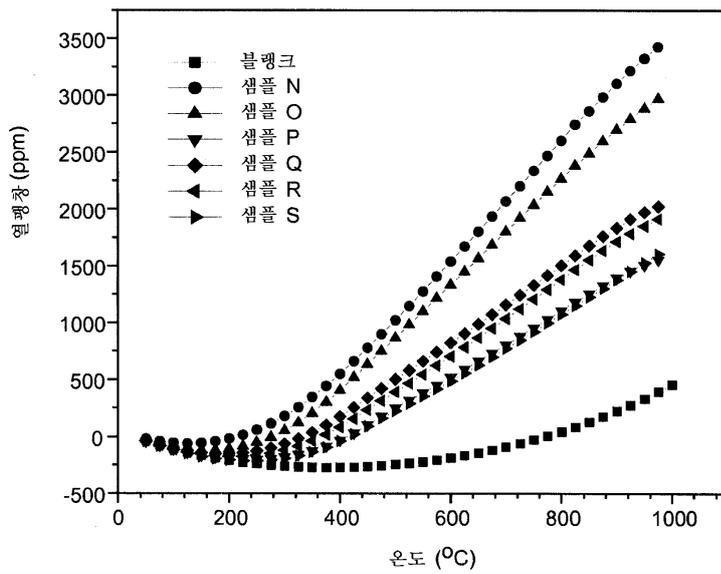
도면8



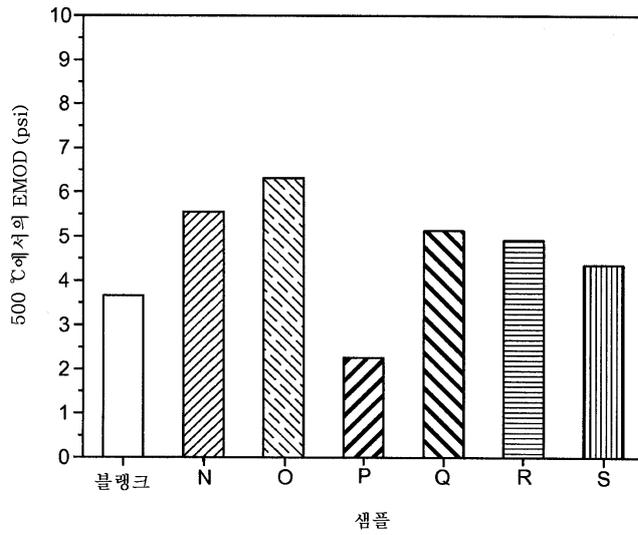
도면9



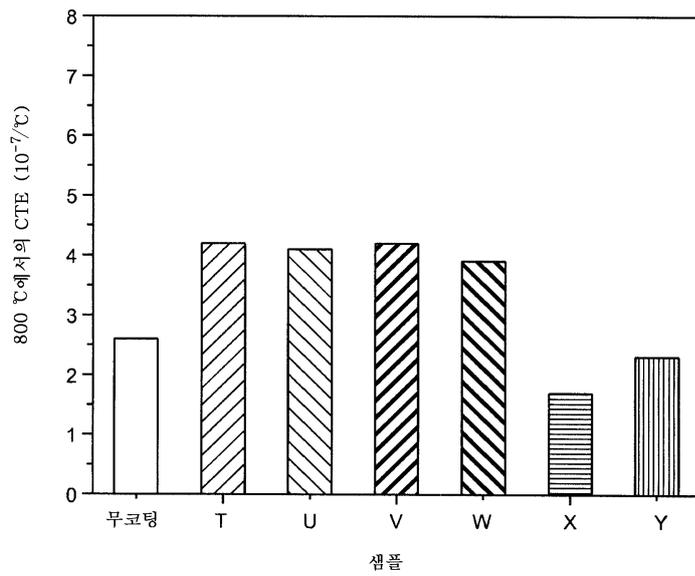
도면10



도면11



도면12



도면13

