



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0015459  
(43) 공개일자 2015년02월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B01D 53/94 (2006.01) F01N 3/035 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2014-7031499  
(22) 출원일자(국제) 2013년04월24일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2014년11월10일  
(86) 국제출원번호 PCT/GB2013/051039  
(87) 국제공개번호 WO 2013/160678  
국제공개일자 2013년10월31일  
(30) 우선권주장  
1207313.6 2012년04월27일 영국(GB)  
61/637,545 2012년04월24일 미국(US)

(71) 출원인  
존슨 마쉴이 퍼블릭 리미티드 컴파니  
영국 이썸4에이 4에이비 런던 패링던 스트리트 25  
5티에이치 플로어  
(72) 발명자  
그린웰 데이비드  
영국 시비23 6비엑스 캠브리지셔 캠브리지 로워  
캠본 울스웨이트 레인 20  
(74) 대리인  
양영준, 류현경

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 3원 촉매를 포함하는 필터 기재

(57) 요약

포지티브 점화 내연 엔진(positive ignition internal combustion engine)으로부터 배출된 배기 가스로부터 미립자 물질을 여과하기 위한 촉매작용된 필터는, 소정의 총 기재 길이를 갖고 유입구 표면 및 유출구 표면을 갖는 다공성 기재를 포함하고, 여기서 상기 유입구 표면은 제1 평균 기공 크기의 기공을 함유하는 다공성 구조에 의해 상기 유출구 표면으로부터 분리되고, 여기서 상기 다공성 기재는 고표면적 산화물 상에 지지된 (i) 백금 및 로듐; (ii) 팔라듐 및 로듐; 및 (iii) 백금, 팔라듐 및 로듐으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 귀금속, 및 산소 저장 성분을 포함하는 3원 촉매 워시코트(washcoat) 조성물로 코팅되고, 여기서 워시코팅된 다공성 기재의 상기 다공성 구조는 제2 평균 기공 크기의 기공을 함유하고, 여기서 제2 평균 기공 크기는 제1 평균 기공 크기 미만이고, 상기 3원 촉매 워시코트는 상기 총 기재 길이 미만의 제1 기재 길이의 유입구 표면을 포함하는 제1 대역과 상기 총 기재 길이 미만의 제2 기재 길이의 유출구 표면을 포함하는 제2 대역 사이에서 다공성 기재 상에서 측방향으로 배열되고, 여기서 제1 대역에서의 기재 길이와 제2 대역에서의 기재 길이의 합은  $\geq 100\%$  이고, 여기서

(i) 제1 대역에서의 워시코트 로딩(loading) > 제2 대역에서의 워시코트 로딩; 또는

(ii) 제1 대역에서의 총 귀금속 로딩 > 제2 대역에서의 총 귀금속 로딩; 또는

(iii) 제1 대역에서의 워시코트 로딩 및 총 귀금속 로딩 > 제2 대역에서의 워시코트 로딩 및 총 귀금속 로딩이다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

포지티브 점화 내연 엔진(positive ignition internal combustion engine)으로부터 배출된 배기 가스로부터 미립자 물질을 여과하기 위한 촉매작용된 필터로서, 상기 필터는 다공성 기재를 포함하고, 상기 다공성 기재는 소정의 총 기체 길이를 갖고 유입구 표면 및 유출구 표면을 갖고, 여기서 상기 유입구 표면은 제1 평균 기공 크기의 기공을 함유하는 다공성 구조에 의해 상기 유출구 표면으로부터 분리되고, 여기서 상기 다공성 기재는 고표면적 산화물 상에 지지된 (i) 백금 및 로듐; (ii) 팔라듐 및 로듐; 및 (iii) 백금, 팔라듐 및 로듐으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 귀금속, 및 산소 저장 성분을 포함하는 3원 촉매 워시코트(washcoat) 조성물로 코팅되고, 여기서 워시코팅된 다공성 기재의 상기 다공성 구조는 제2 평균 기공 크기의 기공을 함유하고, 여기서 제2 평균 기공 크기는 제1 평균 기공 크기 미만이고, 상기 3원 촉매 워시코트는 상기 총 기체 길이 미만의 제1 기체 길이의 유입구 표면을 포함하는 제1 대역과 상기 총 기체 길이 미만의 제2 기체 길이의 유출구 표면을 포함하는 제2 대역 사이에서 다공성 기재 상에서 측방향으로 배열되고, 여기서 제1 대역에서의 기체 길이와 제2 대역에서의 기체 길이의 합은  $\geq 100\%$ 이고, 여기서

(i) 제1 대역에서의 워시코트 로딩(loading) > 제2 대역에서의 워시코트 로딩; 또는

(ii) 제1 대역에서의 총 귀금속 로딩 > 제2 대역에서의 총 귀금속 로딩; 또는

(iii) 제1 대역에서의 워시코트 로딩 및 총 귀금속 로딩 > 제2 대역에서의 워시코트 로딩 및 총 귀금속 로딩인, 촉매작용된 필터.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 제1 대역에서의 워시코트 로딩이  $> 1.60 \text{ gin}^{-3}$ 인 촉매작용된 필터.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 특징 (i) 또는 (iii)에서 제2 대역이 워시코트를 전혀 함유하지 않는 촉매작용된 필터.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 대역에서의 기체 길이가 제2 대역에서의 기체 길이와 상이한 촉매작용된 필터.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 특징 (ii) 또는 (iii)에서 제1 대역에서의 총 귀금속 로딩이  $> 50 \text{ gft}^{-3}$ 인 촉매작용된 필터.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 표면 워시코트를 포함하며, 여기서 워시코트 층이 다공성 구조의 표면 기공을 실질적으로 덮고, 상기 워시코팅된 다공성 기재의 기공은 부분적으로 워시코트 중 입자들 사이의 공간(입자간 기공)에 의해 형성되는 촉매작용된 필터.

### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 고체 워시코트 입자의 평균 크기가 1 내지  $40 \mu\text{m}$ 의 범위 내에 있는 촉매작용된 필터.

### 청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 고체 워시코트 입자의 D90이 0.1 내지  $20 \mu\text{m}$ 의 범위 내에 있는 촉매작용된 필터.

### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 다공성 기체가 벽유동형(wall-flow) 필터인 촉매작용된 필터.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 코팅되지 않은 다공성 기체가 >40%의 공극률을 갖는 촉매작용된 필터.

#### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 다공성 기체의 다공성 구조의 제1 평균 기공 크기가 8 내지 45 $\mu$ m인 촉매작용된 필터.

#### 청구항 12

제1 대역이 제2 대역의 상류에 배치된 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 촉매작용된 필터를 포함하는, 포지티브 점화 내연 엔진을 위한 배기 시스템.

#### 청구항 13

제12항에 있어서, 촉매작용된 필터의 상류에 배치된 3원 촉매 조성물을 포함하는 관통형 모노리스 기재(flow through monolith substrate)를 포함하는 배기 시스템.

#### 청구항 14

제12항 또는 제13항에 따른 배기 시스템을 포함하는 포지티브 점화 엔진.

#### 청구항 15

배기 가스를 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 촉매작용된 필터와 접촉시키는 단계를 포함하는, 포지티브 점화 내연 엔진의 배기 가스에서 일산화탄소, 탄화수소, 질소의 산화물 및 미립자 물질을 동시에 전환하는 방법.

### 명세서

#### 기술분야

[0001] 본 발명은 포지티브 점화 내연 엔진(positive ignition internal combustion engine)으로부터 배출된 배기 가스로부터 미립자 물질을 여과하기 위한 3원 촉매로 촉매작용된 필터에 관한 것이다.

#### 배경기술

[0002] 포지티브 점화 엔진은 스파크 점화를 사용하여 탄화수소 및 공기 혼합물의 연소를 유발한다. 대조적으로, 압축 점화 엔진은 탄화수소를 압축 공기 내로 주입함으로써 탄화수소의 연소를 유발한다. 포지티브 점화 엔진은 가솔린 연료, 메탄올 및/또는 에탄올을 포함한 합산소화합물과 블렌딩된 가솔린 연료, 액체 석유 가스 또는 압축 천연 가스에 의해 연료공급될 수 있다.

[0003] 3원 촉매 (TWC)는 전형적으로 하나 이상의 백금족 금속, 특히 백금, 팔라듐 및 로듐으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 함유한다.

