



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년02월21일
(11) 등록번호 10-1830995
(24) 등록일자 2018년02월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/94 (2006.01) B01J 23/42 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01) B01J 35/00 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) F01N 3/035 (2006.01)
F01N 3/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7023334
(22) 출원일자(국제) 2011년02월22일
심사청구일자 2016년02월22일
(85) 번역문제출일자 2012년09월06일
(65) 공개번호 10-2013-0043089
(43) 공개일자 2013년04월29일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2011/050732
(87) 국제공개번호 WO 2011/104666
국제공개일자 2011년09월01일
(30) 우선권주장
61/306,960 2010년02월23일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20060057046 A1*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 67056 루트비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트
라쎄 38
바스프 코포레이션
미국 뉴저지주 07932 플로르햄 파크 파크 애비뉴
100
(72) 발명자
폰케 알프레드 헬무트
독일 38179 발레 임 도르페 36제
그루베르트 게르트
독일 30161 하노버 아우프 템 라에르헨베르게 14
베
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
김진희

전체 청구항 수 : 총 25 항

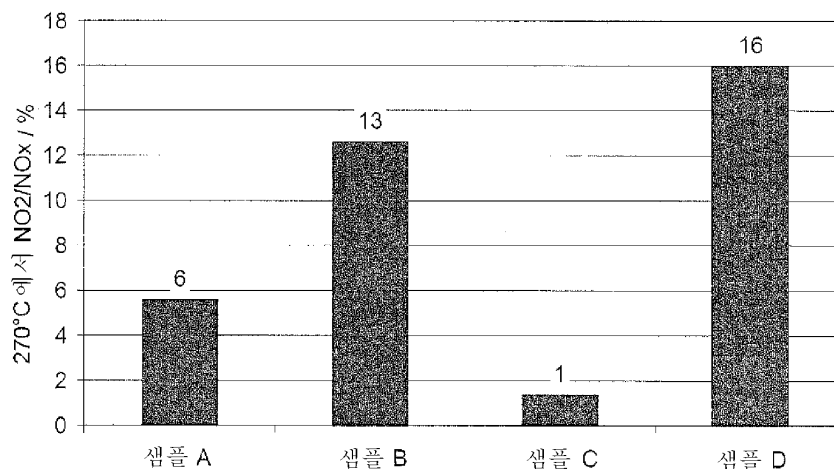
심사관 : 윤미란

(54) 발명의 명칭 개량된 촉매화 매연 필터

(57) 요약

유입부 코팅이 백금 (Pt) 및 임의로 팔라듐 (Pd)을 함유하는 산화 촉매를 포함하고, 유출부 코팅이 Pd 및 임의로 Pt를 함유하는 산화 촉매를 포함하는 촉매화 매연 필터가 제공된다. 유출부 코팅내 Pt 농도는 유입부 코팅내 Pt 농도보다 낮다. 유출부 코팅내 Pt:Pd의 중량비는 0:1 내지 2:1의 범위이다. 유입부 코팅 및 유출부 코팅은 유입부 코팅의 적재량($\text{g}/\text{인치}^3(\text{g}/(2.54 \text{ cm})^3)$) : 유출부 코팅의 적재량 ($\text{g}/\text{인치}^3(\text{g}/(2.54 \text{ cm})^3)$)의 비로 계산된 0.5 내지 1.5 범위의 코팅 적재비로 벽유동식 기재상에 존재한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

리 유에진

미국 뉴저지주 08820 에디슨 이스트 드라이브 8

볼프 루에디거

독일 31582 니엔부르크 브루쉬스트라쎄 13

로트 스탠리

미국 펜실베이니아주 19067 야들리 크레스트뷰 웨이 167

무엘러-스타흐 토르스텐

독일 30163 하노버 자코비스트라쎄 24

보스 케네쓰

미국 뉴저지주 08876 소머빌 콜로니얼 로드 3

시아니 아틸리오

독일 30163 하노버 지텐 스트라쎄 9

노이바우어 토르스텐

독일 30853 란겐하겐 로베르트-코흐-스트라쎄 22아

(56) 선행기술조사문헌

US7576031 B2

JP2003154223 A

JP2009101342 A

US07576031 B2*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

유입부 말단, 유출부 말단, 유입부 말단과 유출부 말단 사이에서 연장되는 기재 축 길이, 및 벽유동식 필터 기재의 내벽에 의해 획정된 다수의 통로를 포함한 벽유동식 기재를 포함하는 촉매화 매연 필터로서;

다수의 통로는 개방된 유입부 말단과 폐쇄된 유출부 말단을 갖는 유입부 통로 및 폐쇄된 유입부 말단과 개방된 유출부 말단을 갖는 유출부 통로를 포함하고;

유입부 통로의 내벽은 유입부 말단으로부터 유입부 코팅 말단까지 연장되어 유입부 코팅 길이를 획정하는 유입부 코팅을 포함하고, 유입부 코팅 길이는 기재 축 길이의 $x\%$ 로서, $0 < x \leq 80$ 이며;

유출부 통로의 내벽은 유출부 말단으로부터 유출부 코팅 말단까지 연장되어 유출부 코팅 길이를 획정하는 유출부 코팅을 포함하고, 유출부 코팅 길이는 기재 축 길이의 $100-x\%$ 이며;

유입부 코팅 길이는 촉매화 매연 필터의 상류 존(zone)을 획정하고 유출부 코팅 길이는 촉매화 매연 필터의 하류 존을 획정하며;

유입부 코팅은 백금(Pt), 또는 백금(Pt) 및 팔라듐(Pd)을 포함한 산화 촉매를 포함하고;

유출부 코팅은 Pd, 또는 Pd 및 Pt를 포함한 산화 촉매를 포함하고, 유출부 코팅내 Pt 농도는 유입부 코팅내 Pt 농도보다 낮고, 유출부 코팅내 Pt:Pd의 중량비는 0:1 내지 2:1의 범위이며;

유입부 코팅 및 유출부 코팅은, 유입부 코팅의 적재량(g/인치^3 ($\text{g}/(2.54 \text{ cm})^3$)) : 유출부 코팅의 적재량(g/인치^3 ($\text{g}/(2.54 \text{ cm})^3$))의 비로서 계산되는 0.5 내지 1.5 범위의 코팅 적재비로 벽유동식 기재상에 존재하는 것인 촉매화 매연 필터.

청구항 2

제1항에 있어서, x 는 20 내지 80의 범위인 촉매화 매연 필터.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 코팅 적재비는 0.75 내지 1.25의 범위인 촉매화 매연 필터.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 유입부 코팅의 적재량은 0.05 내지 1 g/인치^3 ($\text{g}/(2.54 \text{ cm})^3$)의 범위이고, 유출부 코팅의 적재량은 0.05 내지 1 g/인치^3 ($\text{g}/(2.54 \text{ cm})^3$)의 범위인 촉매화 매연 필터.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 유입부 코팅에서 Pt:Pd의 중량비는 1:0 내지 2.5:1의 범위인 촉매화 매연 필터.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 유입부 코팅에서 Pt:Pd의 중량비는 1:0 내지 2:1의 범위인 촉매화 매연 필터.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 유출부 코팅에서 Pt:Pd의 중량비는 0:1 내지 2:1 미만의 범위인 촉매화 매연 필터.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 유출부 코팅에서 Pt:Pd의 중량비는 0:1인 촉매화 매연 필터.

청구항 9

제1항에 있어서, 유입부 코팅에서 Pt, 또는 Pt 및 Pd의 중량 합 대 유출부 코팅에서 Pd, 또는 Pd 및 Pt의 중량 합 중량비는 1:6 내지 10:1의 범위인 촉매화 매연 필터.

청구항 10

제9항에 있어서, 유입부 코팅에서 Pt, 또는 Pt 및 Pd의 중량 합 대 유출부 코팅에서 Pd, 또는 Pd 및 Pt의 중량 합 중량비는 1:6 내지 2:1의 범위인 촉매화 매연 필터.

청구항 11

제10항에 있어서, 유입부 코팅에서 Pt:Pd의 중량비는 1:0이고 Pt의 농도는 0.5 내지 1 g/ft³ (g/(30.48 cm)³)의 범위이며, 유출부 코팅에서 Pt:Pd의 중량비는 0:1이고 Pd의 농도는 0.5 내지 3 g/ft³ (g/(30.48 cm)³)의 범위인 촉매화 매연 필터.

청구항 12

제9항에 있어서, 유입부 코팅에서 Pt, 또는 Pt 및 Pd의 중량 합 대 유출부 코팅에서 Pd, 또는 Pd 및 Pt의 중량 합 중량비는 2.4:1 내지 10:1의 범위인 촉매화 매연 필터.

청구항 13

제12항에 있어서, 유입부 코팅에서 Pt:Pd의 중량비는 1:0 내지 1:1의 범위이고, Pt의 농도는 5 내지 100 g/ft³ (g/(30.48 cm)³)의 범위이며, 유출부 코팅에서 Pt:Pd의 중량비는 0:1 내지 1:1의 범위이고, Pd의 농도는 1 내지 10 g/ft³ (g/(30.48 cm)³)의 범위인 촉매화 매연 필터.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 유입부 코팅에 포함되는 산화 촉매는 Pt, 또는 Pt 및 Pd로 이루어지고, 유출부 코팅에 포함되는 산화 촉매는 Pd로 이루어지는 것인 촉매화 매연 필터.

청구항 15

제1항에 있어서, 유입부 코팅 및 유출부 코팅은 하나 이상의 다공성 지지체 재료를 포함하고, 유입부 코팅의 하나 이상의 다공성 지지체 재료는 Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂, SiO₂ 및 이들의 2 이상의 혼합물로 구성된 군에서 선택되고, 유출부 코팅의 하나 이상의 다공성 지지체 재료는 Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂, SiO₂ 및 이들의 2 이상의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것인 촉매화 매연 필터.

청구항 16

제15항에 있어서, 유입부 코팅의 지지체 재료는 Al₂O₃이고, 유출부 코팅의 지지체 재료는 Al₂O₃인 촉매화 매연 필터.

청구항 17

제1항 또는 제2항에 있어서, 벽유동식 기체는 DIN 66133에 따른 수은 공극률 측정에 따라 측정된 공극률이 38 내지 75 범위인 촉매화 매연 필터.

청구항 18

제1항에 있어서, 촉매화 매연 필터는 디젤 엔진 배기 스트림을 처리하기 위한 시스템에 포함되고, 시스템은 배기 매니폴드를 통해 디젤 엔진과 유체 연통되는 배기 도관을 더 포함하고, 촉매화 매연 필터와 유체 연통되는, 디젤 산화 촉매(DOC), 선택적 촉매 환원(SCR) 물질, NOx 저장 및 환원(NSR) 촉매 물질 중 하나 이상을 더 포함하는 것인 촉매화 매연 필터.

청구항 19

제18항에 있어서, DOC의 하류에 배치되는 촉매화 매연 필터.

청구항 20

제1항 또는 제2항에 있어서, 촉매화 매연 필터는 매연 입자를 함유하는 디젤 엔진 배기 스트림을 처리하는 방법에 사용하기 위한 것이며, 상기 방법은 배기 스트림을 촉매화 매연 필터와 접촉시키는 단계를 포함하는 것인 촉매화 매연 필터.

청구항 21

제1항 또는 제2항의 촉매화 매연 필터의 제조 방법으로서,

(i) 벽유동식 기재를 제공하는 단계로서, 벽유동식 기재는 유입부 말단, 유출부 말단, 유입부 말단과 유출부 말단 사이에서 연장되는 기재 축 길이, 및 벽유동식 기재의 내벽에 의해 형성된 다수의 통로를 포함하며, 다수의 통로는 개방된 유입부 말단과 폐쇄된 유출부 말단을 갖는 유입부 통로 및 폐쇄된 유입부 말단과 개방된 유출부 말단을 갖는 유출부 통로를 포함하는 것인 단계;

(ii) 유입부 코팅이 유입부 말단으로부터 유입부 코팅 말단까지 연장되어 유입부 코팅 길이가 확정되도록 유입부 코팅을 유입부 통로의 내벽에 적용하는 단계로서, 유입부 코팅 길이는 기재 축 길이의 $x\%$ 로서, $0 < x \leq 80$ 이며, 이에 의해 유입부 코팅의 적재량을 소정 값으로 조절하고, 상기 유입부 코팅은 백금(Pt), 또는 백금(Pt) 및 팔라듐(Pd)을 포함한 산화 촉매를 포함하는 것인 단계;

(iii) 단계 (ii) 전 또는 (ii)와 동시에 또는 (ii) 후에, 유출부 코팅이 유출부 말단으로부터 유출부 코팅 말단까지 연장되어 유출부 코팅 길이가 확정되도록 유출부 코팅을 유출부 통로의 내벽에 적용하는 단계로서, 유출부 코팅 길이는 기재 축 길이의 $100-x\%$ 이고, 이에 의해 유입부 코팅 및 유출부 코팅이 유입부 코팅의 적재량($\text{g}/\text{인치}^3$ ($\text{g}/(2.54 \text{ cm})^3$)) : 유출부 코팅의 적재량($\text{g}/\text{인치}^3$ ($\text{g}/(2.54 \text{ cm})^3$))의 비로서 계산된 0.5:1 내지 1.5:1 범위의 코팅 적재비로 벽유동식 기재상에 존재하도록 유출부 코팅의 적재량을 소정 값으로 조절하고, 상기 유출부 코팅은 Pd, 또는 Pd 및 Pt를 포함한 산화 촉매를 포함하며, 유출부 코팅내 Pt 농도는 유입부 코팅내 Pt 농도보다 낮고, 유출부 코팅내 Pt:Pd의 중량비는 0:1 내지 2:1의 범위인 단계

를 포함하는 제조 방법.

