(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0004627
(43) 공개일자 2025년01월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
F01N 3/035 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01) *B01J 23/34* (2006.01)
B01J 35/56 (2024.01) *B01J 35/61* (2024.01)
B01J 37/02 (2006.01) *F01N 3/022* (2006.01)
F01N 3/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
F01N 3/035 (2013.01)
B01D 53/945 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7030734
(22) 출원일자(국제) 2023년03월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년09월12일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2023/081336
(87) 국제공개번호 WO 2023/174267
국제공개일자 2023년09월21일
(30) 우선권주장
PCT/CN2022/080960 2022년03월15일 중국(CN)

(71) 출원인
바스프 코포레이션
미국 뉴저지주 07932 플로르햄 파크 파크 애비뉴 100
(72) 발명자
시아니, 아틸리오
독일 하노버 30173, 셀리그만날레 1
첸, 춘위
중국 201206 상하이, 푸동 뉴 에리아 진차오 엑스포트 프로세싱 존
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

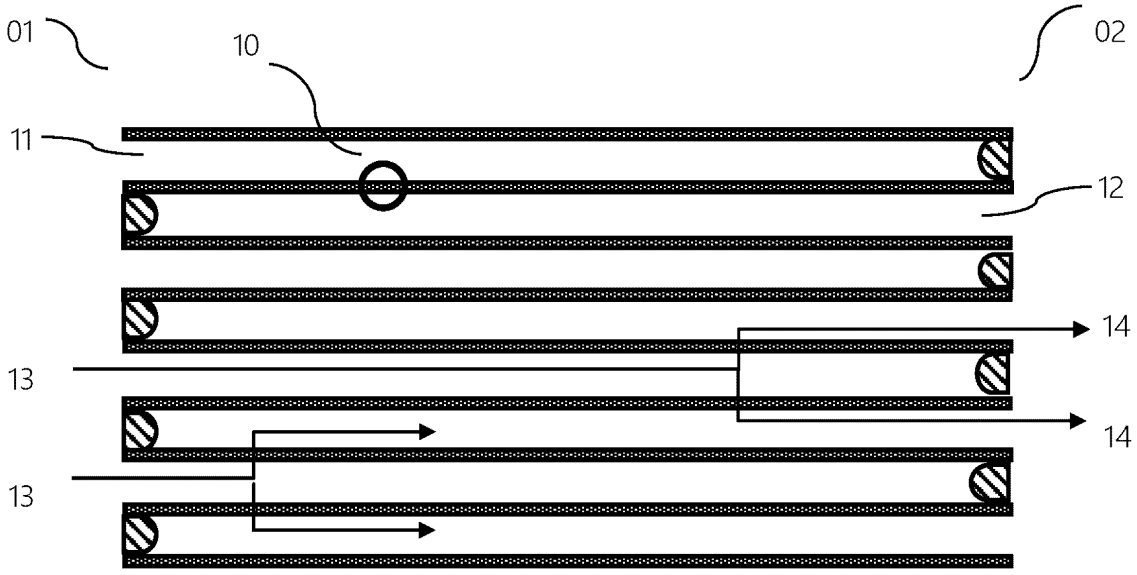
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **가솔린 미립자 필터**

(57) 요 약

미립자 필터로서, 상기 필터는 기재로서, 유입구 단부(01)로부터 배출구 단부(02)까지 연장되는 복수의 평행한 채널을 형성하도록 길이방향으로 연장되는 복수의 다공성 벽(10)을 포함하고, 다수의 채널은 유입구 단부(01)에서 개방되고 배출구 단부(02)에서 폐쇄되는 유입구 채널(11)이고, 다수의 채널은 유입구 단부(01)에서 폐쇄되고 배출구 단부(02)에서 개방되는 배출구 채널(12)인, 기재; 및 기재의 유입구 채널(11) 및/또는 배출구 채널(12) 내, 바람직하게는 적어도 유입구 채널(11) 내의 다공성 벽(10)의 표면 상에 적재된 무기 입자의 층을 포함하며, 무기 입자는 알루미나, 지르코니아, 세리아, 실리카, 티타니아, 산화아연, 탄산아연, 산화칼슘, 탄산칼슘, 실리케이트 제올라이트, 알루미노실리케이트 제올라이트 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된 제1 무기 성분, 및 제2 무기 성분으로서의 산화망간을 포함하는, 미립자 필터.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
B01J 21/04 (2013.01)
B01J 23/34 (2013.01)
B01J 35/56 (2024.01)
B01J 35/613 (2024.01)
B01J 37/0215 (2013.01)
F01N 3/0222 (2013.01)
F01N 3/101 (2013.01)
B01D 2255/2092 (2013.01)
B01D 2255/9155 (2013.01)
(72) 발명자
우, 예희
중국 201206 상하이, 푸동 뉴 에리아 진차오 엑스포트 프로세싱 존
덩, 청하오
중국 201206 상하이, 푸동 뉴 에리아 1진차오 엑스포트 프로세싱 존
덤부야, 카리팔라
독일 하노버 30173, 셀리그만날레 1