[0004] TWC는 다음의 3개의 동시 반응을 촉매작용하도록 의도된다: (i) 일산화탄소의 이산화탄소로의 산화, (ii) 연소되지 않은 탄화수소의 이산화탄소 및 물로의 산화; 및 (iii) 질소 산화물의 질소 및 산소로의 환원. 이들 3개의 반응은, TWC가 화학량론치(stoichiometric point)에서 또는 그 주변에서 작동되는 엔진으로부터 배기 가스를 수용할 때 가장 효율적으로 발생한다. 당업계에 잘 공지된 바와 같이, 가솔린 연료가 포지티브 점화 (예를 들어, 스파크-점화된) 내연 엔진에서 연소될 때 배출되는 일산화탄소 (CO), 연소되지 않은 탄화수소 (HC) 및 질소 산화물 (NO<sub>x</sub>)의 양은, 연소 실린더에서 공기-대-연료 비에 의해 지배적으로 영향을 받는다. 화학량론적으로 균형을 이룬 조성을 갖는 배기 가스는 그 안에 산화 가스 (NO<sub>x</sub> 및 O<sub>2</sub>) 및 환원 가스 (HC 및 CO)의 농도가 실질적으로 비슷한 것이다. 이러한 화학량론적으로 균형을 이룬 배기 가스 조성물을 생산하는 공기-대-연료 비는 전형적으로 14.7:1로서 주어진다.

- [0005] 이론적으로, 화학량론적으로 균형을 이룬 배기 가스 조성물 내  $O_2$ ,  $NO_x$ , CO 및 HC의  $CO_2$ ,  $H_2O$  및  $N_2$  (및 잔사성  $O_2$ )로의 완전한 전환을 달성하는 것이 가능해야 하고 이는 TWC의 의무이다. 따라서 이상적으로, 엔진은 연소 혼합물의 공기-대-연료 비가 화학량론적으로 균형을 이룬 배기 가스 조성을 생성하도록 하는 방식으로 작동되어야 한다.
- [0006] 배기 가스의 산화 gas와 환원 gas 사이의 조성적 균형을 정의하는 방식은 배기 가스의 람다 ( $\lambda$ ) 값으로, 이는 하기 수학식 (1)에 따라 정의될 수 있다:
- [0007] 실제 엔진 공기-대-연료 비/화학량론적 엔진 공기-대-연료 비 (1)
- [0008] 상기 식에서, 1의 람다 값은 화학량론적으로 균형을 이룬 (또는 화학량론적인) 배기 가스 조성이고, >1의 람다 값은 과량의  $O_2$  및  $NO_x$ 를 나타내고 이 조성은 "린(lean)"으로서 설명되며, <1의 람다 값은 과량의 HC 및 CO를 나타내고 이 조성은 "리치(rich)"로서 설명된다. 공기-대-연료 비를 발생시키는 배기 가스 조성에 따라, 엔진이 작동하는 공기-대-연료 비를 "화학량론적", "린" 또는 "리치"로서 언급하는 것이 당업계에서 또한 통상적이다: 그러니까 화학량론적으로-작동하는 가솔린 엔진 또는 린-번(lean-burn) 가솔린 엔진.
- [0009] TWC를 사용하여  $NO_x$ 를  $N_2$ 로 환원하는 것은 배기 가스 조성이 화학량론적으로 린일 때 덜 효과적이라는 것을 인식해야 한다. 마찬가지로, TWC는 배기 가스 조성이 리치일 때 CO 및 HC를 덜 산화시킬 수 있다. 따라서, TWC 안으로 유동하는 배기 가스의 조성을 가능한 한 화학량론적 조성에 가까이 유지하는 것이 과제이다.
- [0010] 물론, 엔진이 정상 상태일 때 공기-대-연료 비가 확실히 화학량론적이 되는 것은 비교적 쉽다. 그러나, 엔진을 사용하여 차량을 나아가게 할 때, 필요한 연료의 양은 운전자에 의해 엔진에 가해지는 부하 요구에 따라 일시적으로 변화한다. 이는 3가지 전환을 위한 화학량론적 배기 가스가 발생되도록 공기-대-연료 비를 조절하는 것을 특히 어렵게 만든다. 실제로, 공기-대-연료 비는 엔진 컨트롤 유닛에 의해 조절되고, 상기 유닛은 배기 가스 산소 (EGO) (또는 람다) 센서로부터 배기 가스 조성에 대한 정보를 받는다: 소위 폐쇄 루프 피드백 시스템. 이러한 시스템의 특징은 공기-대-연료 비가 화학량론치 (또는 컨트롤 세트)보다 약간 리치한 것과 약간 린한 것 사이에서 왔다 갔다 한다는 것(또는 섭동)인데, 왜냐하면 공기-대-연료 비를 조정하는 것과 관련된 시차가 있기 때문이다. 이러한 섭동은 공기-대-연료 비와 반응 주파수 (Hz)의 진폭에 의해 특성화된다.
- [0011] 전형적인 TWC에서 활성 성분은 고표면적 산화물 상에 지지된, 로듐과 조합된 백금 및 팔라듐 중 하나 또는 모두, 또는 심지어 팔라듐만 (로듐 없이), 및 산소 저장 성분을 포함한다.
- [0012] 배기 가스 조성이 설정 포인트보다 약간 리치할 때, 소량의 산소가 미반응된 CO 및 HC를 소모할 필요가, 즉 반응을 더욱 화학량론적으로 만들 필요가 있다. 역으로, 배기 가스가 약간 린일 때, 과잉의 산소가 소모될 필요가 있다. 이는 섭동 동안 산소를 배출하거나 흡수하는 산소 저장 성분의 개발에 의해 달성되었다. 현대 TWC에서 가장 통상적으로 사용된 산소 저장 성분 (OSC)은 산화세륨 ( $CeO_2$ ) 또는 세륨을 함유하는 혼합된 산화물, 예를 들어 Ce/Zr 혼합된 산화물이다.
- [0013] 주위 PM은 대부분의 저자들에 의해 그 공기역학 직경(공기역학 직경은 측정된 입자와 동일한 공기에서의 퇴적 속도의  $1 \text{ g/cm}^3$  밀도 구의 직경으로서 정의된다)을 기준으로 다음 카테고리 나뉜다:
- [0014] (i) PM-10 -  $10 \mu\text{m}$  미만의 공기역학 직경의 입자
- [0015] (ii)  $2.5 \mu\text{m}$  미만의 직경의 미세 입자 (PM-2.5);
- [0016] (iii)  $0.1 \mu\text{m}$  (또는  $100 \text{ nm}$ ) 미만의 직경의 초미세 입자; 및
- [0017] (iv)  $50 \text{ nm}$  미만의 직경을 특징으로 하는 나노입자.
- [0018] 1990년대 중반 이후로, 내연 엔진으로부터 배기된 미립자들의 입자 크기 분포는 미세 및 초미세 입자의 건강에 미치는 가능한 악영향 때문에 점점 많은 관심을 받아 왔다. 주변 공기에서 PM-10 미립자의 농도는 USA에서 법에 의해 규제된다. 사람 치사율과  $2.5 \mu\text{m}$  미만의 미립자의 농도 사이에 강한 상관 관계를 나타낸 건강 연구의 결과로서 PM-2.5에 대한 새로운 추가적인 대기환경 기준이 1997년 USA에서 도입되었다.
- [0019] 이제 관심이 디젤 및 가솔린 엔진에 의해 발생하는 나노입자 쪽으로 이동하였는데, 왜냐하면 더 큰 크기의 미립자보다 더 깊게 사람 폐 안으로 침투하는 것으로 이해되기 때문이고, 이들은 결과적으로  $2.5$  내지  $10.0 \mu\text{m}$  범위의 미립자에 대한 연구의 결과로부터 추론될 때, 더 큰 입자보다 더욱 해로운 것으로 여겨진다.