청구항 22

디젤 엔진 배기 스트림을 처리하기 위한 시스템으로서,

배기 매니폴드를 통해 디젤 엔진과 유체 연통되는 배기 도관;

제1항의 촉매화 매연 필터; 및

촉매화 매연 필터와 유체 연통되는, 디젤 산화 촉매(DOC), 선택적 촉매 환원(SCR) 물질, NOx 저장 및 환원(NSR) 촉매 물질 중 하나 이상

을 포함하는 시스템.

청구항 23

제22항에 있어서, 촉매화 매연 필터는 DOC의 하류에 배치되는 것인 시스템.

청구항 24

매연 입자를 함유하는 디젤 엔진 배기 스트림의 처리 방법으로서, 배기 스트림을 제1항의 촉매화 매연 필터와 접촉시키는 단계를 포함하는 것인 처리 방법.

청구항 25

제24항에 있어서, DOC 또는 촉매화 매연 필터에서 나온 배기 스트림을 선택적 촉매 환원(SCR) 물질에 통과시키는 단계를 더 포함하는 처리 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 정상적인 엔진 운전 및 강제 재생 이벤트 동안 매연 미립자를 확실하게 여과하고, 일산화탄소의 산화를 보조하고, NO₂ 배출을 저감시키는, 특히 디젤 엔진 배기가스를 처리하기 위한 촉매화 매연 필터에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 디젤 엔진 배기가스는 기체상 배출물, 예를 들어 일산화탄소("CO"), 비연소 탄화수소("HC") 및 질소 산화물("NO_x") 뿐만 아니라 소위 미립자 또는 입자상 물질을 구성하는 응축상 물질, 즉 액체 및 고체를 함유하는 불균질 혼합물이다. 디젤 엔진용 배출물 처리 시스템은 전세계적으로 각종 규제기관에서 정한 배출 표준을 만족하도록 배출되는 모든 성분들을 처리하여야 한다.

[0003] 디젤 배기가스의 전체 입자상 물질 배출물은 3 가지 주요 성분을 함유한다. 그중 한 성분은 건조한 고체 탄소질 분획 또는 매연 분획이다. 이 건조한 탄소질 분획은 보통 디젤 배기가스와 연관이 있는 눈에 보이는 매연 배출물의 원인이 된다. 입자상 물질의 제2 성분은 가용성 유기 분획("SOF")이다. SOF는 디젤 배기가스의 온도에 따라 디젤 배기가스에 증기 또는 에어로졸(액체 응축물의 미세 소적)로서 존재할 수 있다. 이는 일반적으로, 표준 측정 시험, 예를 들면 미국 중량차 과도운전 연방시험절차(U.S. Heavy Duty Transient Federal Test Procedure)에 기술된 바와 같이, 회석된 배기가스 내에서 52℃의 표준 입자 포집 온도에서 응축된 액체로서 존재한다. 이러한 액체는, 두 가지 공급원인, (1) 피스톤이 위와 아래로 움직일 때마다 엔진의 실린더벽으로부터 휩쓸려 온 윤활유, 및 (2) 불연소되거나 부분연소된 디젤 연료로부터 유래된다. 입자상 물질의 제3 성분은 소위 황산염 분획으로서, 디젤 연료에 존재하는 소량의 황 성분으로부터 생성된다.

[0004] 촉매 조성물이, 이러한 배기가스 성분들 중 일부 또는 전부를 무해한 성분으로 전환시키기기 위해, 전형적으로 디젤 엔진 배기 시스템 내에 배치된다. 예를 들어, 백금족 금속, 비(卑)금속 및 이들의 조합을 함유하는 산화 촉매는 비연소 탄화수소(HC) 및 일산화탄소(CO) 기체상 오염물질 및 약간의 비율의 입자상 물질이 이들 오염물질의 산화를 통해 이산화탄소 및 물로 전환되는 것을 촉진함으로써 디젤 엔진 배기가스 처리를 촉진하는 것으로 알려져 있다. 일반적으로, 이러한 촉매는 디젤 엔진 배기가스가 대기 중으로 새어 나오기 전에 배기가스를 처리하기 위해 배기가스에 놓이는 다양한 기재(예를 들면, 모노리스형 기재를 통한 벌집형 유동) 상에 배치된다. 특정 산화 촉매는 또한 NO가 NO₂로 산화하는 것을 촉진한다.

[0005] 산화 촉매의 사용 외에, 디젤 미립자 필터가 디젤 배출물 처리 시스템에서 높은 입자상 물질의 저감을 위해 이용되고 있다. 디젤 배기가스로부터 입자상 물질을 제거하는 것으로 알려진 필터 구조로는 벌집형 벽유동식(wall flow) 필터, 권취 또는 충전된 섬유 필터, 개방 기포형 발포체, 소결된 금속 필터 등이 포함된다. 그러나, 아래에서 기술하는 세라믹 벽유동식 필터가 가장 많은 주목을 받고 있다. 이 필터는 디젤 배기가스로부터의 입자상 물질을 90% 넘게 제거할 수 있다. 전형적인 세라믹 벽유동식 필터 기재는 코디어라이트(cordierite) 또는 탄화 규소와 같은 내화성 물질로 이루어진다. 벽유동식 필터 기재는 특히 디젤 엔진 배기가스로부터 입자상 물질을 여과하는 데에 유용하다. 통상적인 구조는, 벌집형 구조물의 유입부 및 유출부에 교대로 폐쇄된 통로 말단들을 갖는 다중-통로 벌집형 구조물이다. 이런 구조로 양쪽 말단 상에 서양장기관 패턴이 형성된다. 유입부 측 말단 상에서 폐쇄된 통로는 유출부 측 말단 상에서는 개방된다. 이로써, 입자상 물질을 비말동반한 배기가스는, 개방된 유입부 통로에 들어간 후, 다공성 내벽을 통해 유동하고, 개방된 유출부 측 말단을 갖는 통로를 통해 빠져나가게 된다. 그에 따라, 입자상 물질은 기재의 내벽 상에서 여과된다. 배기가스는, 기체 압력에 의해서, 다공성 벽을 통해, 상류 측 말단에서 폐쇄되고 하류 측 말단에서 개방된 통로로 밀려 들어가게 된다. 축적된 입자들은 엔진 상의 필터로부터의 배압(back pressure)을 증가시킬 것이다. 따라서, 축적된 입자들은 허용가능한 배압을 유지하도록 필터로부터 연속적으로 또는 주기적으로 연소되어야 한다.

[0006] 벽유동식 기재의 내벽을 따라 침착된 촉매 조성물은 축적된 입자상 물질의 연소를 촉진시킴으로써 필터 기재의 재생을 돕는다. 축적된 입자상 물질의 연소는 배기 시스템 내에서 허용가능한 배압을 복구시킨다. 이러한 과정은 수동적 또는 강제적 재생 과정일 수 있다. 두 과정에서는 모두, 입자상 물질을 연소시키는 데에 O₂ 또는 NO₂와 같은 산화제를 사용한다.

[0007] 수동적 재생 과정에서는, 디젤 배기 시스템의 통상적인 작동 범위내 온도에서 입자상 물질을 연소시킨다. 이러

한 재생 과정에서는 O_2 를 산화제로서 사용하는 경우에 요구되는 온도보다 훨씬 더 낮은 온도에서 매연 분획이 연소되기 때문에, NO_2 를 산화제로서 사용하는 것이 바람직하다. O_2 는 대기로부터 쉽게 이용가능하지만, NO_2 는 배기 가스류 내 NO 를 산화시키는 상류 산화 촉매를 사용함으로써 강제적으로 재생될 수 있다.

[0008] NO_2 를 산화제로서 사용하는 촉매 조성물 및 방법이 존재함에도 불구하고, 축적된 입자상 물질을 제거하고 필터 내에 허용가능한 배압을 복구시키는 데에는 강제적 재생 과정이 일반적으로 필요하다. 입자상 물질의 매연 분획은, 산소가 풍부한(희박한) 조건에서 연소되는 데에 일반적으로 $500^\circ C$ 초과의 온도를 필요로 하는데, 이러한 온도는 전형적으로 디젤 배기가스 내에 존재하는 온도보다 더 높은 온도이다. 강제적 재생 과정은 통상 필터 전방의 온도가 570 내지 $630^\circ C$ 까지 상승되도록 엔진을 변경함으로써 개시된다.

[0009] 업계의 최신 촉매화 매연 필터에서 수동적 재생중에, 매연이 산화되는 동안 소비된 NO_2 는 촉매화 매연 필터의 채널을 따라 NO 가 촉매 보조 산화됨으로써 재생성될 수 있다. 매연을 산화시키고 빈번한 강제적 매연 재생을 막기에 충분한 NO_2 를 제공하기 위해서, Pt 가 풍부한 담층(wash-coat)이 매연 필터재상에 적용되곤 한다. 그러나, 이 같은 Pt 가 풍부한 담층은 매연의 산화에 사용됨이 없이 촉매화 매연 필터를 빠져 나오는 다량의 NO_2 를 생성할 위험 때문에 문제가 제기되었다. 촉매화 매연 필터를 빠져 나오는 NO_2 는 그의 농도가 대기 규제 기준의 요건을 충족하는 경우에만 대기중으로 배출될 수 있으며, 그렇지 않으면, 그의 농도는 감소되어야 하거나, 또는 NO_2 는 NO_x 트랩과 같은 추가의 하류 촉매 및/또는 NO_x 를 우레아, 암모니아 또는 탄화수소의 존재하에 선택적으로 환원시킬 수 있는 촉매 수단에 의해 전환되어야 한다. NO_2 배출의 저감 필요성은 디젤 엔진의 정상적인 운전뿐 아니라 소위 강제 재생동안 제한이 뒤따른다. 실제로, 산소에 의한 매연의 고온 산화동안, Pt 가 풍부한 담층상에 생성된 NO_2 는 매연과의 반응으로 완전히 소비되지 않을 수 있다.

[0010] EP-A-1 541 219호에 매연 및 NO_x 를 동시에 제거하는 촉매화 매연 필터가 개시되었으며, 이는 매연 필터상에 NO_x 저장 촉매의 조합으로 이뤄진다. 그러나, 이 해결책은 NO_x 의 저장 및 전환 및/또는 방출을 위해, 또는 NO_2 전환을 제한하기 위해 다른 귀금속, 예를 들면 Ag 및/또는 비금속 산화물의 사용을 추가로 필요로 하기 때문에 더 복잡하고 비용을 증대시킬 뿐만 아니라 황에 보다 민감한 시스템으로 이어지는 단점을 가진다. 실제로, 상용화 디젤 연료에 존재하는 황은 Ag 활성화에 독이 될 수 있기 때문에, 시스템을 더욱 빈번히 재생되도록 하여 더 높은 연료 불이익으로 이어지게 된다.

[0011] EP 1 837 076 A1호 및 JSAE 20077233호에 정상적인 디젤 엔진 운전중 및 강제 필터 재생동안 NO_2 형성을 억제하는 촉매화 매연 필터 제제가 개시되었다. 이러한 억제는 혼합 비금속 산화물, 예를 들어 PGM 함유 담층을 구성하는 Cu , $La-Cu$, Co 및 Fe 산화물을 사용함으로써 달성된다. 이 경우도 비금속 산화물을 사용함으로써 시스템이 황에 보다 민감하다거나, 또는 CO 및 HC 를 완전히 산화시킬 수 없다는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 엔진 운전중에 매연 및 NO_x 를 제거하기 위한 대안의 방법은 매연 필터와 분리될 있거나 그에 통합될 수 있는 소위 SCR(선택적인 촉매적 환원) 촉매를 사용하는 것이다. 두 경우 모두, 널리 적용될 수 있는 최적의 해결책을 제시하지는 못했다. 실제로, SCR 촉매와 촉매화 매연 필터의 분리는 배기 시스템에서 특히 상이한 성분들의 감소를 다루는 것에는 유리할 수 있지만, 비용 증가, 환원제 필요성 및 이러한 시스템의 부피 증가는 그의 적용을 제한한다. 다른 한편, SCR 촉매가 촉매화 매연 필터에서 실시되는 경우, 시스템 부피는 감소되더라도, 환원제를 시스템에 주입하는 것이 여전히 요구되면서 배기라인에서 배압이 허용되지 않는 수준으로 높아지는 위험이 증가된다.