명 세 서

청구범위

청구항 1

미립자 필터로서,

- 기재로서, 유입구 단부로부터 배출구 단부까지 연장되는 복수의 평행한 채널을 형성하도록 길이방향으로 연장되는 복수의 다공성 벽을 포함하고, 다수의 상기 채널은 상기 유입구 단부에서 개방되고 상기 배출구 단부에서 폐쇄되는 유입구 채널이고, 다수의 채널은 상기 유입구 단부에서 폐쇄되고 상기 배출구 단부에서 개방되는 배출구 채널인, 기재; 및

- 상기 기재의 상기 유입구 채널 및/또는 배출구 채널 내, 바람직하게는 적어도 상기 유입구 채널 내의 상기 다공성 벽의 표면 상에 적재된 무기 입자의 층을 포함하며,

상기 무기 입자는 알루미나, 지르코니아, 세리아, 실리카, 티타니아, 산화아연, 탄산아연, 산화칼슘, 탄산칼슘, 실리케이트 제올라이트, 알루미노실리케이트 제올라이트 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된 제1 무기 성분, 및 제2 무기 성분으로서의 산화망간을 포함하는, 미립자 필터.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 무기 성분은 알루미나, 지르코니아, 세리아, 실리카, 티타니아, 산화아연, 및 세리아 이외의 희토류 금속 산화물로부터 선택되는 하나 이상인, 미립자 필터.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 제1 무기 성분은 알루미나, 지르코니아 및 산화아연으로부터 선택되는 하나 이상인, 미립자 필터.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 제1 무기 성분은 알루미나를 포함하거나 알루미나인, 미립자 필터.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 무기 입자의 층은 삼원 전환 촉매 활성을 나타내지 않는, 미립자 필터.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 무기 입자의 층은 PGM 성분을 포함하지 않는, 미립자 필터.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 삼원 전환 촉매(TWC) 코트, 바람직하게는 TWC 조성물을 포함하는 워시코트를 추가로 포함하는, 미립자 필터.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 삼원 전환 촉매 코트는 상기 기재의 상기 유입구 채널 및/또는 배출구 채널의 적어도 일부에 있는, 미립자 필터.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 0.005 내지 0.83 g/in^3(즉, 약 0.3 내지 50 g/L), 또는 0.01 내지 0.33 g/in^3(즉, 약 0.6 내지 20 g/L), 또는 0.02 내지 0.17 g/in^3(즉, 약 1.2 내지 10 g/L), 또는 0.025 내지

0.1 g/in^3(즉, 약 1.5 내지 6 g/L)의 적재량으로 상기 무기 입자의 층을 포함하는, 미립자 필터.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 가솔린 미립자 필터인, 미립자 필터.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 무기 입자는 상기 무기 입자의 총 중량을 기준으로 3 내지 70% 또는 3 내지 50%의 양으로 상기 제2 무기 성분을 포함하는, 미립자 필터.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 무기 입자는 상기 무기 입자의 총 중량을 기준으로 3 내지 15%, 4 내지 12% 또는 4 내지 10%의 양으로 상기 제2 무기 성분을 포함하는, 미립자 필터.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 무기 입자는 상기 무기 입자의 총 중량을 기준으로 40 내지 70%, 40 내지 50% 또는 42 내지 46%의 양으로 상기 제2 무기 성분을 포함하는, 미립자 필터.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 미립자 필터를 제조하는 방법으로서,

- 유입구 단부로부터 배출구 단부까지 연장되는 복수의 평행한 채널을 형성하도록 길이방향으로 연장되는 복수의 다공성 벽을 포함하는 기재를 제공하는 단계로서, 다수의 상기 채널은 상기 유입구 단부에서 개방되고 상기 배출구 단부에서 폐쇄되는 유입구 채널이고, 다수의 채널은 상기 유입구 단부에서 폐쇄되고 상기 배출구 단부에서 개방되는 배출구 채널인, 단계; 및

- 상기 기재의 상기 유입구 채널 및/또는 배출구 채널 내의 상기 다공성 벽의 표면 상에 무기 입자를 도포하는 단계로서, 상기 무기 입자는 알루미나, 지르코니아, 세리아, 실리카, 티타니아, 산화아연, 탄산아연, 산화칼슘, 탄산칼슘, 실리케이트 제올라이트, 알루미노실리케이트 제올라이트 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된 제1 무기 성분, 및 제2 무기 성분으로서의 산화망간을 포함하는, 단계를 포함하는, 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 무기 입자는 건식 코팅 공정 또는 워시코팅 공정에 의해, 바람직하게는 건식 코팅 공정에 의해 도포되는, 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 무기 입자는 상기 무기 입자 또는 그의 전구체를 사용하여 도포되는, 방법.