- [0020] 디젤 미립자의 크기 분포는 입자 핵화 및 응집 메카니즘에 상응하는 잘-정립된 바이모드(bimodal) 특성을 갖고, 상기 상응하는 입자 유형은 핵 모드 및 축적 모드로 각각 칭하였다 (도 1 참조). 도 1로부터 알 수 있듯이, 핵 모드에서, 디젤 PM은 매우 작은 질량을 갖는 수많은 작은 입자들로 구성된다. 거의 모든 디젤 미립자들은 1  $\mu$ m 보다 상당히 작은 크기를 갖고, 즉 그들은 미세, 즉 1997 US 법 하에 속하는, 미세, 초미세 및 나노입자의 혼합물을 포함한다.
- [0021] 핵 모드 입자는 대부분 휘발성 응축물 (탄화수소, 황산, 질산 등)로 구성되고 고체 물질, 예를 들어 재 및 탄소를 거의 함유하지 않는 것으로 생각된다. 축적 모드 입자는 응축물 및 흡착된 물질 (무거운 탄화수소, 황 중, 질소 산화물 유도체 등)과 서로 혼합된 고체 (탄소, 금속성 재 등)를 포함하는 것으로 이해된다. 조질 모드 입자는 디젤 연소 과정에서 발생하는 것으로 생각되지 않으며, 미립자 물질의 퇴적 및 엔진 실린더, 배기 시스템, 또는 미립자 샘플링 시스템의 벽으로부터 후속적인 재유입(re-entrainment)과 같은 메카니즘을 통해 형성될 수 있다. 이러한 모드 사이의 관계를 도 1에 나타낸다.
- [0022] 핵화 입자의 조성은 엔진 작동 조건, 환경 조건 (특히 온도 및 습도), 회석 및 샘플링 시스템 조건에 따라 변화할 수 있다. 실험실 작업 및 이론은, 핵 모드 형성 및 성장의 대부분이 낮은 회석률 범위 안에서 발생한다는 것을 보여주었다. 이러한 범위에서, 무거운 탄화수소 및 황산과 같은, 휘발성 입자 전구체의 기체-입자 전환은 핵 모드의 동시 핵화 및 성장 및 축적 모드에서 기존 입자 상으로의 흡착을 초래한다. 실험실 시험 (참조: 예를 들어 SAE 980525 및 SAE 2001-01-0201)은 핵 모드 형성이 공기 회석 온도가 감소함에 따라 강하게 증가하지만 습도가 영향을 미치느냐에 대한 대답되는 증거가 있다는 것을 보여주었다.
- [0023] 일반적으로, 저온, 낮은 회석률, 높은 습도 및 긴 체류 시간은 나노입자 형성 및 성장을 선호한다. 연구들에 따르면, 나노입자들은 주로 무거운 탄화수소 및 황산과 같은 휘발성 물질로 이루어지고, 고체 분획의 증거는 매우 높은 하중에서만 있다.
- [0024] 대조적으로, 정상 상태 작동에서 가솔린 미립자의 엔진-아웃(engine-out) 크기 분포는 약 60-80 nm의 피크를 갖는 단일모드 분포를 나타낸다 (참조: 예를 들어, SAE 1999-01-3530에서 도 4). 디젤 크기 분포와 비교하여, 가솔린 PM은 압도적으로 초미세이고 무시할만한 축적 및 조질 모드를 갖는다.
- [0025] 디젤 미립자 필터에서 디젤 미립자의 미립자 수집은, 기체-전달된 미립자를 다공성 배리어를 사용하여 기체 상으로부터 분리하는 원리를 기본으로 한다. 디젤 필터는 딥-베드 필터(deep-bed filter) 및/또는 표면-유형 필터로서 한정될 수 있다. 딥-베드 필터에서, 필터 매체의 평균 기공 크기는 수집된 입자들의 평균 직경보다 크다. 입자들은 확산성 퇴적 (브라운 운동(Brownian motion)), 관성 퇴적 (충돌) 및 유동-라인 인터셉션 (브라운 운동 또는 관성)을 포함한, 깊이 여과 메카니즘의 조합을 통해 매질 상에 퇴적된다.
- [0026] 표면-유형 필터에서, 필터 매질의 기공 직경은 PM의 직경보다 작아서, PM이 체질에 의해 분리된다. 분리는, 수집된 디젤 PM 자체의 빌드-업에 의해 수행되고, 이러한 빌드-업은 통상 "여과 케이크"로 칭하고 방법은 "케이크 여과"로 칭한다.
- [0027] 세라믹 벽유동형 모노리스(ceramic wallflow monolith)와 같은 디젤 미립자 필터는 깊이 및 표면 여과의 조합을 통해 작용할 수 있는 것으로 이해된다: 여과 케이크는 깊이 여과 용량이 포화되고 미립자 층이 여과 표면을 덮기 시작할 때 더 높은 그을음 하중에서 발달한다. 깊이 여과는 케이크 여과보다 다소 더 낮은 여과 효율 및 더 낮은 압력 강하를 특징으로 한다.
- [0028] 기체 상으로부터 가솔린 PM을 분리하기 위한 당업계에 제안된 다른 기술은 와류 회수(vortex recovery)를 포함한다.
- [0029] 2014년 9월 1일부터 유럽에 배기 가스 규제(유로 6)는 디젤 및 가솔린 (포지티브 점화) 승용차 모두로부터 배출되는 입자 수의 통제를 요구한다. 가솔린 EU 경량 자동차의 경우, 허용가능한 한계치는 다음과 같다: 1000 mg/km 일산화탄소; 60mg/km 질소 산화물 ( $\text{NO}_x$ ); 100mg/km 총 탄화수소 (그 중  $\leq 68\text{mg/km}$ 는 비-메탄 탄화수소이다); 및 4.5mg/km 미립자 물질 ((PM) 직접 주입 엔진의 경우만). 유로 6 PM 기준은 수년에 걸쳐 단계적으로 도입될 것이고, 2014년부터 시작하는 기준은  $\text{km 당 } 6.0 \times 10^{12}$  (유로 6)으로 설정되고, 2017년부터 시작하는 설정된 기준은  $\text{km 당 } 6.0 \times 10^{11}$  (유로 6+)이다.
- [0030] US 연방 LEV III 기준은 2017년-2021년 동안 US FTP 사이클에 걸쳐 3mg/마일 질량 한계 (현재 10mg/마일)로 설정된 것으로 이해된다. 이어서 상기 한계는 2025년부터 1mg/마일까지 추가로 더 엄격하게 되며, 다만 이러한



더욱 낮은 기준의 실행이 2022년도까지 갈 수 있을 것이다.

[0031] 새로운 유로 6(유로 6 및 유로 6+) 배기 가스 기준은 가솔린 배기 가스 기준을 만족시키기 위한 수많은 어려운 디자인 문제를 제시한다. 특히, 모두 허용가능한 배압에서, 예를 들어 EU 드라이브 사이클 상에 최대 온-사이클 배압에 의해 측정했을 때, PM 가솔린(포지티브 점화) 배기 가스의 수를 감소시키는 동시에 비-PM 오염물질, 예컨대 질소의 산화물( $\text{NO}_x$ ), 일산화탄소( $\text{CO}$ ) 및 연소되지 않은 탄화수소(HC) 중 하나 이상에 대한 배기 가스 기준을 만족시키기 위한 필터, 또는 필터를 포함한 배기 시스템을 어떻게 디자인하는지.

[0032] 등가의 관통형(flowthrough) 촉매를 기준으로 유로 6 PM 수치 기준을 만족시키는 3원 촉매작용된 미립자 필터에 대한 입자 감소의 최소치는  $\geq 50\%$ 인 것으로 예상된다. 또한, 등가의 관통형 촉매를 기준으로 3원 촉매작용된 벽유동형 필터에 대한 어느 정도의 배압 증가가 불가피하지만, 경험상 대다수의 승용차에 있어서 MVEG-B 드라이브 사이클에 걸친 피크 배압 ("프레쉬(fresh)"로부터 세 번의 시험에 걸친 평균)은  $< 200$  mbar, 예컨대  $< 180$  mbar,  $< 150$  mbar 및 바람직하게는  $< 120$  mbar, 예를 들어  $< 100$  mbar까지로 제한되어야 한다.

[0033] 유로 6 배기 가스 기준을 만족시키기 위해 TWC를 필터와 결합하기 위한 수 많은 노력이 있어 왔다.

[0034] US 2009/0193796에는 가솔린 직접 주입 엔진의 하류에서 탄화수소, 일산화탄소, 질소 산화물 및 미립자를 포함하는 배기 가스의 처리를 위한 배기 가스 처리 시스템이 개시되어 있으며, 상기 배기 가스 처리 시스템은 백금 및 팔라듐으로 이루어진 백금족 금속을 포함하는 산화 촉매로 코팅된 미립자 트랩(trap) 대역을 선택적으로 포함한다.