[0013] 따라서, 본 발명의 목적은 정상적인 디젤 엔진 운전중에 NO_2 를 통해 매연을 확실히 산화시키면서도 강제 재생동안 NO_2 형성 반응을 억제하는 개량된 촉매화 매연 필터를 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 목적은 바람직하게는 추가의 NO_x 환원 시스템의 필요없이 대기 규제 기준의 요건을 충족시키기 위해 촉매화 매연 필터에 존재하는 비전환 NO_2 의 농도를 가능한 감소시키는 촉매화 매연 필터를 제공하는 것이다. 따라서, 촉매화 매연 필터는 경제적으로 좀더 유리한 NO_2 저감을 제공하여야 한다. 또한, 본 발명의 목적은 NO_2 형성 반응의 제어 외에도, CO 및

비연소 HC의 산화 및 저감을 연속적으로 지원하여 그의 매연 여과능을 유지하면서 HC 및 CO의 최소 파과(breakthrough)를 가능케 하는 촉매화 매연 필터를 제공하는 것이다. 마지막으로, 본 발명의 목적은 촉매화 매연 필터를 제조하는데 보통 사용되는 귀금속 성분의 회귀성 및 그에 따른 비용으로 해서, 촉매 조성물중에 백금의 양을 감소시켜 필터 효율의 저하없이 촉매화 매연 필터의 비용을 감소시킬 수 있는 촉매화 매연 필터를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

개요

촉매화 매연 필터가 제공되며, 이 필터는 유입부 말단, 유출부 말단, 유입부 말단과 유출부 말단 사이에서 연장되는 기재 축 길이, 및 벽유동식 필터 기재의 내벽에 의해 형성된 다수의 통로를 구비한 벽유동식 기재를 포함하고; 상기 다수의 통로는 개방된 유입부 말단과 폐쇄된 유출부 말단을 갖는 유입부 통로 및 폐쇄된 유입부 말단과 개방된 유출부 말단을 갖는 유출부 통로를 가지며; 상기 유입부 통로의 내벽은 유입부 말단으로부터 유입부 코팅 말단까지 연장되어 유입부 코팅 길이를 형성하는 유입부 코팅을 포함하고, 상기 유입부 코팅 길이는 기재 축 길이의 $x\%$ 이고 여기서 $0 < x \leq 80$ 이며; 상기 유출부 통로의 내벽은 유출부 말단으로부터 유출부 코팅 말단까지 연장되어 유출부 코팅 길이를 형성하는 유출부 코팅을 포함하고, 상기 유출부 코팅 길이는 기재 축 길이의 $100-x\%$ 이고; 상기 유입부 코팅 길이는 촉매화 매연 필터의 상류 존(zone)을 형성하고, 상기 유출부 코팅 길이는 촉매화 매연 필터의 하류 존을 형성하며; 상기 유입부 코팅은 백금(Pt) 및 임의로 팔라듐(Pd)을 포함하는 산화 촉매를 포함하고; 상기 유출부 코팅은 Pd 및 임의로 Pt를 포함하는 산화 촉매를 포함하고, 유출부 코팅내 Pt 농도는 유입부 코팅내 Pt 농도보다 낮고, 유출부 코팅내 Pt:Pd의 중량비는 0:1 내지 2:1의 범위이며; 유입부 코팅 및 유출부 코팅은 유입부 코팅의 적재량($\text{g}/\text{인치}^3$ ($\text{g}/(2.54 \text{ cm})^3$)) : 유출부 코팅의 적재량($\text{g}/\text{인치}^3$ ($\text{g}/(2.54 \text{ cm})^3$))의 비로서 계산된 0.5 내지 1.5 범위의 코팅 적재비로 벽유동식 기재상에 존재한다.

또한, 상기 촉매화 매연 필터의 제조방법이 제공되며; 이 방법은

(i) DIN 66133에 따른 수은 공극률 측정에 따라 측정된 공극률(porosity)이 바람직하게는 38 내지 75 범위인 벽유동식 기재를 제공하는 단계로서, 상기 벽유동식 기재는 바람직하게는 코디에라이트 기재 또는 탄화규소 기재이고, 유입부 말단, 유출부 말단, 유입부 말단과 유출부 말단 사이에서 연장되는 기재 축 길이, 및 벽유동식 기재의 내벽에 의해 형성된 다수의 통로를 포함하며, 다수의 통로는 개방된 유입부 말단과 폐쇄된 유출부 말단을 갖는 유입부 통로 및 폐쇄된 유입부 말단과 개방된 유출부 말단을 갖는 유출부 통로를 포함하는 것인 단계;

(ii) 유입부 코팅이 유입부 말단으로부터 유입부 코팅 말단까지 연장되어 유입부 코팅 길이가 형성되도록 유입부 코팅을 유입부 통로의 내벽에 적용하는 단계로서, 상기 유입부 코팅 길이는 기재 축 길이의 $x\%$ 이고 여기서 $0 < x \leq 80$ 이며, 이에 유입부 코팅의 적재량을 바람직하게는 0.05 내지 1 $\text{g}/\text{인치}^3$ ($\text{g}/(2.54 \text{ cm})^3$) 범위인 소정 값으로 조절하고, 상기 유입부 코팅은 백금(Pt) 및 임의로 팔라듐(Pd)을 포함한 산화 촉매를 포함하는 것인 단계;

(iii) 상기 단계 (ii) 전 또는 (ii)와 동시에 또는 (ii) 후에, 유출부 코팅이 유출부 말단으로부터 유출부 코팅 말단까지 연장되어 유출부 코팅 길이가 형성되도록 유출부 코팅을 유출부 통로의 내벽에 적용하는 단계로서, 상기 유출부 코팅 길이는 기재 축 길이의 $100-x\%$ 이고, 유입부 코팅 및 유출부 코팅이 유입부 코팅의 적재량($\text{g}/\text{인치}^3$ ($\text{g}/(2.54 \text{ cm})^3$)) : 유출부 코팅의 적재량($\text{g}/\text{인치}^3$ ($\text{g}/(2.54 \text{ cm})^3$))의 비로서 계산된 0.5:1 내지 1.5:1 범위의 코팅 적재비로 벽유동식 기재상에 존재하도록 유출부 코팅의 적재량을 바람직하게는 0.05 내지 1 $\text{g}/\text{인치}^3$ ($\text{g}/(2.54 \text{ cm})^3$) 범위인 소정 값으로 조절하고, 상기 유출부 코팅은 Pd 및 임의로 Pt를 포함한 산화 촉매를 포함하며, 유출부 코팅내 Pt 농도는 유입부 코팅내 Pt 농도보다 낮고, 유출부 코팅내 Pt:Pd의 중량비는 0:1 내지 2:1의 범위인 것인 단계를 포함한다.

배기 매니폴드를 통해 디젤 엔진과 유체 연통되는 배기 도관; 상술된 촉매화 매연 필터; 및 촉매화 매연 필터와 유체 연통되는, 디젤 산화 촉매(DOC), 선택적 촉매 환원(SCR) 물질, NOx 저장 및 환원(NSR) 촉매 물질 중 하나 이상을 포함하는, 디젤 엔진 배기 스트림을 처리하기 위한 시스템이 또한 제공된다.

또한, 바람직하게는 디젤 산화 촉매 (DOC)[이는 바람직하게는 기재 또는 벽유동식 기재를 통해 유동(flow)을 갖는다]에 배기 스트림을 통과시킨 후, 배기 스트림을 상술된 촉매화 매연 필터와 접촉시키는 단계를 포함하는,

매연 입자를 함유하는 디젤 엔진 배기 스트림의 처리 방법이 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0022]

도 1은 본 발명의 실시예에 따른 샘플 (A), (B), (C) 및 (D)의 촉매화 매연 필터(실시예 1의 필터)를 사용해서 디젤 배기가스를 처리하여 얻은 NO_2/NO_x 비를 나타낸다.

도 2는 유입부 및 유출부 존의 Pt:Pd 비, 및 유입부 존 및 유출부 존의 길이를 보여주는 실시예 1.1 내지 1.4에 따라 제조된 촉매화 매연 필터 샘플 (A), (B), (C) 및 (D)의 개략도이다.

도 3은 본 발명의 실시예의 샘플 (1), (2), (3)(실시예 4의 촉매)에 따른 촉매화 매연 필터를 사용해서 디젤 배기가스를 처리하여 얻은 HC 및 CO 파과(breakthrough)를 나타낸다.

도 4는 실시예의 샘플 (1), (2), (3)(실시예 4의 촉매)에 따른 촉매화 매연 필터를 사용해서 디젤 배기가스를 처리하여 얻은 NO_2/NO_x 비를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023]

상세한 설명

[0024]

본 발명은 촉매화 매연 필터에 관한 것으로, 이 필터는 유입부 말단, 유출부 말단, 유입부 말단과 유출부 말단 사이에서 연장되는 기재 축 길이, 및 벽유동식 필터 기재의 내벽에 의해 형성된 다수의 통로를 구비한 벽유동식 기재를 포함하고; 상기 다수의 통로는 개방된 유입부 말단과 폐쇄된 유출부 말단을 갖는 유입부 통로 및 폐쇄된 유입부 말단과 개방된 유출부 말단을 갖는 유출부 통로를 가지며; 상기 유입부 통로의 내벽은 유입부 말단으로부터 유입부 코팅 말단까지 연장되어 유입부 코팅 길이를 형성하는 유입부 코팅을 포함하고, 상기 유입부 코팅 길이는 기재 축 길이의 $x\%$ 이고 여기서 $0 < x \leq 80$ 이며; 상기 유출부 통로의 내벽은 유출부 말단으로부터 유출부 코팅 말단까지 연장되어 유출부 코팅 길이를 형성하는 유출부 코팅을 포함하고, 상기 유출부 코팅 길이는 기재 축 길이의 $100-x\%$ 이고; 상기 유입부 코팅 길이는 촉매화 매연 필터의 상류 존을 형성하고, 상기 유출부 코팅 길이는 촉매화 매연 필터의 하류 존을 형성하며; 상기 유입부 코팅은 백금(Pt) 및 임의로 팔라듐(Pd)을 포함하는 산화 촉매를 포함하고; 상기 유출부 코팅은 Pd 및 임의로 Pt를 포함하는 산화 촉매를 포함하고, 유출부 코팅 내 Pt 농도는 유입부 코팅 내 Pt 농도보다 낮고, 유출부 코팅 내 Pt:Pd의 중량비는 0:1 내지 2:1의 범위이며; 유입부 코팅 및 유출부 코팅은 유입부 코팅의 적재량($\text{g}/\text{인치}^3$ ($\text{g}/(2.54 \text{ cm})^3$)) : 유출부 코팅의 적재량($\text{g}/\text{인치}^3$ ($\text{g}/(2.54 \text{ cm})^3$))의 비로서 계산된 0.5 내지 1.5 범위의 코팅 적재비로 벽유동식 기재상에 존재한다.

[0025]

일반적으로, 본 발명의 촉매화 매연 필터의 유입부 코팅 길이 및 유출부 코팅 길이는 상술된 범위로 제공되지만 한다면, 특별히 한정되지는 않는다. 바람직하게는, 유입부 코팅 길이는 기재 축길이의 20 내지 80%, 더욱 바람직하게는 20 내지 70%, 및 보다 더 바람직하게는 20 내지 60%, 보다 더욱 더 바람직하게는 20 내지 50%이다. 이에 따라, 유출부 코팅 길이는 바람직하게는 기재 축길이의 20 내지 80%, 더욱 바람직하게는 30 내지 80%, 보다 더 바람직하게는 40 내지 80%, 보다 더욱 더 바람직하게는 50 내지 80%이다.

[0026]

따라서, 본 발명은 또한 x 가 20 내지 80, 특히 20 내지 50 범위인, 상술된 바와 같은 촉매화 매연 필터에 관한 것이다. 바람직한 x 값은, 예를 들어, 20 내지 30 또는 25 내지 35 또는 30 내지 40 또는 35 내지 45 또는 40 내지 50 범위이다.