청구항 17

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 미립자 필터 또는 제14항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 방법으로부터 수득할 수 있거나 수득된 미립자 필터를 포함하고, 가솔린 엔진의 하류에 위치하는, 배기 처리 시스템.

청구항 18

가솔린 엔진의 배기 스트림을 처리하는 방법으로서, 상기 배기 스트림을 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 미립자 필터 또는 제17항에 정의된 바와 같은 배기 처리 시스템과 접촉시키는 단계를 포함하는, 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 가솔린 엔진의 배기 스트림(exhaust stream)을 처리하기 위한 무기 분말 입자 코팅을 포함하는 미립

자 필터에 관한 것이다. 본 발명은 또한 미립자 필터를 포함한 가솔린 엔진 배기 처리 시스템 및 가솔린 엔진의 배기 스트림을 처리하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 엔진 배기는 실질적으로 미연소 탄화수소(HC), 일산화탄소(CO), 및 질소산화물(NOx)과 같은 가스상 오염물질, 및 미립자 물질(PM)로 구성된다. 가솔린 엔진의 경우, 가스상 오염 물질에 대한 삼원 전환 촉매(이하, 상호교환 가능하게 TWC 촉매 또는 TWC라 칭함) 및 미립자 물질(PM)용 필터는 배기 배출을 배출 규제에 맞추기 위한 잘 알려진 배기 처리 수단이다.

[0003] 디젤 희박 연소 엔진에 의해 생성된 미립자와는 대조적으로, 가솔린 직접 분사 엔진과 같은 가솔린 엔진에 의해 생성된 미립자는 더 미세하고 양이 더 적은 경향이 있다. 이는 디젤 엔진과 비교하여 가솔린 엔진의 연소 조건이 다르기 때문이다. 또한 탄화수소 성분도 디젤 엔진과 비교하여 가솔린 엔진의 배출에서 차이가 있다. 가솔린 엔진에 특화된 미립자 필터는 가솔린 엔진의 엔진 배기를 효과적으로 처리하기 위해 수십 년간 개발되어 왔다.

[0004] 예를 들어, WO 2018/024547A1은 미립자 필터의 벽을 투과하는 TWC 촉매 물질을 포함하는 촉매화된 미립자 필터를 기술한다. 필터 상이나 필터 내에 TWC 촉매 물질을 코팅하면 배압(backpressure)의 영향을 받을 수 있다. 특허 출원서에는 삼원 전환 기능을 완전히 제공하면서 과도하게 배압이 증가하는 것을 방지하기 위해 특정 코팅 방식이 제안되었다. 촉매화된 미립자 필터는 코팅되지 않은 미립자 필터의 기공도보다 작은 코팅된 기공도를 갖는 것이 요구된다.

[0005] GB 2560663B는 유입구 측 및 배출구 측을 갖는 가솔린 엔진의 배출 처리 시스템에 사용하기 위한 미립자 필터를 기술하며, 여기서 적어도 유입구 측에는, 예를 들어, 5 ㎛ 미만의 D_{90}을 갖고 산화알루미늄, 산화아연, 탄산아연, 산화칼슘, 탄산칼슘, 산화세륨지르코늄(혼합), 산화지르코늄, 산화세륨 및 수화된 알루미나 중 하나 이상을 포함하는 합성 재(ash)가 적재된다. 합성 재에는 백금족 금속-함유 촉매 물질 및 촉매-피독 물질인 황 산화물, 인, 마그네슘, 망간, 납이 없는 것으로 기술된다.

[0006] 가솔린 미립자 필터 여과 성능은 주로 필터 내의 유입구 측 벽 상에 재 및 그을음(soot)이 쌓이면서 필터의 수명 동안 향상되는 것으로 알려져 있다. 또한, 시험 사이클의 냉간 시작 단계 동안 생성된 배출 미립자 수가 시험 기간 동안 배출된 총 입자들의 주요 부분을 표시하는 것으로 확인되었다. 그러므로, 초기 여과 단계에서의 입자 여과 성능(신품 여과 효율이라고도 함)은 가솔린 미립자 필터 개발에 있어서 주요 관심사다.