[0035] US 2010/0275579에는 필터 부재 및 2층으로 구성된 촉매적 활성 코팅을 포함하는 촉매적 활성 미립자 필터가 개시되어 있다. 제1 층은 유입되는 배기 가스와 접촉하는 한편, 제2 층은 유출되는 배기 가스와 접촉한다. 모든 층은 산화알루미늄을 함유한다. 제1 층은 팔라듐을 함유하고, 제2 층은 로듐 이외에 산소를 저장하는 혼합된 세륨/지르코늄 산화물을 함유한다.

[0036] WO 2010/097634에는 포지티브 점화 엔진으로부터 배출된 배기 가스로부터 미립자 물질(PM)을 여과하기 위한 필터가 개시되어 있고, 이 필터는 유입구 표면 및 유출구 표면을 갖는 다공성 기재를 포함하며, 여기서 유입구 표면은 제1 평균 기공 크기의 기공을 함유하는 다공성 구조에 의해 유출구 표면으로부터 분리되고, 여기서 다공성 기재는 다수의 고체 입자를 포함하는 위시코트(washcoat)로 코팅되고, 여기서 위시코팅된 다공성 기재의 다공성 구조는 제2 평균 기공 크기의 기공을 함유하고, 여기서 제2 평균 기공 크기는 제1 평균 기공 크기 미만이다. 실시양태들에서, 위시코트는 촉매화되고 특정 실시양태에서 이 촉매는 TWC이다.

[0037] EP 1136115 A1에는 상류측 촉매 및 하류측 촉매를 포함하는 배기 가스를 정제하기 위한 3원 촉매가 개시되어 있다.

[0038] 이제 본 발명의 발명자들은 매우 놀랍게도, 상류와 하류 대역 사이에서 3원 촉매의 성분을 재배열함으로써, 3원 촉매 조성물로 균일하게 위시코팅된 필터 기체에 비하여, 중성의 전체 귀금속 함량에 대하여, 배압이 감소될 수 있고 탄화수소 전환이 향상될 수 있지만, 미립자 수 감소가 유지될 수 있다는 것을 발견하였다.

### 발명의 내용

[0039] 한 가지 측면에 따르면, 본 발명은, 포지티브 점화 내연 엔진으로부터 배출된 배기 가스로부터 미립자 물질을 여과하기 위한 촉매작용된 필터로서, 상기 필터는 다공성 기재를 포함하고, 상기 다공성 기재는 소정의 총 기체 길이를 갖고 유입구 표면 및 유출구 표면을 갖고, 여기서 상기 유입구 표면은 제1 평균 기공 크기의 기공을 함유하는 다공성 구조에 의해 상기 유출구 표면으로부터 분리되고, 여기서 상기 다공성 기재는 고표면적 산화물 상에 지지된 (i) 백금 및 로듐; (ii) 팔라듐 및 로듐; 및 (iii) 백금, 팔라듐 및 로듐으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 귀금속, 및 산소 저장 성분을 포함하는 3원 촉매 위시코트 조성물로 코팅되고, 여기서 위시코팅된 다공성 기재의 다공성 구조는 제2 평균 기공 크기의 기공을 함유하고, 여기서 제2 평균 기공 크기는 제1 평균 기공 크기 미만이고, 상기 3원 촉매 위시코트는 상기 총 기체 길이 미만의 제1 기체 길이의 유입구 표면을 포함하는 제1 대역과 상기 총 기체 길이 미만의 제2 기체 길이의 유출구 표면을 포함하는 제2 대역 사이에서 다공성 기체 상에서 촉방향으로 배열되고, 여기서 제1 대역에서의 기체 길이와 제2 대역에서의 기체 길이의 합은  $\geq 100\%$ 이고, 여기서

[0040] (i) 제1 대역에서의 위시코트 로딩(loading) > 제2 대역에서의 위시코트 로딩; 또는

[0041] (ii) 제1 대역에서의 총 귀금속 로딩 > 제2 대역에서의 총 귀금속 로딩; 또는

- [0042] (iii) 제1 대역에서의 위시코트 로딩 및 총 귀금속 로딩 > 제2 대역에서의 위시코트 로딩 및 총 귀금속 로딩인, 촉매작용된 필터를 제공한다.
- [0043] 상기 특징 (i) 및 (ii)의 정의에서 구체적으로 언급되지 않은 특징 (i) 및 (ii)에서의 위시코트 로딩 및 총 귀금속 로딩의 경우, 이러한 특징은 유입구와 유출구 표면 사이에 균일하게 적용된다. 따라서, 예를 들어 특징 (i)이 위시코트 로딩만을 한정하기 때문에, 총 귀금속 로딩은 제1 대역과 제2 대역 모두에서 실질적으로 동일하다 (균일하다). 유사하게는, 특징 (ii)에서, 총 귀금속 로딩이 한정된다. 따라서, 위시코트 로딩은 제1 대역과 제2 대역 사이에 균일하게 적용된다.
- [0044] 평균 기공 크기는 수은 다공도 측정법(porosimetry)에 의해 결정될 수 있다.
- [0045] 다공성 기재는 바람직하게는 모노리스 기재이고 금속, 예컨대 소결된 금속, 또는 세라믹, 예를 들어 탄화규소, 코디어라이트(cordierite), 질화알루미늄, 질화규소, 티타늄산알루미늄, 알루미늄, 멀라이트(mullite), 예를 들어, 침상 멀라이트 (참조: 예를 들어 WO 01/16050), 폴루사이트(pollucite), 썬멧(thermet), 예컨대  $Al_2O_3/Fe$ ,  $Al_2O_3/Ni$  또는  $B_4C/Fe$ , 또는 이들의 임의의 2개 이상의 세그먼트를 포함하는 복합체일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 필터는 다수의 유입구 채널 및 다수의 유출구 채널을 갖는 세라믹 다공성 필터 기재를 포함하는 벽유동형 필터이고, 여기서 각각의 유입구 채널 및 각각의 유출구 채널은 부분적으로 다공성 구조의 세라믹 벽에 의해 한정되고, 여기서 각각의 유입구 채널은 다공성 구조의 세라믹 벽에 의해 유출구 채널로부터 분리된다. 이러한 필터 배열은 또한 SAE 810114에 개시되어 있고, 추가의 상세한 사항은 이러한 문헌을 참고할 수 있다. 대안적으로, 필터는 발포체, 또는 소위 부분적 필터, 예컨대 EP 1057519 또는 WO 01/080978에 개시된 것일 수 있다.
- [0046] 본 발명의 특별한 특징은 제1 상류 대역에 사용된 위시코트 로딩이 이전에 평가된 가장 높은 위시코트 로딩, 예를 들어 WO 2010/097634의 실시예에서 개시된 것보다 더 높을 수 있다는 것이다. 특정 실시양태에서, 제1 대역에서의 위시코트 로딩은  $>1.60 \text{ g in}^{-3}$ 이고, 바람직한 실시양태에서 제1 대역에서의 위시코트 로딩은  $>2.4 \text{ g in}^{-3}$ 이다. 그러나, 바람직하게는, 제1 대역에서의 위시코트 로딩은  $\leq 3.0 \text{ g/in}^{-3}$ 이다.
- [0047] 본 발명의 제1 측면에 따른 특징 (i) 또는 (iii)에 따른 한 가지 바람직한 실시양태에서, 제2 대역의 위시코트 로딩은 0이다. 제1 대역에서 비교적 높은 귀금속 로딩 및/또는 제1 대역에서  $>1.6 \text{ g/in}^{-3}$ 의 비교적 높은 위시코트 로딩을 조합하여, 유리하게는 이러한 바람직한 실시양태는 우수한 3원 촉매 활성을 낮은 배압과 결합한다. 이러한 바람직한 실시양태에 따라, 제1 대역에서 TWC 위시코트 조성물은 고표면적 산화물, 예를 들어 감마 알루미늄 산에 지지된, 로듐과 조합된 백금 및 팔라듐 중 하나 또는 모두, 팔라듐 단독 (백금 또는 로듐 없음) 또는 로듐 단독 (백금 또는 팔라듐 없음), 및 예를 들어 세륨을 포함하는 혼합된 산화물을 포함하는 산소 저장 성분을 포함할 수 있다.
- [0048] 본 발명에 따른 촉매작용된 필터에서, 제1 대역에서의 기재 길이와 제2 대역에서의 기재 길이의 합은  $\geq 100\%$ 이고, 즉 축방향으로 겹이 없거나, 유입구 표면 상의 제1 대역과 유출구 표면 상의 제2 대역 사이의 축방향 오버랩이 존재한다.
- [0049] 유입구와 유출구 표면 코팅 사이의 축방향 오버랩의 길이는  $>10\%$ 일 수 있고, 예를 들어  $10\text{--}30\%$ 이고, 즉 제1 대역에서의 기재 길이와 제2 대역에서의 기재 길이의 합은  $>110\%$ , 예를 들어  $110\text{--}130\%$ 일 수 있다.
- [0050] 제1 대역에서의 기재 길이는 제2 대역의 것과 동일하거나 상이할 수 있다. 따라서, 제1 대역 길이가 제2 대역 길이와 동일한 경우, 다공성 기재는 유입구 표면과 유출구 표면 사이에서 1:1의 비로 코팅된다. 그러나, 한 가지 실시양태에서, 제1 대역에서의 기재 길이 < 제2 대역에서의 기재 길이이다.
- [0051] 실시양태들에서, 제1 대역에서의 기재 길이 < 제2 대역에서의 기재 길이, 예를 들어  $<45\%$ 이다. 바람직한 실시양태에서, 제1 대역에서의 기재 대역 길이는 총 기재 길이의  $<40\%$ , 예를 들어  $<35\%$ 이다.
- [0052] 특징 (ii) 또는 (iii)의 촉매작용된 필터에서, 제1 대역에서의 총 귀금속 로딩 > 제2 대역에서의 총 귀금속 로딩에서 총 귀금속 로딩이다. 특히 바람직한 실시양태에서, 제1 대역에서의 총 귀금속 로딩은  $>50 \text{ gft}^{-3}$ 이지만, 바람직하게는  $60\text{--}250 \text{ gft}^{-3}$ 이고, 전형적으로  $70\text{--}150 \text{ gft}^{-3}$ 이다. 제2 대역에서 총 귀금속 로딩은 예를 들어  $<50 \text{ gft}^{-3}$ , 예를 들어  $<30 \text{ gft}^{-3}$ , 예컨대  $<20 \text{ gft}^{-3}$ 일 수 있다.