[0027]

본 발명에 따르면, 유입부 코팅 길이는 기재 축 길이의 $x\%$ 이며, 여기서, $0 < x \leq 80$ 이고, 제1 유출부 코팅 길이는 기재 축 길이의 $100-x\%$ 이다. 따라서, 유입부 코팅 길이와 유출부 코팅 길이의 합은 기재 축 길이와 동일할 수 있다. 그러나, 제조 기법에 따라, 유입부 코팅 길이 및 유출부 코팅 길이는 특정 부분에서 중복될 수 있다는 것이 이해될 것이다("중복 영역"). 유입부 코팅 길이와 유출부 코팅 길이의 합이 기재 축 길이보다 약간 작아서 유입부 코팅 말단과 유출부 코팅 말단 사이에 약간의 갭이 있고, 주어진 내벽상에 특정 부분은 유입부 코팅으로도 유출부 코팅으로도 코팅되지 않는 것이 또한 고려된다 ("갭 영역"). 일반적으로, 주어진 내벽에서 이러한 갭 영역 및/또는 중복 영역은, 존재하는 경우, 기재 축 길이의 최대 1%, 바람직하게는 기재 축 길이의 최대 0.5%, 더욱 바람직하게는 기재 축 길이의 최대 0.1%이다. 더 더욱 바람직하게는, 본 발명의 촉매화 매연 필터는 이러한 갭 영역이 없다.

[0028]

본 발명에 따르면, 유입부 코팅은 Pt 및 임의로 Pd를 함유하는 산화 촉매를 포함한다. 일반적으로, Pt 및 임의로 Pd 외에도, 유입부 코팅은 적어도 하나의 추가의 백금족 금속, 예컨대 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 오스뮴(Os)

및/또는 이리듐(Ir)과 같은 적어도 하나의 다른 산화 촉매를 더 포함하는 것이 고려될 수 있지만, 유입부 코팅 내에 포함되는 산화 촉매가 Pt 및 임의로 Pd로 이루어지는 것이 특히 바람직하다.

[0029] 또한 본 발명에 따르면, 유출부 코팅은 Pd 및 임의로 Pt를 함유하는 산화 촉매를 포함한다. 특히, 유출부 코팅 중의 Pt 농도는 유입부 코팅중의 Pt 농도보다 낮다. 일반적으로, Pd 및 임의로 Pt 외에도, 유출부 코팅은 적어도 하나의 추가의 백금족 금속, 예컨대 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 오스뮴(Os) 및/또는 이리듐(Ir)과 같은 적어도 하나의 다른 산화 촉매를 더 포함하는 것이 고려될 수 있지만, 유출부 코팅내에 포함되는 산화 촉매가 Pd 및 임의로 Pt로 이루어지는 것이 특히 바람직하다.

[0030] 따라서, 본 발명은 또한 유입부 코팅내에 포함되는 산화 촉매가 Pt 및 임의로 Pd로 이루어지고, 유출부 코팅내에 포함되는 산화 촉매가 Pd 및 임의로 Pt로 이루어지며, 여기에서 유출부 코팅중의 Pt 농도는 유입부 코팅중의 Pt 농도보다 낮은 상술된 바와 같은 촉매화 매연 필터에 관한 것이다.

[0031] 본 발명에 따르면, 유입부 코팅 및 유출부 코팅은 유입부 코팅의 적재량(g/인치^3 ($\text{g}/(2.54 \text{ cm})^3$)) : 유출부 코팅의 적재량(g/인치^3 ($\text{g}/(2.54 \text{ cm})^3$))의 비로 계산된 코팅 적재비를 0.5 내지 1.5 범위로 하여 벽유동식 기재상에 존재한다. 본 발명과 관련하여 사용된 용어 "유입부 코팅"은 특히 벽유동식 기재의 유입부 통로 내벽상에 적절히 적용된 담층에 관한 것이다. 본 발명과 관련하여 사용된 용어 "유출부 코팅"은 특히 벽유동식 기재의 유출부 통로 내벽상에 적절히 적용된 담층에 관한 것이다. 그밖에, 본 발명과 관련하여 주어진 코팅에서 사용된 용어 "적재량"은 후술하는 바와 같이 각 코팅을 적절히 적용한 후, 건조시키고, 촉매화 매연 필터를 하소시키기 전과 후에 본 발명에 따라 사용된 벽유동식 기재의 중량을 측정하여 결정된 적재량을 가리킨다.

[0032] 바람직하게는, 본 발명의 촉매화 매연 필터의 코팅 적재비는 0.5 초과 내지 1.5 미만, 더욱 바람직하게는 0.6 내지 1.5, 보다 더 바람직하게는 0.7 내지 1.3, 보다 더 바람직하게는 0.75 내지 1.25, 보다 더 바람직하게는 0.8 내지 1.2, 보다 더 바람직하게는 0.85 내지 1.15, 보다 더 바람직하게는 0.9 내지 1.1, 보다 더 바람직하게는 0.95 내지 1.05이다. 따라서, 코팅 적재비의 전형적인 바람직한 값은, 예를 들어, 0.95, 0.96, 0.97, 0.98, 0.99, 1.00, 1.01, 1.02, 1.03, 1.04, 1.05이다.

[0033] 따라서, 본 발명은 또한 코팅 적재비가 0.75 내지 1.25, 바람직하게는 0.85 내지 1.15, 더욱 바람직하게는 0.95 내지 1.05 범위인 상술된 바와 같은 촉매화 매연 필터에 관한 것이다.

[0034] 일반적으로, 유입부 코팅의 적재량 및 유출부 코팅의 적재량에 관한 한 특별한 제한은 없다. 바람직하게는, 본 발명의 촉매화 매연 필터는 유입부 코팅의 적재량이 $0.05 \text{ 내지 } 1 \text{ g/인치}^3$ ($\text{g}/(2.54 \text{ cm})^3$) 범위이다. 바람직하게는, 유입부 코팅은 0.06 내지 0.9, 더욱 바람직하게는 0.07 내지 0.8, 보다 더 바람직하게는 0.08 내지 0.7, 보다 더 바람직하게는 0.09 내지 0.6, 및 보다 더욱 더 바람직하게는 $0.1 \text{ 내지 } 0.5 \text{ g/인치}^3$ ($\text{g}/(2.54 \text{ cm})^3$) 범위의 적재량으로 존재한다. 더욱 더 바람직하게는, 유입부 코팅은 0.15 내지 0.4, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 0.3 g/인치^3 ($\text{g}/(2.54 \text{ cm})^3$) 범위의 적재량으로 존재한다. 유입부 코팅 적재량의 전형적인 값은, 예를 들어, 0.20 또는 0.22 또는 0.24 또는 0.35 또는 0.26 또는 0.28 또는 0.30이다. 본 발명의 바람직한 구체예에 따라, 코팅 적재비가 상기 언급된 바람직한 범위내에 포함된다면, 유입부 코팅의 적재량 및 유출부 코팅의 적재량은 서로 독립적으로 선택될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 촉매화 매연 필터는 유출부 코팅의 적재량이 0.05 내지 1 g/인치^3 ($\text{g}/(2.54 \text{ cm})^3$) 범위이다. 바람직하게는, 유출부 코팅은 0.06 내지 0.9, 더욱 바람직하게는 0.07 내지 0.8, 보다 더 바람직하게는 0.08 내지 0.7, 보다 더 바람직하게는 0.09 내지 0.6, 보다 더욱 더 바람직하게는 $0.1 \text{ 내지 } 0.5 \text{ g/인치}^3$ ($\text{g}/(2.54 \text{ cm})^3$) 범위의 적재량으로 존재한다. 더 더욱 바람직하게는, 유출부 코팅은 0.15 내지 0.4, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 0.3 g/인치^3 ($\text{g}/(2.54 \text{ cm})^3$) 범위의 적재량으로 존재한다. 유출부 코팅 적재량의 전형적인 값은, 예를 들어, 0.20 또는 0.22 또는 0.24 또는 0.35 또는 0.26 또는 0.28 또는 0.30이다. 보다 더 바람직한 구체예에 따라, 유입부 코팅의 적재량은 유출부 코팅의 적재량과 실질적으로 동일하거나, 더욱 바람직하게는 이와 동일하다.

[0035] 따라서, 본 발명은 유입부 코팅의 적재량이 0.05 내지 1, 바람직하게는 0.1 내지 0.5, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 0.3 g/인치^3 ($\text{g}/(2.54 \text{ cm})^3$) 범위이고, 유출부 코팅의 적재량이 0.05 내지 1, 바람직하게는 0.1 내지 0.5, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 0.3 g/인치^3 ($\text{g}/(2.54 \text{ cm})^3$) 범위인 상술된 바와 같은 촉매화 매연 필터에 관한 것이다.

- [0036] 본 발명에 따르면, 유입부 코팅은 백금(Pt) 및 임의로 팔라듐(Pd)을 함유하는 산화 촉매를 포함한다. 앞서 논의한 바와 같이, 유입부 코팅은 바람직하게는 Pt 및 임의로 Pd로 이루어진 산화 촉매를 포함한다. 유입부 코팅의 Pd에 대한 Pt, 즉 Pt:Pd의 바람직한 중량비는 1:0(유입부 코팅에 Pt만 관련) 내지 2.5:1 범위이다. 더욱 바람직하게는, 유입부 코팅내 Pt:Pd의 중량비는 1:0 내지 2.4, 더욱 바람직하게는 1:0 내지 2.3, 보다 더 바람직하게는 1:0 내지 2.2, 보다 더 바람직하게는 1:0 내지 2.1 범위이다. 따라서, 본 발명은 또한 유입부 코팅내 Pt:Pd의 중량비가 1:0 내지 2.5:1, 바람직하게는 1:0 내지 2.1:1 범위인 상술된 바와 같은 촉매화 매연 필터에 관한 것이다.
- [0037] 본 발명의 특정 구체예에 따르면, 유입부 코팅내에 포함되는 산화 촉매는 더욱 더 바람직하게는 Pt 및 Pd로 이루어진다. 이러한 구체예에 따르면, Pt:Pd의 중량비는 바람직하게는 0.1 내지 2.5, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 2.4, 보다 더 바람직하게는 1.0 내지 2.3, 보다 더 바람직하게는 1.5 내지 2.2, 및 보다 더 바람직하게는 2.0 내지 2.1의 범위이다.
- [0038] 본 발명의 다른 특정 구체예에 따르면, 유입부 코팅내에 포함되는 산화 촉매는 Pt에 대해 적은 양의 Pd를 포함한다. 특히, 산화 촉매로 Pt 만을 함유하는 유입부 코팅이 바람직한 것으로 생각된다. 따라서, 본 발명은 또한 유입부 코팅내 Pt:Pd의 중량비가 1:0 내지 2:1, 바람직하게는 1:0 내지 2:1 미만, 더욱 바람직하게는 1:0 내지 1:1, 더욱 더 바람직하게는 1:0 내지 1:1 미만의 범위이고, Pt:Pd의 중량비가 더욱 바람직하게는 1:0인 촉매화 매연 필터에 관한 것이다.
- [0039] 일반적으로, 본 발명의 촉매화 매연 필터의 유출부 코팅과 관련하여, Pt:Pd의 중량비는 0:1 내지 2:1의 범위이다. 더욱 바람직하게는, 최대값은 2:1 미만, 예컨대 1.8:1 또는 1.6:1 또는 1.4:1 또는 1.2:1 또는 1:1, 바람직하게는 1:1, 더욱 바람직하게는 1:1 미만, 예컨대 0.8:1 또는 0.6:1 또는 0.4:1 또는 0.2:1 또는 0:1이다. 본 발명의 매우 바람직한 구체예에 따르면, 유출부 코팅은 산화 촉매로서 Pd 만을 함유한다.
- [0040] 따라서, 본 발명은 유출부 코팅내 Pt:Pd의 중량비가 0:1 내지 2:1 미만, 더욱 바람직하게는 0:1 내지 1:1, 더욱 바람직하게는 0:1 내지 1:1 미만의 범위인 상술된 바와 같은 촉매화 매연 필터에 관한 것이다.
- [0041] 본 발명의 특히 바람직한 구체예에 따르면, 본 발명은 유출부 코팅내 Pt:Pd의 중량비가 0:1인 상술한 바와 같은 촉매화 매연 필터에 관한 것이다.
- [0042] 일반적으로, 한편으로 유입부 코팅내 Pt 및 임의로 Pd의 중량 합 및 다른 한편으로 유출부 코팅내 Pd 및 임의로 Pt의 중량 합의 중량비는, 유입부 코팅 및 유출부 코팅이 유입부 코팅의 적재량($\text{g}/\text{인치}^3$ ($\text{g}/(2.54 \text{ cm})^3$)) : 유출부 코팅의 적재량($\text{g}/\text{인치}^3$ ($\text{g}/(2.54 \text{ cm})^3$))의 비로서 계산된 코팅 적재비를 0.5 내지 1.5의 범위로 하거나 상기 정의된 바람직한 각 범위로 하여 벽유동식 기재상에 존재하고, 유출부 코팅내 Pt 농도가 유입부 코팅내 Pt 농도보다 낮은 것을 전제로 적절히 선택될 수 있다. 본 발명의 전형적인 구체예에 따르면, 유입부 코팅내 Pt 및 임의로 Pd의 중량 합 : 유출부 코팅내 Pd 및 임의로 Pt의 중량 합의 중량비는 1:6 내지 10:1의 범위이다.
- [0043] 본 발명의 특정 구체예에 따르면, 유출부 코팅내 Pd 및 임의로 Pt의 중량 합에 대한 유입부 코팅내 Pt 및 임의로 Pd의 중량 합의 중량비는 1:6 내지 2:1의 범위이다. 더욱 바람직하게는, 상기 중량비는 1:5 내지 1.7:1, 더욱 바람직하게는 1:4 내지 1.3:1, 더욱 더 바람직하게는 1.3 내지 1:1의 범위이다. 따라서, 본 발명은 또한 유입부 코팅내 Pt 및 임의로 Pd의 중량 합 : 유출부 코팅내 Pd 및 임의로 Pt의 중량 합의 중량비가 1:6 내지 2:1, 바람직하게는 1:3 내지 1:1인 상술된 바와 같은 촉매화 매연 필터에 관한 것이다.
- [0044] 특히, 상기 특정 구체예와 관련하여, 산화 촉매가 Pt로 이루어진 유입부 코팅을 가지며, 즉 유입부 코팅이 Pd 및 Pt 이외의 다른 백금족 금속을 함유하지 않는 촉매화 매연 필터가 바람직하다. 또한 상기 특정 구체예와 관련하여, 산화 촉매가 Pd로 이루어진 유출부 코팅을 가지며, 즉 유출부 코팅이 Pt 및 Pd 이외의 다른 백금족 금속을 함유하지 않는 촉매화 매연 필터가 바람직하다.
- [0045] 상기 특정 구체예의 유입부 코팅내 Pt 농도에 대해서는 특별히 제한이 없으나, 바람직한 Pt 농도는 $0.3 \text{ 내지 } 2 \text{ g}/\text{ft}^3$, 더욱 바람직하게는 $0.4 \text{ 내지 } 1.5 \text{ g}/\text{ft}^3$ ($\text{g}/(30.48 \text{ cm})^3$), 더욱 더 바람직하게는 $0.5 \text{ 내지 } 1 \text{ g}/\text{ft}^3$ ($\text{g}/(30.48 \text{ cm})^3$)의 범위이다. 상기 특정 구체예의 유출부 코팅내 Pd 농도에 대해서는 특별히 제한이 없으나, 바람직한 Pd 농도는 $0.3 \text{ 내지 } 5 \text{ g}/\text{ft}^3$, 더욱 바람직하게는 $0.4 \text{ 내지 } 4 \text{ g}/\text{ft}^3$ ($\text{g}/(30.48 \text{ cm})^3$), 더욱 더 바람직하게는 $0.5 \text{ 내지 } 3 \text{ g}/\text{ft}^3$ ($\text{g}/(30.48 \text{ cm})^3$)의 범위이다.