[0007] 가솔린 엔진으로부터의 미립자 배출이 유로 6 및 차이나 6과 같은 보다 엄격한 규제를 받고 있기 때문에, 차량 제조업체, 즉 주문자 상표 부착 제조업체(OEM)는 가솔린 미립자 필터가 높은 신품 여과 효율을 가질 것을 요구한다.

[0008] 그을음 축적으로 인해 압력 강하가 허용할 수 없게 되면, 가솔린 미립자 필터의 재생이 필요하게 된다. 따라서, 가솔린 미립자 필터의 재생 성능이 또한 중요한 관심사이다.

[0009] 낮은 배압 하에서의 더 높은 신품 여과 효율 및/또는 바람직한 재생 성능을 나타낼 수 있는, 가솔린 엔진의 배기 스트림 처리를 위한 개선된 미립자 필터를 제공할 필요성이 있다.

발명의 내용

[0010] 본 발명의 목적은 허용 범위를 넘는 배압 증가를 겪지 않으면서 더 높은 신품 여과 효율 및/또는 바람직한 재생 성능을 나타내는 가솔린 엔진의 배기 스트림의 처리를 위한 미립자 필터를 제공하는 것이다.

[0011] 놀랍게도, 본 발명의 목적은 필터의 유입구 채널 및/또는 배출구 채널 내에 있는 무기 분말 입자의 층을 포함하는 미립자 필터에 의해 달성되는 것으로 밝혀졌다.

[0012] 따라서, 제1 양태에서, 본 발명은 미립자 필터를 제공하며, 미립자 필터는:

[0013] - 기재로서, 유입구 단부로부터 배출구 단부까지 연장되는 복수의 평행한 채널을 형성하도록 길이방향으로 연장되는 복수의 다공성 벽을 포함하고, 다수의 채널은 유입구 단부에서 개방되고 배출구 단부에서 폐쇄되는 유입구 채널이고, 다수의 채널은 유입구 단부에서 폐쇄되고 배출구 단부에서 개방되는 배출구 채널인, 기재; 및

[0014] - 기재의 유입구 채널 및/또는 배출구 채널 내의 다공성 벽의 표면 상에 적재된 무기 입자의 층을 포함하며,

[0015] 무기 입자는 알루미나, 지르코니아, 세리아, 실리카, 티타니아, 산화아연, 탄산아연, 산화칼슘, 탄산칼슘, 실리케이트 제올라이트, 알루미노실리케이트 제올라이트 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된 제1 무기 성분, 및 제2 무기 성분으로서의 산화망간을 포함한다.

[0016] 제2 양태에서, 본 발명은 미립자 필터의 제조 방법을 제공하며, 방법은:

[0017] - 유입구 단부로부터 배출구 단부까지 연장되는 복수의 평행한 채널을 형성하도록 길이방향으로 연장되는 복수의 다공성 벽을 포함하는 기재를 제공하는 단계로서, 다수의 채널은 유입구 단부에서 개방되고 배출구 단부에서 폐쇄되는 유입구 채널이고, 다수의 채널은 유입구 단부에서 폐쇄되고 배출구 단부에서 개방되는 배출구 채널인, 단계; 및

[0018] - 기재의 유입구 채널 및/또는 배출구 채널 내의 다공성 벽의 표면 상에 무기 입자를 도포하는 단계로서, 무기 입자는 알루미나, 지르코니아, 세리아, 실리카, 티타니아, 산화아연, 탄산아연, 산화칼슘, 탄산칼슘, 실리케이트 제올라이트, 알루미노실리케이트 제올라이트 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된 제1 무기 성분, 및 제2 무기 성분으로서의 산화망간을 포함하는, 단계를 포함한다.

[0019] 제3 양태에서, 본 발명은 제1 양태에서 기술된 바와 같은 미립자 필터 또는 제2 양태에서 기술된 바와 같은 방법으로부터 수득할 수 있거나 수득된 미립자 필터를 포함하는 배기 처리 시스템을 제공하며, 이는 가솔린 엔진의 하류에 위치한다.

[0020] 제4 양태에서, 본 발명은 가솔린 엔진의 배기 스트림을 처리하는 방법을 제공하며, 방법은 배기 스트림을 제1 양태에서 기술된 바와 같은 미립자 필터 또는 제3 양태에서 기술된 바와 같은 배기 처리 시스템과 접촉시키는 단계를 포함한다.