- [0053] 바람직한 실시양태에서, 제1 및 제2 대역은 표면 위시코트를 포함하고, 여기서 위시코트 층은 실질적으로 다공성 구조의 표면 기공을 덮고 위시코팅된 다공성 기재의 기공은 부분적으로 위시코트 중 입자들 사이의 공간 (입자간 기공)에 의해 형성된다. 표면 코팅된 다공성 필터 기재를 만드는 방법은 중합체, 예를 들어 폴리 비닐 알콜 (PVA)을 다공성 구조 내에 도입하는 단계, 위시코트를 상기 중합체를 포함하는 다공성 필터 기재에 도포하는 단계, 및 건조하고, 이어서 상기 코팅된 기재를 하소하여 중합체를 소진하는 단계를 포함한다. 제1 실시양태의 도식적 묘사를 도 2에 나타낸다.
- [0054] 다공성 필터 기재의 코팅 방법이 당업자에게 공지되어 있고, 비제한적으로 WO 99/47260에 개시된 방법, 즉 (a) 지지체의 상부 위에 격납 수단을 위치시키는 단계, (b) 소정의 양의 액체 성분을 상기 격납 수단에 투입하는 단계를, (a) 다음에 (b)이거나 또는 (b) 다음에 (a)인 순서로, 및 (c) 압력 또는 진공을 적용하고, 상기 액체 성분을 지지체의 적어도 일부 내로 끌어 당겨, 상기 양의 실질적으로 모두를 지지체 안에 보유하는 단계를 포함하는, 모노리스 지지체를 코팅하는 방법을 포함한다. 이러한 방법 단계는 선택적인 연소/하소로 제1 코팅을 건조한 후 상기 모노리스 지지체의 또 다른 단부로부터 반복될 수 있다.
- [0055] 대안적으로, WO 2011/080525에 개시된 방법, 즉 다음 단계: (i) 벌집형 모노리스 기재를 실질적으로 수직으로 유지하는 단계; (ii) 기재의 더욱 낮은 단부에서 채널의 개방 단부를 통해 기재 안으로 소정의 체적의 액체를 도입하는 단계; (iii) 상기 도입된 액체를 기재 안에 밀봉 보유하는 단계; (iv) 상기 보유된 액체를 함유하는 기재를 뒤집는 단계; 및 (v) 기재의 뒤집힌 더 낮은 단부에서 기재의 채널의 개방 단부에 진공을 적용하여 상기 액체를 기재의 채널을 따라 끌어당기는 단계를 포함하는 방법이 사용될 수 있다.
- [0056] 이러한 바람직한 실시양태에서, 다공성 위시코트의 평균 입자간 기공 크기는 5.0nm 내지 5.0 $\mu$ m, 예컨대 0.1-1.0  $\mu$ m이다.
- [0057] 위에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 제1 측면에 사용하기 위한 TWC 조성물은 일반적으로 고표면적 산화물, 예를 들어 감마 알루미늄 산화물 상에 지지된 로듐과 조함된 백금 및 팔라듐 중 하나 또는 모두, 및 예를 들어 세륨을 포함한 혼합된 산화물을 포함하는 산소 저장 성분을 포함한다. 실시양태들에서, 고체 위시코트 입자들의 평균 크기 (D50)는 1 내지 40 $\mu$ m의 범위이다. 실제로, 산소 저장 성분은 고표면적 산화물과 상이한 입자크기를 가질 수 있다. 따라서, OSC는 1-10 $\mu$ m, 예컨대 4 내지 6  $\mu$ m의 D50를 가질 수 있고; 고표면적 산화물은 1-10 $\mu$ m, 예컨대 4 내지 6  $\mu$ m의 D50를 가질 수 있다.
- [0058] 추가의 실시양태에서, 고체 위시코트 입자들의 D90는 0.1 내지 20 $\mu$ m의 범위 내에 있다. 역시, OSC의 D90는 고표면적 산화물의 것과 상이할 수 있다. 따라서, OSC의 D90는 <18 $\mu$ m일 수 있고 고표면적 산화물의 D90는 <20 $\mu$ m일 수 있다.
- [0059] D50 및 D90 측정치는 말번 마스터사이즈(Malvern Mastersizer) 2000을 사용하는 레이저 회절 입자 크기 분석 (Laser Diffraction Particle Size Analysis)에 의해 획득되었고, 이는 체적-기준 기술 (즉, D50 및 D90는 또한 Dv50 및 Dv90(또는 D(v,0.50) 및 D(v,0.90))로도 언급된다)로서, 수학적 미이(Mie) 이론 모델을 적용하여 입자 크기 분포를 결정한다. 회석된 위시코트 샘플을 계면활성제 없이 35 와트에서 30초 동안 증류수 내에서 초음파 처리에 의해 제조하였다.
- [0060] 바람직하게는, 다공성 기재는 모노리스 기재이다. 특히 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 사용하기 위한 다공성 기재는 예를 들어 코디에라이트, 탄화규소 또는 위에 설명한 다른 물질 중 임의의 것으로부터 제조된 세라믹 벽유동형 필터이다. 그러나, 관통형 모노리스 이외의 기재 모노리스가, 필요에 따라 예를 들어 부분적 필터 (참조: 예를 들어 WO 01/080978 또는 EP 1057519), 금속 발포체 기재 등으로서 사용될 수 있다.
- [0061] 실제 사용 중인 디젤 벽유동형 필터의 셀 밀도는, 디젤 벽유동형 필터의 셀 밀도가 일반적으로 제곱 인치 당 300 셀(cpsi) 이하, 예를 들어 100 또는 200 cpsi이어서, 비교적 더 큰 디젤 PM 성분이, 디젤 미립자 필터의 고체 전방 영역 상에 충격을 가하지 않고 필터의 유입구 채널로 들어가서 그 개방 채널들에 케이킹 및 파울링 접근(caking and fouling access)을 할 수 있는 반면, 본 발명에 사용하기 위한 벽유동형 필터는 최대 300 cpsi 또는 그 이상, 예컨대 350 cpsi, 400 cpsi, 600 cpsi, 900 cpsi 또는 심지어 1200 cpsi일 수 있다는 점에서, 본 발명에서 사용하기 위한 벽유동형 필터와 상이할 수 있다.
- [0062] 더 높은 셀 밀도를 사용하는 장점은, 상기 필터가 디젤 미립자 필터보다 감소된 단면적을, 예를 들어 직경을 가질 수 있다는 것이고, 이는 차량에 배기 시스템을 위치시키기 위한 디자인 옵션을 증가시키는 유용한 실용적인 장점이다.