- [0046] 따라서, 본 발명은 또한 유입부 코팅내 Pt:Pd의 중량비가 1:0이고, Pt의 농도가 0.5 내지 1 g/ft³ (g/(30.48 cm)³)의 범위이며, 유출부 코팅내 Pt:Pd의 중량비가 0:1이고, Pd의 농도가 0.5 내지 3 g/ft³ (g/(30.48 cm)³)의 범위인 상술된 바와 같은 촉매화 매연 필터에 관한 것이다.
- [0047] 본 발명의 또 다른 특정 구체예에 따르면, 유출부 코팅내 Pd 및 임의로 Pt의 중량 함에 대한 유입부 코팅내 Pt 및 임의로 Pd의 중량 함의 중량비는 2.4:1 내지 10:1의 범위이다. 더욱 바람직하게는, 상기 중량비는 2.5:1 내지 9.5:1, 더욱 바람직하게는 3:1 내지 9:1, 보다 더 바람직하게는 4:1 내지 8.5:1, 보다 더 바람직하게는 5:1 내지 8:1의 범위이다. 따라서, 본 발명은 또한 유입부 코팅내 Pt 및 임의로 Pd의 중량 함 : 유출부 코팅내 Pd 및 임의로 Pt의 중량 함의 중량비가 2.4:1 내지 10:1, 바람직하게는 5:1 내지 8:1의 범위인 상술한 바와 같은 촉매화 매연 필터에 관한 것이다.
- [0048] 특히, 상기 특정 구체예와 관련하여, Pt:Pd의 중량비가 1:0 내지 1:1, 예를 들어, 50:1 내지 1:1 또는 20:1 내지 1:1 또는 10:1 내지 1:1 또는 5:1 내지 1:1 또는 2:1 내지 1:1의 범위인 유입부 코팅을 갖는 촉매화 매연 필터가 바람직하다. 또한 상기 특정 구체예와 관련하여, Pt:Pd의 중량비가 0:1 내지 2:1, 예를 들어, 1:50 내지 1:1 또는 1:20 내지 1:1 또는 1:10 내지 1:1 또는 1:5 내지 1:1 또는 1:2 내지 1:1의 범위인 유출부 코팅을 갖는 촉매화 매연 필터가 바람직하다. 가장 바람직하게는, 상기 특정 구체예와 관련하여, 유출부 코팅내 Pt:Pd 중량비는 0:1이다.
- [0049] 상기 특정 구체예의 유입부 코팅내 Pt 농도에 대해서는 특별히 제한이 없으나, 바람직한 Pt 농도는 5 내지 100 g/ft³, 더욱 바람직하게는 10 내지 60 g/ft³ (g/(30.48 cm)³), 보다 더 바람직하게는 15 내지 40 g/ft³ (g/(30.48 cm)³), 예컨대 20 내지 40 g/ft³ 또는 25 내지 30 g/ft³의 범위이다. 상기 특정 구체예의 유출부 코팅내 Pd 농도에 대해서는 특별히 제한이 없으나, 바람직한 Pd 농도는 1 내지 10 g/ft³ (g/(30.48 cm)³), 더욱 바람직하게는 2 내지 8 g/ft³ (g/(30.48 cm)³), 보다 더 바람직하게는 4 내지 6 g/ft³ (g/(30.48 cm)³)의 범위이다.
- [0050] 따라서, 본 발명은 또한 유입부 코팅내 Pt:Pd의 중량비가 1:0 내지 1:1, 바람직하게는 1:0 내지 0:4의 범위이고, Pt의 농도가 5 내지 100 g/ft³ (g/(30.48 cm)³), 바람직하게는 10 내지 60 g/ft³ (g/(30.48 cm)³), 더욱 바람직하게는 15 내지 40 g/ft³ (g/(30.48 cm)³)의 범위이며, 유출부 코팅내 Pt:Pd의 중량비가 0:1 내지 1:1, 바람직하게는 0:1의 범위이고, Pd의 농도가 1 내지 10 g/ft³ (g/(30.48 cm)³), 바람직하게는 2 내지 8 g/ft³ (g/(30.48 cm)³), 더욱 바람직하게는 4 내지 6 g/ft³ (g/(30.48 cm)³)의 범위인 상술된 바와 같은 촉매화 매연 필터에 관한 것이다.
- [0051] 본 발명에서 특히 바람직한 촉매화 매연 필터는 유출부 코팅이 Pd로 이루어지고 Pt를 함유하지 않으며, 또한 Pd 및 Pt 이외의 백금족 금속이 없는 산화 촉매를 특징으로 한다. 유입부 코팅의 경우는, Pt 및 임의로 또한 Pd 이외에, Pt 및 임의로 Pd가 아닌 백금족 금속을 포함하지 않는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명은 또한 유입부 코팅내에 포함되는 산화 촉매가 Pt 및 임의로 Pd로 이루어지고, 유출부 코팅내에 포함되는 산화 촉매가 Pd로 이루어진 상술된 바와 같은 촉매화 매연 필터에 관한 것이다.
- [0052] 본 발명의 바람직한 구체예에 따르면, 유입부 코팅은 적어도 하나의 다공성 지지체 재료를 포함한다. 특별히 제한은 없으나, 다공성 지지체 재료가 내화성 금속 산화물인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 유입부 코팅의 다공성 지지체 재료는 알루미늄, 지르코니아, 실리카, 티타니아, 희토류 금속 산화물, 예컨대 세륨, 프라세도디움, 란타넘, 네오디움 및 사마륨의 산화물, 실리카-알루미늄, 알루미늄-실리케이트, 알루미늄-지르코니아, 알루미늄-크로미아, 알루미늄-희토류 금속 산화물, 티타니아-실리카, 티타니아-지르코니아, 티타니아-알루미늄, 및 이들의 2 이상의 혼합물로 구성된 군에서 선택된다. 더욱 바람직하게는, 적어도 하나의 다공성 지지체 재료는 Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂, SiO₂ 및 이들의 2 이상의 혼합물로 구성된 군에서 선택된다.
- [0053] 본 발명의 바람직한 구체예에 따르면, 유출부 코팅은 적어도 하나의 다공성 지지체 재료를 포함한다. 특별히 제한은 없으나, 다공성 지지체 재료가 내화성 금속 산화물인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 유출부 코팅의 다공성 지지체 재료는 알루미늄, 지르코니아, 실리카, 티타니아, 희토류 금속 산화물, 예컨대 세륨, 프라세도디움, 란타넘, 네오디움 및 사마륨의 산화물, 실리카-알루미늄, 알루미늄-실리케이트, 알루미늄-지르코니아, 알루미늄-크로미아, 알루미늄-희토류 금속 산화물, 티타니아-실리카, 티타니아-지르코니아, 티타니아-알루미늄, 및

이들의 2 이상의 혼합물로 구성된 군에서 선택된다. 더욱 바람직하게는, 적어도 하나의 다공성 지지체 재료는 Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , SiO_2 및 이들의 2 이상의 혼합물로 구성된 군에서 선택된다.

[0054] 따라서, 본 발명은 또한 유입부 코팅 및 유출부 코팅이 적어도 하나의 다공성 지지체 재료를 포함하고, 여기에서 유입부 코팅의 적어도 하나의 다공성 지지체 재료는 바람직하게는 Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , SiO_2 및 이들의 2 이상의 혼합물로 구성된 군에서 선택되고, 유출부 코팅의 적어도 하나의 다공성 지지체 재료는 바람직하게는 Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , SiO_2 및 이들의 2 이상의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 상술한 바와 같은 촉매화 매연 필터에 관한 것이다.

[0055] 바람직한 구체예에 따르면, 유입부 코팅 및/또는 유출부 코팅의 내화성 금속 산화물은 실질적으로 알루미늄, 더욱 바람직하게는 감마 알루미늄 또는 활성화 알루미늄, 예컨대 감마 또는 에타 알루미늄으로 이루어진다. 바람직하게는, BET 표면적 측정에 따라 결정된 활성화 알루미늄의 비표면적은 60 내지 $300\text{ m}^2/\text{g}$, 바람직하게는 90 내지 $200\text{ m}^2/\text{g}$, 더욱 바람직하게는 100 내지 $180\text{ m}^2/\text{g}$ 이다. 따라서, 본 발명은 또한 유입부 코팅의 지지체 재료가 Al_2O_3 , 바람직하게는 감마- Al_2O_3 이고, 유출부 코팅의 지지체 재료가 Al_2O_3 , 바람직하게는 감마- Al_2O_3 인 상술된 바와 같은 촉매화 매연 필터에 관한 것이다.

[0056] 본 발명의 촉매화 매연 필터에 유용한 벽유동식 기체는 기체의 종방향 축을 따라 연장되는 다수의 미세한, 실질적으로 평행한 유동 통로를 갖는다. 각 통로는 기체 본체의 한 쪽 말단에서 폐쇄되고 교대되는 통로는 반대 말단면에서 폐쇄된다. 이러한 모노리쓰형(monolithic) 캐리어는 횡단면 1 제곱인치 (2.54 cm^2) 당 약 400개 이하의 유동 통로(또는 "셀")를 함유할 수 있는데, 이보다 훨씬 더 적은 유동 통로도 사용될 수 있다. 예를 들면, 캐리어는 1 제곱인치 당 약 7 내지 400개, 바람직하게는 약 100 내지 400개의 셀("psi")을 가질 수 있다. 셀은 직사각형, 정사각형, 원형, 타원형, 삼각형, 육각형 또는 기타 다각형의 횡단면을 가질 수 있다.