[0021] 가솔린 엔진의 배기 스트림 처리를 위한 본 발명에 따른 미립자 필터는, 본원에서 가솔린 미립자 필터라고도 지칭되며, 종래 기술에 비해 개선된 신품 여과 효율을 제공하면서도 유의한 배압 증가는 관찰되지 않는 것으로 밝혀졌다. 가솔린 미립자 필터는 현저하게 개선된 재생 성능을 나타내는 것으로 또한 밝혀졌다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 유입구 단부 및 배출구 단부를 갖는 벽-유동 기재의 외관도를 도시한다.

도 2는 기재의 유입구 단부로부터 배출구 단부까지 길이방향으로 연장되는 복수의 다공성 벽을 갖는 예시적인 벽-유동 기재의 종단면도를 도시한다.

도 3a는 발명 실시예 2 및 비교예 3의 미립자 필터에 대한 THC 전환율을 도시한다.

도 3b는 발명 실시예 2 및 비교예 3의 미립자 필터에 대한 CO 전환율을 도시한다.

도 3c는 발명 실시예 2 및 비교예 3의 미립자 필터에 대한 NOx 전환율을 도시한다.

도 4a는 그을음 연소 활성 측정 동안 비교예 4의 미립자 필터에 대한 유입구 온도(T-유입구) 및 베드 온도(T-베드)를 도시한다.

도 4b는 그을음 연소 활성 측정 동안 발명 실시예 4의 미립자 필터에 대한 유입구 온도(T-유입구) 및 베드 온도(T-베드)를 도시한다.

도 5a는 그을음 연소 활성 측정 동안 비교예 4의 미립자 필터의 유입구(O_2-유입구)와 배출구(O_2-배출구) 모두에 대한 O_2 농도를 도시한다.

도 5b는 그을음 연소 활성 측정 동안 발명 실시예 4의 미립자 필터의 유입구(O_2-유입구)와 배출구(O_2-배출구) 모두에 대한 O_2 농도를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명은 이하에서 상세히 기술될 것이다. 본 발명은 많은 상이한 방식으로 구현될 수 있고 본원에 제시된 구현예로 제한되는 것으로 해석되어서는 안 된다는 것을 이해하여야 한다.

[0024] 단수 형태 "a", "an" 및 "the"는 문맥상 명백하게 달리 나타내지 않는 한 복수의 지시대상을 포함한다. 용어 "포함하다", "포함하는" 등은 "함유하다", "함유하는" 등과 상호교환 가능하게 사용되며, 비제한적인 개방된

방식으로 해석될 것이다. 즉, 예를 들어 추가 성분 또는 요소가 존재할 수 있다. "~로 이루어진다"라는 표현 또는 동일 어원어는 "포함한다" 또는 동일 어원어 내에 포함될 수 있다.

[0025] 본원에서, 예를 들어 무기 입자 층의 맥락에서, "층"이라는 용어는 기재의 블랭크 또는 사전-코팅된 벽 상에 운반된 재료의 얇은 가스-투과성 코팅을 의미하는 것으로 의도된다. 층은 갭 사이로 기체가 투과하여 통과할 수 있도록, 갭을 갖는 기재의 벽 상에 패킹된 입자들의 형태일 수 있다.

[0026] "D_{90}"이란 용어는 누적 입도 분포에서 작은 입자 직경 측에서부터 누적 체적이 90%에 도달하는 지점을 지칭하는 일반적인 의미를 갖는다. D_{90}은 입도 분포를 측정함으로써 결정된 값이다. 입도 분포는 레이저 회절 입도 분포 분석기를 사용하여 측정한다.

[0027] "팔라듐 성분", "백금 성분", 및 "로듐 성분"과 같은 백금족 금속(PGM) 성분들에 대한 용어들은 임의의 가능한 가수 상태(valence state)에서 각각의 백금족 금속들의 존재를 기술하도록 의도되며, 이는 예를 들어 촉매 활성 형태로서 금속 또는 금속 산화물일 수 있거나, 또는 예를 들어 촉매의 소성 또는 사용 시에 분해되거나 촉매 활성 형태로 전환되는 금속 화합물 또는 착물 등일 수 있다.

[0028] "지지체"라는 용어는 하나 이상의 PGM 성분, 및 임의로 안정제, 촉진제, 및 바인더와 같은 하나 이상의 다른 성분을 수용하고 운반하기 위한 입자 형태의 물질을 의미한다.

[0029] 본원에서, g/ft^3 또는 g/in^3 단위의 적재량에 대한 임의의 언급은 이들 층이 담길 기재 상의 특정한 성분, 코트, 또는 층의 단위 체적 당 중량을 의미하는 것으로 의도된다.