- [0063] 본 발명에 사용하기 위한 필터의 이점은 코팅되지 않은 다공성 기재의 공극률과 실질적으로 무관한 것으로 이해될 것이다. 공극률은 다공성 기재에서 빈 공간의 백분율의 측정치이고 배기 시스템에서 배압과 관련된다: 일반적으로, 공극률이 낮을수록, 배압은 더 높다. 그러나, 본 발명에 사용하기 위한 필터의 공극률은 전형적으로 >40% 또는 >50%이고 45-75%, 예컨대 50-65% 또는 55-60%의 공극률이 유리하게 사용될 수 있다. 위시코팅된 다공성 기재의 평균 기공 크기는 여과를 위해 중요하다. 따라서, 비교적 높은 공극률의 다공성 기재를 갖는 것이 가능한데, 이는 평균 기공 크기가 또한 비교적 크기 때문에 열등한 필터이다.
- [0064] 실시양태들에서, 제1 평균 기공 크기, 예를 들어 다공성 필터 기재의 다공성 구조의 표면 기공의 제1 평균 기공 크기는 8 내지 45 $\mu$ m, 예를 들어 8 내지 25 $\mu$ m, 10 내지 20 $\mu$ m 또는 10 내지 15 $\mu$ m이다. 특정 실시양태에서, 제1 평균 기공 크기는 >18 $\mu$ m, 예컨대 15 내지 45 $\mu$ m, 20 내지 45 $\mu$ m, 예를 들어 20 내지 30 $\mu$ m, 또는 25 내지 45 $\mu$ m이다.
- [0065] 제2 측면에 따르면, 본 발명은 본 발명의 제1 측면에 따른 촉매작용된 필터를 포함하는 포지티브 점화 내연 엔진을 위한 배기 시스템을 제공하며, 여기서 제1 대역은 제2 대역의 상류에 배치된다.
- [0066] 바람직한 실시양태에서, 배기 시스템은 촉매작용된 필터의 상류에 배치된 3원 촉매 조성물을 포함하는 관통형 모노리스 기재를 포함한다.
- [0067] 제3 측면에 따르면, 본 발명은 본 발명의 제2 측면에 따른 배기 시스템을 포함하는 포지티브 점화 엔진을 제공한다.
- [0068] 본 발명의 이러한 측면에 사용하기 위한, 포지티브 점화 내연 엔진, 예컨대 스파크 점화 내연 엔진은 가솔린 연료, 메탄올 및/또는 에탄올을 포함한 함산소화합물과 블렌딩된 가솔린 연료, 액체 석유 가스 또는 압축 천연 가스에 의해 연료공급될 수 있다.
- [0069] 본 발명에 따른 필터는 물론 구체적인 요건에 따라, 다른 배기 시스템 후처리 구성요소와 조합하여 사용되어 완전 배기 시스템 후처리 장치를, 예를 들어 필터의 상류의 저열 질량 TWC 및/또는 하류의 촉매 부재, 예를 들어 NO<sub>x</sub> 트랩 또는 SCR 촉매를 제공할 수 있다. 따라서, 비교적 저온의 온-드라이브 사이클 배기 가스 온도를 생성하는 차량 포지티브 점화 응용에서, 본 발명에 따른 필터의 상류에 배치된 저열 질량 TWC를 사용하는 것이 고려된다. 차량 린-번(lean-burn) 포지티브 점화 응용에 있어서, NO<sub>x</sub> 트랩의 상류 또는 하류에 본 발명에 따른 필터를 사용하는 것이 고려된다. 차량용 화학량론적으로 작동하는 포지티브 점화 엔진에서, 본 발명에 따른 필터는 자립형 촉매 배기 시스템 후처리 구성요소로서 사용될 수 있는 것으로 생각된다. 즉, 특정 응용에서, 본 발명에 따른 필터는 엔진과 인접해 있고 그 사이에 개재하는 촉매 없이 엔진과 직접 유체 연통하고/거나, 배기 가스 후처리 시스템으로부터 대기로의 출구는 본 발명에 따른 필터에 인접해 있고 그들 사이에 개재하는 촉매 없이 본 발명에 따른 필터와 직접 유체 연통한다.
- [0070] TWC의 부가적인 요건은 그의 유용한 수명, 소위 "온-보드 진단(on-board diagnostics)" 또는 OBD를 위한 진단 기능을 제공할 필요성이다. OBD에서 문제점은 TWC에서 불충분한 산소 저장 용량이 존재하는 곳에서 발생하는데, TWC를 위한 OBD 방법이 남아 있는 촉매 기능을 진단하기 위해 남아 있는 산소 저장 용량을 사용하기 때문이다. 그러나, 불충분한 위시코트가 US 2009/0193796 및 WO 2009/043390에 개시된 구체적인 실시예에서와 같이 필터 상에 적재되면, OBD 목적을 위한 정확한 OSC "델타"를 제공하기 위한 충분한 OSC가 존재하지 않을 수 있다. 본 발명이 현재 최신 TWC에 접근하는 위시코트 로딩을 가능하게 하기 때문에, 본 발명에 사용하기 위한 필터는 현재 OBD 방법에서 유리하게 사용될 수 있다.
- [0071] 제4 측면에 따르면, 본 발명은 배기 가스를 본 발명의 제1 측면에 따른 촉매작용된 필터와 접촉하는 단계를 포함하는, 포지티브 점화 내연 엔진의 배기 가스 중 일산화탄소, 탄화수소, 질소의 산화물 및 미립자 물질을 동시에 전환시키는 방법을 제공한다.
- [0072] 본 발명이 더욱 잘 이해될 수 있도록, 첨부된 도면을 참고한다.

### 도면의 간단한 설명

- [0073] 도 1은 디젤 엔진의 배기 가스에서 PM의 크기 분포를 나타내는 그래프이다. 비교를 위해, 가솔린 크기 분포는 SAE 1999-01-3530의 도 4에서 나타나 있다.
- 도 2는 본 발명에 따른 위시코팅된 다공성 필터 기재의 실시양태의 개략도이다.