[0057] 바람직한 벽유동식 필터 기체는, 코디어라이트, α -알루미나, 탄화규소, 질화규소, 지르코니아, 물라이트, 유헤석, 알루미늄-실리카-마그네시아 또는 규산지르코늄과 같은 세라믹-유사 물질 또는 스테인레스강과 같은 내화성 금속으로 이루어진다. 바람직한 벽유동식 기체는 코디어라이트 및 탄화규소로부터 형성된다. 이러한 물질은 주위 환경, 특히 배기가스 스트림을 처리할 때 겪는 높은 온도를 견딜 수 있다. 세라믹 벽유동식 기체는 전형적으로 약 40 내지 70의 공극률을 갖는 물질로써 형성된다. 이와 관련하여 사용된 용어 "공극률"은 DIN 66133에 따른(준한) 수는 공극률 측정에 따라 측정된 것으로 이해하여야 한다. 본 발명에 따라, 벽유동식 기체의 공극률이 38 내지 75인 것이 바람직하다.

[0058] 따라서, 본 발명은 또한 DIN 66133에 따른 수는 공극률 측정에 따라 측정된 벽유동식 기체의 공극률이 38 내지 75 범위이고, 벽유동식 기체는 바람직하게는 코디어라이트 기체 또는 탄화규소 기체인 상술된 바와 같은 촉매화 매연 필터에 관한 것이다.

[0059] 예를 들어 일부 구조에서는, 공극률이 60이고 평균 기공 직경이 약 15 내지 25 미크론인 벽유동식 기체가 적절한 배기 유동을 제공한다. 다른 특정 구체예는, 예를 들어 17 mil (1 mil은 0.0254 mm에 해당)의 벽 두께 및 100 cpsi를 갖는 벽유동식 기체 및 12 내지 14 mil의 벽 두께 및 300 cpsi를 갖는 벽유동식 기체를 사용하는 구조이다.

[0060] 일반적으로, 본 발명의 촉매화 매연 필터의 기체 축 길이에는 제한이 없다. 기체 축 길이는 주로 본 발명의 촉매화 매연 필터의 의도하는 용도에 따라 달라질 것이다. 예를 들어, 자동차 분야에서 사용되는 촉매화 매연 필터의 전형적인 기체 축 길이는 4 내지 10 인치 (10.16 cm 내지 25.4 cm), 바람직하게는 6 내지 8 인치 (15.24 cm 내지 20.32 cm) 범위이다.

[0061] 벽유동식 기체상에 존재하는 본 발명의 각 코팅은 상술한 바와 같은 적어도 하나의 다공성 지지체 재료를 함유하는 각 담층 조성물로부터 형성된다. 바인더 및 안정화제와 같은 다른 첨가제가 또한 담층 조성물에 포함될 수 있다. 상기 안정화제는 후술하는 바와 같이, 제1 유입부 코팅 또는 제1 유출부 코팅 또는 추가의 유출부 코팅에 포함될 수 있다. 미국특허 제4,727,052호에 개시된 바와 같이, 활성화 알루미늄과 같은 다공성 지지체 재료를 열안정화시킴으로써, 승온에서 알루미늄이 원치않게 감마로부터 알파로 상변이하는 것을 억제할 수 있다. 안정화제는 마그네슘, 바륨, 칼슘 및 스트론튬, 바람직하게는 스트론튬 및 바륨으로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나의 알칼리 토금속 성분 중에서 선택될 수 있다. 안정화제 물질이 존재할 때, 이것은 약 0.01 g/in^3

(g/(2.54 cm)³) 내지 0.15 g/in³ (g/(2.54 cm)³)으로 코팅에 첨가된다

[0062] 주어진 코팅은 내벽의 표면상에 배치된다. 주어진 코팅이 내벽의 표면에 적용되는 다른 코팅 또는 또 다른 코팅 상에 배치되는 것이 또한 고려될 수 있다. 또한, 주어진 코팅은 다공성 내벽 또는 적용되는 코팅을 부분적으로 침투할 수 있다.

[0063] 벽유동식 기재의 내벽상에 적용되는 담층 조성물을 제조하기 위해서는, 적절한 다공성 지지체 재료, 바람직하게는 상술한 바와 같은 적절한 내화성 금속 산화물상에 적합한 Pt 및/또는 Pd 성분 전구체를 분산시키는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 수용성 또는 수분산성 Pt 및/또는 Pd 성분 전구체를 적절한 다공성 지지체 재료, 바람직하게는 적절한 내화성 금속 산화물에 함침시킨 후, 건조 및 고정 단계를 수행한다. 적합한 Pt 및/또는 Pd 성분 전구체는, 예를 들어 염화칼륨백금, 티오시안산암모늄백금, 아민-가용화 수산화백금, 염화백금산, 질산팔라듐 등을 포함한다. 해당 분야의 숙련자라면, 기타 적합한 전구체를 명백하게 알 것이다. 함침된 지지체 재료를 바람직하게는 그에 고정된 Pt 및/또는 Pd 성분과 함께 건조시킨다. 일반적으로, 건조 온도는 60 내지 250℃, 바람직하게는 90 내지 210℃, 더욱 바람직하게는 100 내지 150℃이다. 건조는 바람직하게는 N₂ 또는 공기를 사용하여 임의의 적합한 분위기에서 수행될 수 있다. 건조 후, 마지막으로 적절한 하소 및/또는 아세트산 처리와 같은 기타 적절한 방법을 사용하여 Pt 및/또는 Pd 성분을 지지체 재료 상에 고정시키는 것이 바람직하다. 일반적으로, Pt 및/또는 Pd 성분을 수불용성 형태로 만드는 어떤 방법도 적합하다. 일반적으로, 하소 온도는 250 내지 800℃, 바람직하게는 350 내지 700℃, 더욱 바람직하게는 400 내지 600℃ 범위이다. 하소는 바람직하게는 N₂ 또는 공기를 사용하여 임의의 적합한 분위기에서 수행될 수 있다. 예를 들면, 하소에 의해 촉매적으로 활성인 원소 Pt 및/또는 Pd 또는 그의 산화물이 얻어진다. 마지막으로 얻은 촉매화 매연 필터에 존재하는 용어 "Pt 성분" 또는 "Pd 성분"은 본 발명과 관련하여 사용되는 경우, 촉매적으로 활성인 원소 Pt 및/또는 Pd 또는 그의 산화물, 또는 원소 Pt 및/또는 Pd와 그의 산화물의 혼합물 형태의 Pt 및/또는 Pd 성분을 가리키는 것으로 이해하여야 한다.

[0064] 따라서, 본 발명은 또한

[0065] (i) DIN 66133에 따른 수은 공극률 측정에 따라 측정된 공극률이 바람직하게는 38 내지 75 범위인 벽유동식 기재를 제공하는 단계로서, 상기 벽유동식 기재는 바람직하게는 코디어라이트 기재 또는 탄화규소 기재이고, 유입부 말단, 유출부 말단, 유입부 말단과 유출부 말단 사이에서 연장되는 기재 축 길이, 및 벽유동식 기재의 내벽에 의해 형성된 다수의 통로를 포함하며, 상기 다수의 통로는 개방된 유입부 말단과 폐쇄된 유출부 말단을 갖는 유입부 통로 및 폐쇄된 유입부 말단과 개방된 유출부 말단을 갖는 유출부 통로를 포함하는 것인 단계;

[0066] (ii) 유입부 코팅이 유입부 말단으로부터 유입부 코팅 말단까지 연장되어 유입부 코팅 길이가 확정되도록 유입부 코팅을 유입부 통로의 내벽에 적용하는 단계로서, 상기 유입부 코팅 길이는 기재 축 길이의 x%이고 여기서 $0 \leq x \leq 80$ 이며, 이에 유입부 코팅의 적재량을 바람직하게는 0.05 내지 1 g/인치³ (g/(2.54 cm)³) 범위인 소정 값으로 조절하고, 상기 유입부 코팅은 백금(Pt) 및 임의로 팔라듐(Pd)을 포함한 산화 촉매를 포함하는 것인 단계;

[0067] (iii) 상기 단계 (ii) 전 또는 (ii)와 동시에 또는 (ii) 후에, 유출부 코팅이 유출부 말단으로부터 유출부 코팅 말단까지 연장되어 유출부 코팅 길이가 확정되도록 유출부 코팅을 유출부 통로의 내벽에 적용하는 단계로서, 상기 유출부 코팅 길이는 기재 축 길이의 100-x%이고, 유입부 코팅 및 유출부 코팅이 유입부 코팅의 적재량(g/인치³ (g/(2.54 cm)³)) : 유출부 코팅의 적재량(g/인치³ (g/(2.54 cm)³))의 비로서 계산된 0.5:1 내지 1.5:1 범위의 코팅 적재비로 벽유동식 기재상에 존재하도록 유출부 코팅의 적재량을 바람직하게는 0.05 내지 1 g/인치³ (g/(2.54 cm)³) 범위인 소정 값으로 조절하고, 상기 유출부 코팅은 Pd 및 임의로 Pt를 포함한 산화 촉매를 포함하며, 유출부 코팅내 Pt 농도는 유입부 코팅내 Pt 농도보다 낮고, 유출부 코팅내 Pt:Pd의 중량비는 0:1 내지 2:1의 범위인 것인 단계

[0068] 를 포함하는, 상술된 바와 같은 촉매화 매연 필터의 제조방법에 관한 것이다.

[0069] 본 발명의 촉매화 매연 필터와 관련하여 범위, 길이, 농도 등의 바람직한 값은 상기 정의된 바와 같다.

[0070] 본 발명의 촉매화 매연 필터는 통합 배출 처리 시스템, 특히 디젤 배기가스 배출을 위한 하나 이상의 추가 요소들을 포함하는 배기 도관에 사용될 수 있다. 예를 들어, 가장 바람직하게는 디젤 엔진과 유체 연통되는 이같은 배기 도관은 본 발명에 따른 촉매화 매연 필터 및 추가로 디젤 산화 촉매(DOC) 물품 및/또는 선택적 촉매 환원

(SCR) 물질 및/또는 NOx 저장 및 환원(NSR) 촉매 물질을 포함할 수 있다. 가장 바람직하게는, DOC 물질 및/또는 SCR 물질 및/또는 NSR 물질은 촉매화 매연 필터와 유체 연통된다. 디젤 산화 촉매는 촉매화 매연 필터 및/또는 선택적 촉매 환원 요소로부터 상류 또는 하류에 위치할 수 있다. 더욱 바람직하게는, 본 발명의 촉매화 매연 필터는 DOC로부터 하류에 위치한다. 더욱 더 바람직하게는, 본 발명의 촉매화 매연 필터는 SCR 물질의 상류 또는 하류에 위치한다.