[0030] 본 발명의 제1 양태에 따르면, 미립자 필터가 제공되며, 상기 필터는:

[0031] - 기재로서, 유입구 단부로부터 배출구 단부까지 연장되는 복수의 평행한 채널을 형성하도록 길이방향으로 연장되는 복수의 다공성 벽을 포함하고, 다수의 채널은 유입구 단부에서 개방되고 배출구 단부에서 폐쇄되는 유입구 채널이고, 다수의 채널은 유입구 단부에서 폐쇄되고 배출구 단부에서 개방되는 배출구 채널인, 기재; 및

[0032] - 기재의 유입구 채널 및/또는 배출구 채널 내의 다공성 벽의 표면 상에 적재된 무기 입자의 층을 포함하며,

[0033] 무기 입자는 알루미나, 지르코니아, 세리아, 실리카, 티타니아, 산화아연, 탄산아연, 산화칼슘, 탄산칼슘, 실리케이트 제올라이트, 알루미노실리케이트 제올라이트 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된 제1 무기 성분, 및 제2 무기 성분으로서의 산화망간을 포함한다.

[0034] 본원에 사용되는 기재는 연소 엔진의 배기 스트림에서 직면하는 조건들을 견디기에 적합한 구조를 지칭하며, 이는 그 자체로 미립자 필터로서 기능할 수 있고, 또한 기능성 재료들, 예를 들어 본원에 기술된 바와 같은 무기 입자의 층과 같은 여과-개선 층, 및 임의로 임의의 다른 층을 운반할 수 있다.

[0035] 기재는 유입구 단부로부터 배출구 단부까지 연장되는 복수의 평행한 채널을 형성하도록 길이방향으로 연장되는 복수의 다공성 벽을 포함하고, 다수의 채널은 유입구 단부에서 개방되고 배출구 단부에서 폐쇄되는 유입구 채널이고, 유입구 채널과는 상이한 다수의 채널은 유입구 단부에서 폐쇄되고 배출구 단부에서 개방되는 배출구 채널이다. 벽-유동 기재로도 지칭되는 기재는 유입구 채널의 엔진 배기가 기재의 다공성 벽을 통해 배출구 채널로 유동하여 배출구 단부에 도달하도록 구성되는 것이 필요하다.

[0036] 일반적으로, 기재는 벌집 구조로 양쪽 단부가 플러그로 차단되는 교번하는 채널을 갖는 구조를 나타낼 수 있다.

[0037] 기재의 다공성 벽은 일반적으로 세라믹 재료 또는 금속 재료로 제조된다.

[0038] 기재를 구성하는 데 유용한 적합한 세라믹 재료는 임의의 적합한 내화성 재료, 예를 들어, 코디어라이트(cordierite), 멀라이트, 코디어라이트-알루미나, 실리콘 탄화물, 실리콘 질화물, 지르코니아, 멀라이트, 스포듀민, 알루미나-실리카-마그네시아, 지르코늄 실리케이트, 마그네슘 실리케이트, 실리마나이트, 페탈라이트, 알루미나, 알루미늄 티타네이트 및 알루미노실리케이트를 포함할 수 있다. 통상적으로, 기재의 다공성 벽은 코디어라이트 또는 실리콘 탄화물로부터 제조된다.

[0039] 기재를 구성하는 데 유용한 적합한 금속 재료는 내열성 금속 및 금속 합금, 예컨대 티타늄 및 스테인리스강뿐만 아니라 철이 상당 또는 주 성분인 다른 합금을 포함할 수 있다. 이러한 합금은 하나 이상의 니켈, 크롬, 및/또는 알루미늄을 포함할 수 있고, 이들 금속의 총량은 유리하게는 합금의 적어도 15 중량%, 예를 들어 10 내지 25 중량%의 크롬, 3 내지 8 중량%의 알루미늄, 및 20 중량% 이하의 니켈을 함유할 수 있다. 합금은 또한, 망간, 구리, 바나듐, 티타늄 등과 같은 소량의 또는 미량의 하나 이상의 금속을 함유할 수 있다. 금속 기재의 표면은

고온, 예를 들어, 1000℃ 이상에서 산화되어, 기재의 표면 상에 산화물 층을 형성하여, 합금의 내부식성을 개선하고 금속 표면에 대한 워시코트 층의 접착을 용이하게 할 수 있다.

[0040] 폐쇄 단부에서 채널들은 밀봉제 재료의 플러그로 차단된다. 임의의 적합한 밀봉제 재료가 제한되지 않고 사용될 수 있다.