도 3은 본 발명에 따른 배기 시스템의 실시양태의 개략도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0074] 도 2는 표면 기공 (12)을 포함하는 다공성 필터 기재 (10)을 통한 단면을 나타낸다. 도 2는 그 입자들 사이에 공간(입자간 기공)이 기공을 한정하는 고체 위시코트 입자들로 구성된 다공성 표면 위시코트 층 (14)을 특징으로 하는 실시양태를 나타낸다. 위시코트 층 (14)은 실질적으로 다공성 구조의 기공 (12)을 덮고 입자간 기공 (16)의 평균 기공 크기는 다공성 필터 기재 (10)의 평균 기공 크기 (12) 미만이라는 것을 알 수 있다.
- [0075] 도 3은 차량 포지티브 점화 엔진 (13) 및 그를 위한 배기 시스템 (15)을 포함하는 본 발명에 따른 장치 (11)를 나타낸다. 배기 시스템 (15)은 촉매적 후처리 구성요소들을 연결하는 도관 (17), 즉 엔진의 배기 매니폴드에 가깝게 배치된(소위 클로즈 커플드 포지션(close coupled position)) 불활성 코디어라이트 관통형 기재 (18) 상으로 코팅된 Pd-Rh-계 TWC를 포함한다. 클로즈-커플드 촉매 (18)의 하류에는 이번에는 소정의 총 길이를 갖고 벽유동형 필터의 상류 또는 유입구 단부로부터 측정된 총 길이의 삼분의 일의 길이까지 코팅된 유입구 채널을 포함하며  $85 \text{ gft}^{-3}$ 의 비교적 높은 귀금속 로딩 (80Pd:5Rh)을 포함하는  $2.8 \text{ gin}^{-3}$ 의 위시코트 로딩으로 코디어라이트 벽유동형 필터 (20) 상으로 코팅된 대역화된 Pd-Rh-계 TWC가 있고, 그 코팅은 제1 대역 (22)을 한정한다. 유출구 채널은 벽유동형 필터의 하류 또는 유출구 단부로부터 측정된 벽유동형 필터의 총 길이의 3분의 2 상에 코팅된 Pd-Rh-계 TWC로  $18 \text{ gft}^{-3}$ 의 비교적 낮은 귀금속 로딩 (16Pd:2Rh)을 포함하는  $1.0 \text{ gin}^{-3}$ 의 위시코트 로딩으로 코팅되고, 그 코팅은 제2 대역 (24)을 한정한다.
- [0076] 본 발명이 더욱 완전히 이해될 수 있도록, 다음 실시예를 단지 예시로서 제공한다. 실시예에서 인용된 위시코트 로딩은 WO 2011/080525에 개시된 방법을 사용하여 수득하였다.
- [0077] 실시예 1
- [0078] 크기  $4.66 \times 5.5$  인치, 제곱 인치 당 300 개의 셀,  $12 \times 10^{-3}$  인치의 벽 두께 및  $20 \mu\text{m}$ 의 평균 기공 크기 및 65%의 공극률의 두 개의 코디어라이트 벽유동형 필터를 각각 서로 상이한 구성으로 TWC 조성물로 코팅하였다. 각각의 경우, TWC 조성물을  $d_{90} < 17 \mu\text{m}$ 까지 분쇄하여 상기 코팅이 적용될 때 우선적으로 벽유동형 필터 벽의 표면에 ("벽에") 더 많이 위치할 것으로 예상되었다.
- [0079] 제1 필터 (표 1에서 "균일한" 위시코트 로딩을 갖는 것으로 언급됨)를, 상기 필터의 유입구 측을 위해 의도된 채널에서,  $85 \text{ g/ft}^3$ 의 귀금속 로딩 (80Pd:5Rh)을 포함하는 위시코트로  $2.4 \text{ g/in}^3$ 의 위시코트 로딩으로, 개방 채널 단부로부터 측정된 필터 기재의 총 길이의 목적하는 33.3%만큼 연장되는 TWC 위시코트 대역으로 코팅하였다. 유출구 채널을,  $18 \text{ g/ft}^3$ 의 귀금속 로딩 (16Pd:2Rh)을 포함하는 위시코트로  $2.4 \text{ g/in}^3$ 의 위시코트 로딩으로, 개방 채널 단부로부터 측정된 필터 기재의 총 길이의 66.6%의 길이까지 코팅하였다. X-선 영상을 사용하여 유입구 채널 대역과 유출구 채널 대역 사이에 종방향 평면에서 중첩부가 발생된 것을 확인하였다. 따라서, 위시코트 로딩은 제1 대역과 제2 대역 사이에서 균일하지만, 제1 대역에서 백금족 금속 로딩 > 제2 대역이었다. 즉, 제1 필터는 제1항, 특징 (ii)에 따랐다.
- [0080] 제2 필터 (표 1에서 "대역화된" 위시코트 로딩을 갖는 것으로 언급됨)를 유입구 채널에서,  $85 \text{ g/ft}^3$ 의 귀금속 로딩 (80Pd:5Rh)을 포함하는 위시코트로  $2.8 \text{ g/in}^3$ 의 위시코트 로딩으로, 개방 채널 단부로부터 측정된 필터 기재의 총 길이의 목적하는 33.33%만큼 연장되는 TWC 위시코트 대역으로 코팅하였다. 유출구 채널을 개방 채널 단부로부터 측정된 필터 기재의 총 길이의 66.66%의 길이까지  $18 \text{ g/ft}^3$ 의 귀금속 로딩 (16Pd:2Rh)을 포함하는 위시코트로  $1.0 \text{ g/in}^3$ 의 위시코트 로딩으로 코팅하였다. X-선 영상을 사용하여 유입구 채널 대역과 유출구 채널 대역 사이에서 종방향 평면에서 중첩부가 발생된 것을 확인하였다. 따라서, 제1 대역에서의 위시코트 로딩 및 백금족 금속 로딩 > 제2 대역에서의 위시코트 로딩 및 백금족 금속 로딩이었다. 즉, 제2 필터는 청구항 1, 특징 (iii)에 따랐다.
- [0081] 제1 및 제2 필터의 총 귀금속 함량은 동일하였다.
- [0082] 각각의 필터는 4시간 동안  $1100^\circ\text{C}$ 에서 열수에 의해 오븐-에이징하였고 2.0L 직접 주입 가솔린 엔진을 갖는 유로 5 승용차 상에 클로즈-커플드 포지션으로 설치되었다. 각각의 필터를 세 개의 MVEG-B 드라이브 사이클의 최소 값에 대해 평가하였고, 참고 촉매를 기준으로 입자 수 배출의 감소를 측정하였다. 참고 촉매는 제1 및 제2 필

터와 동일한 크기를 갖는 코디어라이트 관통형 기재 모노리스 제품 인치 당 600개 셀 상으로  $3\text{gin}^{-3}$ 의 위시코트 로딩 및  $33\text{gft}^{-3}$ 의 귀금속 로딩(30Pd:3Rh)으로 균일하게 코팅된 TWC이었다. 배압 차이를 필터(또는 참고 촉매)의 상류 및 하류에 장착된 센서들 사이에서 측정하였다.

[0083] 유럽에서, 2000년 (유로 3 배기 가스 기준) 이후로 배기 가스는 신유럽 주행 사이클(New European Driving Cycle (NEDC))에 대해 시험된다. 이는 배기 가스 샘플링을 시작하기 전에 40 초 워밍-업 기간을 갖지 않고 이전의 ECE 15 주행 사이클과 하나의 시외 주행 사이클(Extra Urban Driving Cycle (EUDC))을 4번 반복하는 것으로 이루어진다. 이러한 변형된 냉각 시동 시험은 또한 "MVEG-B" 드라이브 사이클로 칭한다. 모든 배기 가스는 g/km로 표현한다.

[0084] 유로 5/6 이행 입법은 기존 방법 및 새로운 방법을 사용하는 결과에서 차이를 설명하기 위해 PM 질량 배출 한계를 조정하는 UN/ECE 미립자 측정 프로그램(PMP)에 의해 개발된 새로운 PM 질량 배출 측정 방법을 도입한다. 유로 5/6 입법은 또한 질량-기준 한계에 덧붙여 입자 수 배출 한계(PMP 방법)를 도입한다.

[0085] 시험 결과를 표 1에 나타내고, 그로부터 대역화된 구성으로 위시코팅된 필터가 균일하게 위시코팅된 필터에 비해, 향상된 배압을 나타내고 (보통 더 낮지만) 우수한 수준의 입자 수 감소를 갖는다는 것을 알 수 있다. 더 낮은 입자 수 감소에서 적당한 감소에도 불구하고, 제2 필터는 여전히 전체 유로 6+(2017) 기준 한계를 만족시킬 것이다.

### 표 1

입자수 감소 및 배압(BP)에 미치는 위시코트 대역 설정의 영향

샘플 필터 성질	위시코트 유형	관통형 참고물에 대한 PN 감소율%	MVEG-B 드라이브 사이클의 70 kph 크루즈 상 평균 BP(mbar)	임의의 하나의 MVEG-B 드라이브 사이클 동안 피크 BP(mbar)
20 $\mu\text{m}$ , 65%	균일함	85	17.6	82.1
20 $\mu\text{m}$ , 65%	대역화된	81	12.2	59.5

[0086]

[0087] 실시예 2

[0088] 크기 4.66 x 4.5 인치, 제품 인치 당 300 개의 셀,  $12 \times 10^{-3}$  인치의 벽 두께, 20  $\mu\text{m}$ 의 평균 기공 크기 및 65%의 공극률의 2개의 코디어라이트 벽유동형 필터를 서로 상이한 구성으로 TWC 조성물로 각각 코팅하였다. 각각의 경우, TWC 조성물을 d90 <17  $\mu\text{m}$ 까지 분쇄하여 코팅이 도포될 때 벽유동형 필터 벽의 표면에 ("벽에") 우선적으로 더 많이 위치될 것으로 예상되었다.

[0089] 제3 필터 (표 2에서 "균일한" 백금족 금속 로딩을 갖는 것으로 언급됨 (비교실시예))를 필터의 유입구 측 및 필터의 유출구 측을 위해 의도된 채널에서, 60  $\text{gft}^{-3}$ 의 귀금속 로딩 (57Pd:3Rh)을 포함하는 위시코트로 2.4  $\text{g/in}^3$ 의 위시코트 로딩으로, 개방 채널 단부로부터 측정된 필터 기재의 총 길이의 목적하는 50%만큼 연장하는 TWC 위시코트 대역으로 코팅하였다.