- [0071] 따라서, 본 발명은 또한 배기 매니폴드를 통해 디젤 엔진과 유체 연통되는 배기 도관을 더 포함하고, 촉매화 매연 필터와 유체 연통되는, 디젤 산화 촉매 (DOC), 선택적 촉매 환원(SCR) 물질, NOx 저장 및 환원(NSR) 촉매 물질 중 하나 이상을 더 포함하는 디젤 엔진 배기 스트림을 처리하기 위한 시스템에 포함되는 촉매화 매연 필터에 관한 것이다
- [0072] 더욱 더 바람직하게는, 본 발명의 촉매화 매연 필터의 하류에는, 시스템을 구성하는 NOx 환원 촉매 물질, 바람직하게는 NOx 저장 및 환원 (NSR) 촉매 물질이 존재하지 않는다.
- [0073] 배기 도관에 사용하기에 적절한 SCR 물질은 전형적으로 과량의 NH₃ 없이도 O₂를 N₂ 및 H₂O로 촉매적 환원시킬 수 있는 능력을 가지고 있어서 NH₃를 대기로 방출시키지 않는다. 배기 도관에 사용되는 유용한 SCR 촉매 조성물은 또한 650℃ 초과 온도에 내열성이어야 한다. 이러한 고온은 상류 촉매화 매연 필터의 재생동안 겪을 수 있다. 적합한 SCR 물질에 대해서는 US 4,961,917호 및 US 5,516,497호에 기술되어 있다. 적합한 SCR 물질은 전형적으로 제올라이트에 존재하는 철 및 구리 촉진제 중 어느 하나 또는 둘 다를 촉진제와 제올라이트의 총 중량에 대해 약 0.1 내지 30 중량%, 바람직하게는 약 1 내지 5 중량%의 양으로 포함한다. 전형적인 제올라이트는 CHA 골격 구조를 나타낼 수 있다.
- [0074] 본 발명의 특히 바람직한 구체예에 따르면, 본 발명의 촉매화 매연 필터는 DOC의 하류에 배치된다. 이러한 배열에서, 본 발명의 촉매화 매연 필터는 매연 연소 동안 HC 및 CO가 감소하는 이점을 제공하며, 이는 가장 바람직하게는 본 발명의 필터의 상류 존으로 이뤄진다. 그밖에, 후방(rear) 존은 촉매화 매연 필터의 하류 존에서 가능한 낮은 양의 NOx가 발생되도록 특별히 설계되었다. 따라서, 이러한 DOC의 하류에서 본 발명의 촉매화 매연 필터는 디젤 배기가스 처리를 위한 정화 기능에 매우 유리한 것으로 입증되었다.
- [0075] 따라서, 본 발명은 또한 디젤 엔진 배기 스트림을 처리하기 위한 시스템에 포함되는 상술된 바와 같은 촉매화 매연 필터에 관한 것으로서, 상기 시스템은 배기 매니폴드를 통해 디젤 엔진과 유체 연통되는 배기 도관 및 촉매화 매연 필터가 DOC 하류에 배치된 디젤 산화 촉매를 추가로 포함한다.
- [0076] 또한, 본 발명은 매연 입자를 함유하는 디젤 엔진 배기 스트림의 처리 방법에 사용하기 위한 상술된 바와 같은 촉매화 매연 필터에 관한 것으로서, 상기 방법은 바람직하게는 기재 또는 벽유동식 기재를 통해 유동을 갖는 디젤 산화 촉매 (DOC)에 배기 스트림을 통과시킨 후, 배기 스트림을 촉매화 매연 필터와 접촉시키는 단계를 포함한다. 마찬가지로, 본 발명은 매연 입자를 함유하는 디젤 엔진 배기 스트림을 처리하기 위한 촉매화 매연 필터의 용도에 관한 것으로서, 여기에서는 바람직하게는 기재 또는 벽유동식 기재를 통해 유동을 갖는 디젤 산화 촉매(DOC)에 배기 스트림을 통과시킨 후, 배기 스트림이 촉매화 매연 필터와 접촉된다.
- [0077] 또한, 본 발명은 배기 매니폴드를 통해 디젤 엔진과 유체 연통되는 배기 도관; 상술된 바와 같은 촉매화 매연 필터; 및 촉매화 매연 필터와 유체 연통되는, 디젤 산화 촉매(DOC), 선택적 촉매 환원(SCR) 물질, NOx 저장 및 환원(NSR) 촉매 물질 중 하나 이상을 포함하는, 디젤 엔진 배기 스트림을 처리하기 위한 시스템이 또한 제공된다.
- [0078] 바람직하게는, 상기 시스템에서, 촉매화 매연 필터는 DOC의 하류에 위치한다. 더욱 바람직하게는, 시스템은 NOx 환원 촉매 물질을 포함하지 않으며, 더욱 바람직하게는, 시스템은 NOx 저장 및 환원 (NSR) 촉매 물질을 포함하지 않는다.
- [0079] 따라서, 본 발명은 또한 바람직하게는 기재 또는 벽유동식 기재를 통해 유동을 갖는 디젤 산화 촉매(DOC)에 배기 스트림을 통과시킨 후, 배기 스트림을 상술된 바와 같은 촉매화 매연 필터와 접촉시키는 단계를 포함하는, 디젤 엔진 배기 스트림의 처리 방법에 관한 것이다.
- [0080] 본 발명의 임의적인 구체예에 따르면, 상기 방법은, DOC 또는 촉매화 매연 필터에서 발생한 배기 스트림을 선택적 촉매 환원(SCR) 물질에 통과시키는 단계를 더 포함한다.
- [0081] 이하, 본 발명이 하기 실시예로 더욱 상세히 설명된다.

[0082] 실시예

[0083] 1. 촉매 제조

[0084] 1.1 Pd로 후부 유출부 코팅된(길이의 50%) 존형(zoned) 촉매화 매연 필터 (샘플 A)

[0085] 유입부 코팅을 위해, 0.25 g/in^3 의 감마-알루미나에 최종 건조 Pd 함량이 13 g/ft^3 이 되도록 질산팔라듐 수용액을 함침시킨 후, 아민 안정화된 Pt 착물(complex)로서 백금을 갖는 백금 용액을 Pt 건조 함량이 27 g/ft^3 이 되도록 함침시켰다. 생성된 분말을 물에 분산시켰다. 이어, 생성된 슬러리를 유입부로부터 총 필터 길이의 50% 까지 코디어라이트 필터 기재를 코팅하는데 사용하였다. 110°C 공기에서 건조시키고 공기중에 450°C 에서 하소시킨 후, 필터 기재의 50% 유입부 상에 담층량은 약 0.27 g/in^3 이었다.

[0086] 유출부 코팅을 위해, 0.25 g/in^3 의 감마-알루미나에 최종 건조 Pd 함량이 5 g/ft^3 이 되도록 질산팔라듐 수용액을 함침시켰다. 생성된 분말을 물에 분산시켰다. 이어, 생성된 슬러리를 필터 유출부로부터 총 필터 길이의 50% 까지 코디어라이트 필터 기재를 코팅하는데 사용하였다. 110°C 공기에서 건조시키고 공기중에 450°C 에서 하소시킨 후, 필터 기재의 50% 유출부 상에 담층량은 약 0.26 g/in^3 이었다.

[0087] 1.2 Pd로 후부 유출부 코팅된(길이의 25%) 존형 촉매화 매연 필터 (샘플 B)

[0088] 유입부 코팅을 위해, 0.25 g/in^3 의 감마-알루미나에 최종 건조 Pd 함량이 13 g/ft^3 이 되도록 질산팔라듐 수용액을 함침시킨 후, 아민 안정화된 Pt 착물로서 백금을 갖는 백금 용액을 Pt 건조 함량이 27 g/ft^3 이 되도록 함침시켰다. 생성된 분말을 물에 분산시켰다. 이어, 생성된 슬러리를 유입부로부터 총 필터 길이의 75% 까지 코디어라이트 필터 기재를 코팅하는데 사용하였다. 110°C 공기에서 건조시키고 공기중에 450°C 에서 하소시킨 후, 필터 기재의 75% 유입부 상에 담층량은 약 0.27 g/in^3 이었다.

[0089] 유출부 코팅을 위해, 0.25 g/in^3 의 감마-알루미나에 최종 건조 Pd 함량이 5 g/ft^3 이 되도록 질산팔라듐 수용액을 함침시켰다. 생성된 분말을 물에 분산시켰다. 이어, 생성된 슬러리를 필터 유출부로부터 총 필터 길이의 25% 까지 코디어라이트 필터 기재를 코팅하는데 사용하였다. 110°C 공기에서 건조시키고 공기중에 450°C 에서 하소시킨 후, 필터 기재의 25% 유출부 상에 담층량은 약 0.26 g/in^3 이었다.

[0090] 1.3 Pd로 후부 유출부 코팅된(길이의 75%) 존형 촉매화 매연 필터 (샘플 C)

[0091] 유입부 코팅을 위해, 0.25 g/in^3 의 감마-알루미나에 최종 건조 Pd 함량이 13 g/ft^3 이 되도록 질산팔라듐 수용액을 함침시킨 후, 아민 안정화된 Pt 착물로서 백금을 갖는 백금 용액을 Pt 건조 함량이 27 g/ft^3 이 되도록 함침시켰다. 생성된 분말을 물에 분산시켰다. 이어, 생성된 슬러리를 유입부로부터 총 필터 길이의 25% 까지 코디어라이트 필터 기재를 코팅하는데 사용하였다. 110°C 공기에서 건조시키고 공기중에 450°C 에서 하소시킨 후, 필터 기재의 25% 유입부 상에 담층량은 약 0.27 g/in^3 이었다.

[0092] 유출부 코팅을 위해, 0.25 g/in^3 의 감마-알루미나에 최종 건조 Pd 함량이 5 g/ft^3 이 되도록 질산팔라듐 수용액을 함침시켰다. 생성된 분말을 물에 분산시켰다. 이어, 생성된 슬러리를 필터 유출부로부터 총 필터 길이의 75% 까지 코디어라이트 필터 기재를 코팅하는데 사용하였다. 110°C 공기에서 건조시키고 공기중에 450°C 에서 하소시킨 후, 필터 기재의 75% 유출부 상에 담층량은 약 0.26 g/in^3 이었다.

[0093] 1.4 Pd/Pt 유입부 및 유출부 코팅을 갖는 존형 촉매화 매연 필터, 비교 실시예 (샘플 D)

[0094] 유입부 코팅을 위해, 0.25 g/in^3 의 감마-알루미나에 최종 건조 Pd 함량이 13 g/ft^3 이 되도록 질산팔라듐 수용액을 함침시킨 후, 아민 안정화된 Pt 착물로서 백금을 갖는 백금 용액을 Pt 건조 함량이 27 g/ft^3 이 되도록 함침

시켰다. 생성된 분말을 물에 분산시켰다. 이어, 생성된 슬러리를 유입부로부터 총 필터 길이의 50% 까지 코디어 라이트 필터 기재를 코팅하는데 사용하였다. 110℃ 공기에서 건조시키고 공기중에 450℃에서 하소시킨 후, 필터 기재의 50% 유입부 상에 담층량은 약 0.27 g/in³이었다.

[0095] 유출부 코팅을 위해, 0.25 g/in³의 감마-알루미나에 최종 건조 Pd 함량이 3 g/ft³이 되도록 질산팔라듐 수용액을 함침시킨 후, 아민 안정화된 Pt 착물로서 백금을 갖는 백금 용액을 Pt 건조 함량이 7 g/ft³이 되도록 함침시켰다. 생성된 분말을 물에 분산시켰다. 이어, 생성된 슬러리를 필터 유출부로부터 총 필터 길이의 50% 까지 코디어라이트 필터 기재를 코팅하는데 사용하였다. 110℃ 공기에서 건조시키고 공기중에 450℃에서 하소시킨 후, 필터 기재의 50% 유출부 상에 담층량은 약 0.26 g/in³이었다.

[0096] 2. 본 발명의 기술과 선행 기술 촉매의 비교 (라이트-오프(Light-off) 시험)

[0097] 시험 샘플:

[0098] 2.1 샘플 A:

[0099] 5 g/ft³ Pd 유출부 코팅(기재 길이의 50%)을 갖는 존형 촉매화 매연 필터:

[0100] - 유입부 코팅: 27 g/ft³ Pt, 13 g/ft³ Pd - 길이의 50%

[0101] - 유출부 코팅: 5 g/ft³ Pd - 길이의 50%의 50%

[0102] 2.2 샘플 B:

[0103] 5 g/ft³ Pd 유출부 코팅(기재 길이의 25%)을 갖는 존형 촉매화 매연 필터:

[0104] - 유입부 코팅: 27 g/ft³ Pt, 13 g/ft³ Pd - 길이의 75%

[0105] - 유출부 코팅: 5 g/ft³ Pd - 길이의 25%의 50%

[0106] 2.3 샘플 C:

[0107] 5 g/ft³ Pd 유출부 코팅(기재 길이의 75%)을 갖는 존형 촉매화 매연 필터:

[0108] - 유입부 코팅: 27 g/ft³ Pt, 13 g/ft³ Pd - 길이의 25%

[0109] - 유출부 코팅: 5 g/ft³ Pd - 길이의 75%의 50%

[0110] 2.4 샘플 D(비교):

[0111] Pt/Pd 유입부 및 유출부 코팅을 갖는 존형 촉매화 매연 필터:

[0112] - 유입부 코팅: 27 g/ft³ Pt, 13 g/ft³ Pd - 길이의 50%

[0113] - 유출부 코팅: 7 g/ft³ Pt, 3 g/ft³ Pd - 길이의 50%

[0114] 3. 시험 방법 - NO₂/NO_x 라이트-오프 시험

[0115] 샘플 A, B, C 및 D를 NO₂ 라이트-오프 성능에 대해 시험하였다. 시험전에, 샘플을 엔진 배기량 2.7 L인 4 기통 경량 디젤 엔진의 배기 스트림에서 25 시간동안 에이징시켰다. 배기 스트림 온도를 상류 버너 DOC로 750℃ 정상

상태까지 상승시켰다.

[0116] 라이트-오프 시험을 위해, 각 샘플을 엔진 배기량 2 L인 4 기통 경량 커먼 레일 디젤 엔진의 배기 라인 하류에 배치하였다. 배기 스트림내 CO, HC, NO_x 및 NO 농도는 각각 180 ppm, 18 ppm, (C3 기준), 570 ppm 및 540 ppm 이었다. 표준 조건하에 가스 유동은 약 80 m³/h 이었다. 5 K/분의 비율로 온도를 증가시켰다. 300℃ pre CSF 온도에서의 NO₂/NO_x 비를 평가에 사용하였다. 300℃에서 NO₂/NO_x 비가 더 낮다는 것은 운전중에 NO₂가 더 낮은 수준으로 형성된다는 것을 의미한다.