[0041] 기재의 채널은 원형, 타원형, 삼각형, 직사각형, 정사각형, 육각형, 사다리꼴 또는 다른 다각형 형상과 같은 임의의 적합한 단면 형상 및 크기를 가질 수 있다. 기재는 단면의 제곱인치당 최대 700개의 채널(즉, 셀)을 가질 수 있다. 예를 들어, 기재는 100 내지 500 셀/제곱인치("cpsi"), 통상적으로 200 내지 400 cpsi를 가질 수 있다. 기재의 벽은 다양한 두께를 가질 수 있으며, 통상적인 범위는 2 mil 내지 0.1 인치이다. 바람직하게는, 기재는 배출구 채널의 수와 동일한 수의 유입구 채널을 갖고, 채널은 기재 전체에 걸쳐 균일하게 분포된다.

[0042] 도 1 및 도 2는 복수의 유입구 및 배출구 채널을 포함하는 전형적인 벽-유동 기재를 도시한다.

[0043] 도 1은 배기 스트림(13)이 기재로 들어가는 유입구 단부(01) 및 처리된 배기가 배출되는 배출구 단부(02)를 갖는 벽-유동 기재의 외관도를 개략적으로 도시한다. 교번하는 채널은 플러그로 차단되어 도시된 바와 같이 유입구 단부(01)에 체커보드 패턴을 형성하고, 도시되지 않았지만 대향하는 배출구 단부(02)에 체커보드 패턴을 형성한다.

[0044] 도 2는 유입구 단부(01)에서 개방되고 배출구 단부(02)에서 폐쇄된 제1 복수의 채널(11), 및 배출구 단부(02)에서 개방되고 유입구 단부(01)에서 폐쇄된 제2 복수의 채널(12)을 포함하는 벽-유동 기재의 종단면도를 개략적으로 도시한다. 채널은 바람직하게는 서로 평행하여 채널 사이에 일정한 벽 두께를 제공한다. 유입구 단부로부터 제1 복수의 채널로 들어가는 배기 스트림은 다공성 벽(10)을 통해 제2 복수의 채널로 확산되지 않고 기재를 빠져나갈 수 없다.

[0045] 본 발명에 따른 미립자 필터는 기재의 유입구 채널 및/또는 배출구 채널 내의 다공성 벽의 표면 상에 적재된 무기 입자의 층을 포함할 수 있다. 즉, 무기 입자의 층은 유입구 채널 단독에서, 배출구 채널 단독에서 또는 유입구 채널 및 배출구 채널 둘 다에서 다공성 벽 상에 적재될 수 있다. 특히, 무기 입자의 층은 유입구 채널 단독에서 또는 유입구 채널 및 배출구 채널 둘 모두에서, 더 바람직하게는 유입구 채널 단독에서 다공성 벽 상에 적재될 수 있다.

[0046] 무기 입자의 층은 유입구 및/또는 배출구 채널 내의 다공성 벽의 표면 상에 적재되도록 의도되며, 이는 또한 "온-월(on-wall)" 코팅으로 지칭되는 반면, 미량의 무기 입자는 다공성 벽 내의 공극 내로 침투할 수 있다는 것을 이해할 것이다.

[0047] 무기 입자는 무기 입자의 총 중량을 기준으로 30 내지 97%, 특히 50 내지 97%의 양으로 제1 무기 성분을 포함한다. 예를 들어, 무기 입자는 30%, 50%, 51%, 52%, 53%, 54%, 55%, 56%, 57%, 58%, 59%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 95%, 96% 또는 97%의 양으로 제1 무기 성분을 포함한다. 특히, 무기 입자는 무기 입자의 총 중량을 기준으로 85 내지 97%, 88 내지 96%, 또는 90 내지 96%의 양으로 제1 무기 성분을 포함한다. 대안적으로, 무기 입자는 무기 입자의 총 중량을 기준으로 30 내지 60%, 50 내지 60%, 또는 54 내지 58%의 양으로 제1 무기 성분을 포함한다.

[0048] 무기 입자는 무기 입자의 총 중량을 기준으로 3 내지 70%, 특히 3 내지 50%의 양으로 제2 무기 성분을 포함한다. 예를 들어, 무기 입자는 3%, 4%, 5%, 10%, 11%, 12%, 13%, 14%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 41%, 42%, 43%, 44%, 45%, 46%, 47%, 48%, 49%, 50% 또는 70%의 양으로 제2 무기 성분을 포함한다. 특히, 무기 입자는 무기 입자의 총 중량을 기준으로 3 내지 15%, 4 내지 12% 또는 4 내지 10%의 양으로 제2 무기 성분을 포함한다. 대안적으로, 무기 입자는 무기 입자의 총 중량을 기준으로 40 내지 70%, 40 내지 50%, 또는 42 내지 46%의 양으로 제1 무기 성분을 포함한다.