[0090] 제4 필터 (표 2에서 "대역화된" PGM 로딩을 갖는 것으로 언급됨)를 필터의 유입구 측면을 위해 의도된 채널에서, 100  $\text{g/ft}^{-3}$ 의 귀금속 로딩 (97Pd:3Rh)을 포함하는 위시코트로 2.4  $\text{g/in}^3$ 의 위시코트 로딩으로, 개방 채널 단부로부터 측정된 필터 기재의 총 길이의 목적하는 50%만큼 연장하는 TWC 위시코트 대역으로 코팅하였다; 그리고 유출구 채널을 20  $\text{g/ft}^{-3}$ 의 귀금속(17Pd:3Rh)을 포함하는 위시코트로, 또한 2.4  $\text{g/in}^3$ 의 위시코트 로딩으로, 개방 채널 단부로부터 측정된 필터 기재의 총 길이의 목적하는 50%만큼 연장하는 TWC 위시코트 대역으로 코팅하였다. 즉, 제4 필터는 청구항 1, 특징 (ii)에 따랐다.

[0091] 제3 및 제4 필터의 총 귀금속 함량은 동일하였다.

[0092] 각각의 필터를 4시간 동안 1100°C에서 열수에 의해 오븐-에이징하였고 1.4L 직접 주입 가솔린 엔진을 갖는 유로

5 승용차 상에 클로즈-커플드 포지션으로 설치하였다. 각각의 필터를 세 개의 MVEG-B 드라이브 사이클의 최소 값에 대해 평가하였고, 참고 촉매를 기준으로 입자 수 배출의 감소를 측정하였다. 피크 배압(BP)을 또한 실시 예 1에서 설명한 바와 동일한 방식으로 평가하였다.

[0093]

탄화수소 라이트-오프(light-off) 온도 (촉매가 50% 효율 이상으로 공급 가스 중 탄화수소의 전환을 촉매하는 온도)를 실험실용 시험 셀에 장착된 별도의 엔진 상에서 평가하였다. 이러한 엔진은 2.0 리터 터보 충전된 직접 주입 가솔린 엔진이었다. 배기 가스 온도는 조심스럽게 조절하였고 온도 열 싱크와 증가하는 트로틀 포지션(throttle position)의 조합의 사용을 통해 소정의 기간에 걸쳐 250- 450℃ 증가하였고, 그 시간 동안 촉매의 전환 효율을 측정하고 보고하였다.

[0094]

필터 기재에서 귀금속을 코팅하는 대역의 결과를 표 2에 나타내고, 그로부터 -두 개의 필터 사이에 동일한 위시코트 로딩으로 예상할 수 있듯이- 관통형 참고 촉매에 대한 입자 수 감소율% (제3 및 제4 필터와 동일한 크기를 갖는 코디에라이트 모노리스 기재의 제곱 인치 당 600개 셀 상의 3 gin<sup>-3</sup>의 균일한 위시코트 로딩에서 균일한 60gft<sup>-3</sup>의 귀금속 함량 (57Pd:3Rh))이 동일하다는 것을 알 수 있다. 그러나, 탄화수소 라이트-오프는 대역화된 구성에 비해 균일한 PGM 구성이 더 높았다. 이는 유입구 측 상의 PGM의 더욱 높은 농도에 기인할 수 있다.

표 2

라이트-오프 온도에 미치는 PGM 대역 설정의 영향

샘플 필터 성질	PGM 대역 설정	탄화수소 라이트-오프 온도(℃)	관통형 참고물에 대한 PN 감소율%	임의의 하나의 MVEG-B 드라이브 사이클 동안 피크 BP(mbar)
20 μm, 65%	균일함	391	73	37.5
20 μm, 65%	대역화된	379	73	35.8

[0095]

### 실시예 3

[0096]

[0097]

크기 4.66 x 5.5 인치, 제곱 인치 당 300개의 셀, 12 x 10<sup>-3</sup> 인치의 벽 두께 및 20 μm의 평균 기공 크기 및 65%의 공극률의 두 개의 코디에라이트 벽유동형 필터를 각각 서로 상이한 구성으로 TWC 조성물로 코팅하였다. 제1 참고 필터는 유입구 단부로부터 총 필터 길이의 50%의 길이까지 그리고 유출구 단부로부터 총 필터 길이의 50%의 길이까지 동일한 3원 촉매 위시코트로 40g/ft<sup>3</sup>의 총 백금족 금속으로 총 1.6 g/in<sup>3</sup>의 위시코트 로딩까지 균일하게 코팅된 대역이었다. 본 발명에 따른 제2 필터는 유입구 단부로부터 필터의 총 길이의 50%의 길이까지 참고 실시예에서 사용된 것과 동일한 3원 촉매 위시코트로 코팅된 대역이었다. 유출구 단부 대역은 어떠한 위시코트도 없는 상태로 남아 있었다. 제1 유입구 대역에서 총 백금족 금속 로딩은 2.4 g/in<sup>-3</sup>의 위시코트 로딩으로 80 g/ft<sup>-3</sup>이었고, 즉 백금족 금속 로딩은 참고 실시예와 본 발명에 따른 필터 사이에서 동일하였다.

[0098]

코팅된 필터를 각각 950℃에서 5 시간 동안 10% 물/공기로 열수에 의해 오븐 에이징하였다. 각각의 부분의 저온 유동 배압을, 실온 및 압력에서 공기를 끌어당기는 슈퍼플로우(SuperFlow)<sup>®</sup> 배압 실험실용 시험 장치를 사용하여 실온에서 측정하였다. 결과를 다음 표에 설명하고, 그로부터 시험될 유속의 범위에 대해, 참고 실시예에 의해 발생된 배압이 동일한 귀금속 로딩에 대해 본 발명에 따른 필터의 경우보다 상당히 더 높다는 결과를 알 수 있다.

표 3

본 발명에 따른 필터와 참고 실시예를 비교하는, 저온 유동 배압 (mBar) 대 유속 ( $\text{m}^3/\text{h}$ ) 데이터를 나타냄

유속 ( $\text{m}^3/\text{h}$ )	배압 (mBar)		실시예와 참고물 사이의 mBar 차이 %
	유입구 대역 코팅된 필터	참고 필터	
200	11.7	15.3	-23.5
300	20.7	25.2	-17.9
400	31.7	36.5	-13.2
500	44.8	49.3	-9.1
600	60.0	63.6	-5.7

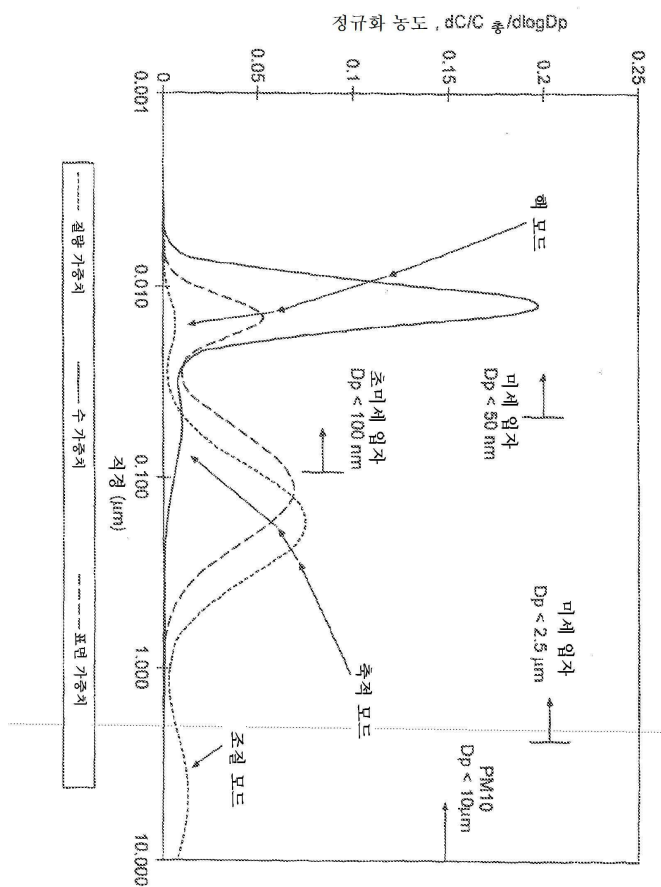
[0099]

[0100]

의심의 여지를 피하기 위해, 본원에 인용된 모든 선행 기술 문헌의 전체 내용은 본원에서 참고로서 포함된다.

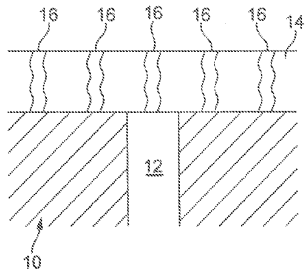
도면

도면1





도면2



도면3