[0117] 샘플 (A) 내지 (D)의 라이트-오프동안 300℃에서의 NO₂/NO_x 비를 도 1에 나타내었다.

[0118] 샘플 A, B 및 C는 최대 NO₂/NO_x 비가 샘플 D의 것보다 낮았으며, 따라서 운전중에 미관을 통한 NO₂ 배출이 더 낮았다. 가장 낮은 NO₂/NO_x 비는 샘플 (A), (B) 및 (C) 중에서 Pd-단독 후방 존이 가장 긴 샘플 C에서 관찰되었다.

[0119] 4. 촉매 제조

[0120] 4.1 전체 길이에 걸쳐 Pt가 코팅되어 있고 후방 존에 Pd를 갖지 않는 균일한 촉매화 매연 필터 (샘플 1 - 비교용)

[0121] 0.05 g/in³의 감마-알루미나에 아민 안정화된 Pt 착물로서 백금을 갖는 백금 수용액을 Pt 건조 함량이 5 g/ft³이 되도록 함침시켰다. 생성된 분말을 물에 분산시켰다. 이어, 생성된 슬러리를 유입부 쪽으로부터 전체 필터 길이에 걸쳐 필터 기재 (크기: 132.1 × 203.2 mm; 공극율 42%인 탄화규소)를 코팅하는데 사용하였다. 110℃ 공기에서 건조시키고, 공기중에 450℃에서 하소시킨 후, 필터 기재의 유입부상에 담층의 양은 약 0.053 g/in³이었다.

[0122] 4.2 전체 길이에 걸쳐 Pt가 코팅되어 있고 후방 존에 Pd를 갖지 않는 균일한 촉매화 매연 필터 (샘플 2 - 비교용)

[0123] 0.05 g/in³의 감마-알루미나에 아민 안정화된 Pt 착물로서 백금을 갖는 백금 수용액을 Pt 건조 함량이 1 g/ft³이 되도록 함침시켰다. 생성된 분말을 물에 분산시켰다. 이어, 생성된 슬러리를 유입부 쪽으로부터 전체 필터 길이에 걸쳐 필터 기재 (크기: 132.1 × 203.2 mm; 공극율 42%인 탄화규소)를 코팅하는데 사용하였다. 110℃ 공기에서 건조시키고, 공기중에 450℃에서 하소시킨 후, 필터 기재의 유입부상에 담층의 양은 약 0.051 g/in³이었다.

[0124] 4.3 Pd로 후부 유출부 코팅된(길이의 50%) 존형 촉매화 매연 필터 (샘플 3 - 본 발명)

[0125] 유입부 코팅을 위해, 0.3 g/in³의 감마-알루미나에 아민 안정화된 Pt 착물로서 백금을 갖는 백금 수용액을 Pt 건조 함량이 1 g/ft³이 되도록 함침시켰다. 생성된 분말을 물에 분산시켰다. 이어, 생성된 슬러리를 유입부 쪽으로부터 전체 필터 길이의 50% 까지 필터 기재 (크기: 143.8 × 152.4 mm; 공극율 50%인 코디어라이트)를 코팅하는데 사용하였다. 110℃ 공기에서 건조시키고, 공기중에 450℃에서 하소시킨 후, 필터 기재의 50% 유입부상에 담층의 양은 약 0.301 g/in³이었다.

[0126] 유출부 코팅을 위해, 0.3 g/in³의 감마-알루미나에 최종 건조 Pd 함량이 3 g/ft³이 되도록 질산팔라듐 수용액을 함침시켰다. 생성된 분말을 물에 분산시켰다. 이어, 생성된 슬러리를 필터 유출부 쪽으로부터 총 필터 길이의 50% 까지 코디어라이트 필터 기재를 코팅하는데 사용하였다. 110℃ 공기에서 건조시키고 공기중에 450℃에서 하소시킨 후, 필터 기재의 50% 유출부 상에 담층량은 약 0.302 g/in³이었다.

[0127] 4.4 시험 방법 - NO₂/NO_x 라이트-오프 시험

[0128] 샘플 1, 2, 및 3을 NO₂ 라이트-오프 성능에 대해 시험하였다. 시험전에, 샘플을 엔진 배기량 2.7 L인 4 기통 경량 디젤 엔진의 배기 스트림에서 20 시간 동안 에이징시켰다. 배기 스트림 온도를 상류 버너 DOC로 750℃ 정상 상태까지 상승시켰다. 샘플 1을 800℃ 오븐에서 12 시간동안 열수 에이징시켰다. 샘플 2를 750℃ 오븐에서 5 시간동안 열수 에이징시켰다.

[0129] 라이트-오프 시험을 위해, 각 샘플을 엔진 배기량 2 L인 4 기통 경량 커먼 레일 디젤 엔진의 배기 라인 하류에 배치하였다. 배기 스트림내 CO, HC, NO_x 및 NO 농도는 각각 180 ppm, 18 ppm, (C3 기준), 570 ppm 및 540 ppm 이었다. 표준 조건하에 가스 유동은 약 80 m³/h 이었다. 5 K/분의 비율로 온도를 증가시켰다. 300℃ pre CSF 온도에서 NO₂/NO_x 비를 평가에 사용하였다. 300℃에서 NO₂/NO_x 비가 더 낮다는 것은 운전중에 NO₂가 더 낮은 수준으로 형성된다는 것을 의미한다.

[0130] 4.5 시험 방법 - HC 및 CO 파과(breakthrough)

[0131] CO 및 HC 파과 평가: 매연 재생 시험

[0132] 촉매화 매연 필터의 한가지 기능은 매연 재생동안 형성되는 HC 및 CO를 모두 변환시킴으로써 깨끗한 매연 연소 처리를 확실하게 하는 것이다. 매연 재생 시험으로 원치않는 CO 및 HC 평가를 실시하였다.

[0133] 촉매화 매연 필터(CSF)를 CSF 전면에 위치한 디젤 산화 촉매 (DOC)와 함께 엔진 시험 표준에 맞게 설치하였다. DOC 및 CSF를 엔진 배기량 2 L인 4 기통 경량 커먼 레일 디젤 엔진의 배기 라인 하류에 배치하였다. 먼저, 모의 운전 사이클을 실행하여 CSF dm³ 당 매연 6 g을 CSF 상에 축적시켰다. 이어, DOC를 통해 발열 반응을 일으켜 엔진 진상의 매연을 연소시켰다. 커먼 레일 분사 시스템 수단으로 연소 챔버에 추가의 연료를 주입하여 배기 온도를 250℃에서 DOC로 유입되는 500℃ 까지 상승시키고, DOC를 통해 130℃의 온도 증가가 일어나게 하였다. CSF 입구 온도 630℃를 10 분간 유지하여 매연을 연소시켰다. 배기 스트림을 150 m³/h(20℃에서)로 설정하였다. CSF에 유입되는 HC 농도는 200 ppm (C3 환산)이고, CO 농도는 100 ppm이었다. 매연 연소 처리동안, 추가의 CO가 형성되었을 뿐만 아니라, CSF 상의 촉매도 변환되었다. 상기 추가의 CO 농도는 필터상의 매연 적재에 따라 달라지며, 이 경우는 최대 700 ppm에 달했다. 도 3에 제시된 농도는 HC의 경우 CSF 유출 평균 농도 및 CSF 유출 최대 CO 농도이다.

[0134]

[0135] 4.6 결과

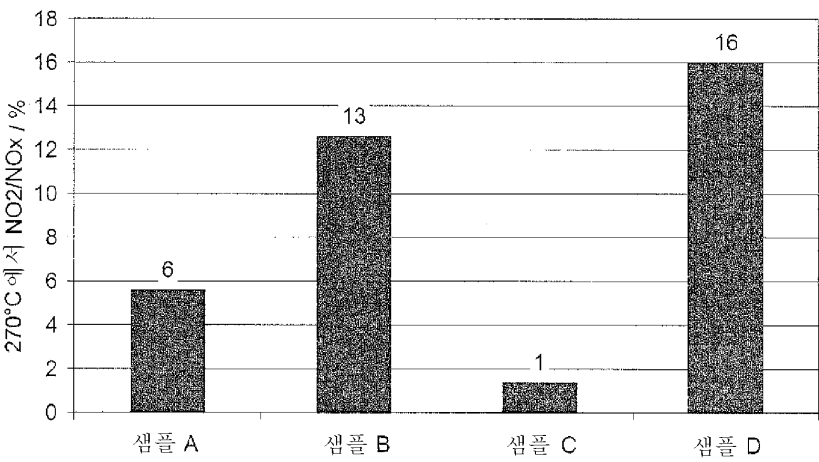
[0136] 샘플 (1) 내지 (3)의 라이트-오프동안 300℃에서의 NO₂/NO_x 비를 도 4에 도시하였다. 후방 존에 Pd 및 유입부 존에 Pt를 갖는 샘플 3이 가장 낮은 NO₂/NO_x 비를 나타내었는데, 그 비는 샘플 2에 비해 불과 1/4 밖에 안되었으며, 심지어 샘플 1에 비해서는 그 비가 1/8 밖에 되지 않았다.

[0137] 그와 동시에, 본 발명의 촉매화 매연 필터는 HC 파과가 샘플 1 및 2에 따른 촉매화 매연 필터의 각 HC 파과보다 훨씬 낮았으며, CO 파과는 샘플 1 및 2의 CO 파과와 실질적으로 동일한 수준이었다. 따라서, 후방 존에만 Pd를 갖는 본 발명의 준형 촉매화 매연 필터는 Pt 단독의 촉매화 매연 필터의 HC 및 CO 파과 특성을 개선 내지는 약간이라도 개선할 수 있으면서도 필터에서 나가는 가스류의 NO₂/NO_x 비를 상당히 감소시킬 수 있었다.

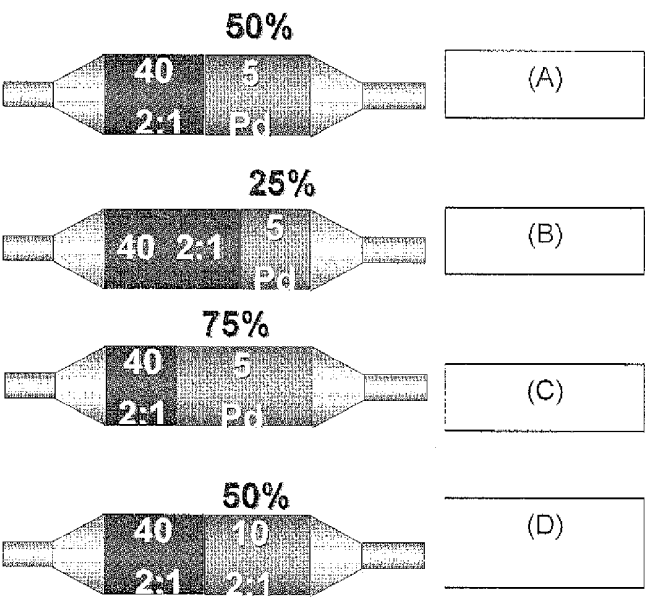
[0138] 이와 동시에, 샘플 1 및 2에 비해 현저히 낮은 양의 Pt를 함유하는 본 발명에 따른 샘플 3의 촉매화 매연 필터는, 예를 들면 Pt가 Pd 보다 훨씬 고가라는 사실로 볼 때 상당한 개선이 이루어졌음에 주목할 필요가 있다.

도면

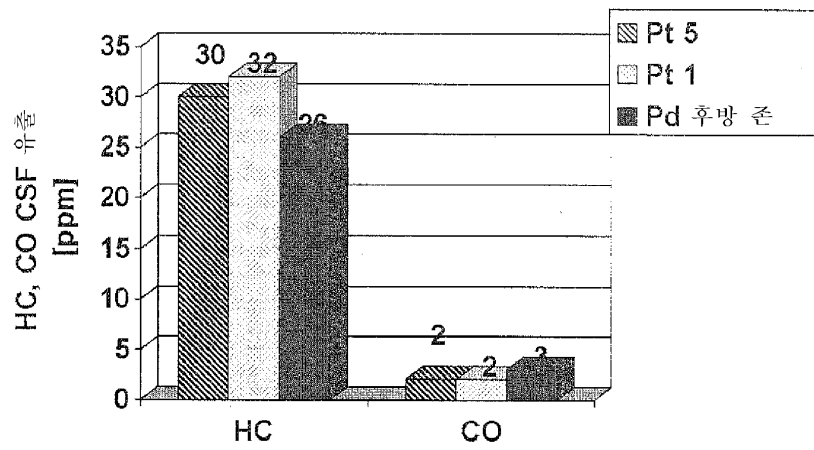
도면1



도면2



도면3



도면4