[0049] 일부 구현예에서, 무기 입자는 무기 입자의 총 중량을 기준으로 85 내지 97%의 양의 제1 무기 성분 및 3 내지 15%의 양의 제2 무기 성분을 포함한다. 또한, 무기 입자는 무기 입자의 총 중량을 기준으로 88 내지 96%의 양의 제1 무기 성분 및 4 내지 12%의 양의 제2 무기 성분을 포함할 수 있다. 특히, 무기 입자는 무기 입자의 총 중량을 기준으로 90 내지 96%의 양의 제1 무기 성분 및 4 내지 10%의 양의 제2 무기 성분을 포함한다.

[0050] 일부 다른 구현예에서, 무기 입자는 무기 입자의 총 중량을 기준으로 30 내지 60%의 양의 제1 무기 성분 및 40 내지 70%의 양의 제2 무기 성분을 포함한다. 또한, 무기 입자는 무기 입자의 총 중량을 기준으로 50 내지 60%의 양의 제1 무기 성분 및 40 내지 50%의 양의 제2 무기 성분을 포함할 수 있다. 특히, 무기 입자는 무기 입자

의 총 중량을 기준으로 54 내지 58%의 양의 제1 무기 성분 및 42 내지 46%의 양의 제2 무기 성분을 포함할 수 있다.

[0051] 제1 무기 성분으로서 존재하는 종이 1종 초과인 경우, 제1 무기 성분의 양은 각 성분의 총량을 지칭한다.

[0052] 서로 다른 산화 상태를 갖는 망간 산화물이 제2 성분으로서 존재하는 경우, 제2 무기 성분의 양은 MnO_2로서 계산된 망간 산화물의 총량을 지칭한다.

[0053] 제1 무기 성분은 바람직하게는 알루미나, 지르코니아, 세리아, 실리카, 티타니아, 산화아연, 및 세리아 이외의 희토류 금속 산화물로부터 선택되는 하나 이상이다. 더 바람직하게는, 제1 무기 성분은 알루미나, 지르코니아 및 산화아연으로부터 선택되는 하나 이상이다. 특히 제1 무기 성분은 알루미나를 포함하거나 알루미나이다.

[0054] 제2 무기 성분으로서의 망간 산화물은 임의의 상태의 망간의 산화물, 예를 들어 MnO_2, MnO, Mn_2O, Mn_2O_3, Mn_3O_4 및 Mn_2O_7 중 하나 이상으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 제2 무기 성분은 MnO_2를 포함하거나 MnO_2이다.

[0055] 각각의 제1 무기 성분 및 제2 무기 성분은 제1 무기 성분 또는 제2 무기 성분으로 존재하는 종이 1종 초과인 경우, 상기에 언급한 바와 같이 2종 이상의 물리적 혼합물 또는 2종 이상의 복합체일 수 있음을 이해하여야 한다.

[0056] 제1 무기 성분 및 제2 무기 성분은 각 입자의 물리적 혼합물, 즉, 제1 무기 성분의 입자와 제2 무기 성분의 입자의 혼합물의 형태로 포함될 수 있다.

[0057] 대안적으로, 제1 무기 성분 및 제2 무기 성분은 이들의 복합체의 입자 형태로 포함될 수 있다. 예를 들어, 제1 무기 성분은 제2 무기 성분으로 도핑될 수 있고/있거나 이를 지지할 수 있다. 즉, 제1 무기 성분의 종과 제2 무기 성분의 종이 단일 입자에서 발견될 것이다.

[0058] 무기 입자는 임의로 PGM 성분, 예컨대 팔라듐 성분 및/또는 백금 성분을 포함할 수 있다. PGM 성분은, 존재하는 경우, 제1 성분 및/또는 제2 성분 상에 지지될 수 있거나 그로부터 분리되어 있을 수 있다.

[0059] 본원에서, 기재의 유입구 및/또는 배출구 채널 내의 다공성 벽 상에 적재된 무기 입자의 층은 특히 TWC 활성이 미미한 또는 없는, 바람직하게는 활성이 없는 층을 지칭하지만, 하나 이상의 PGM 성분이 무기 입자 내에 포함되는 경우 특정 촉매 활성을 나타낼 수 있다.

[0060] 일부 구현예에서, 무기 입자는 PGM 성분을 포함하지 않으며, 바람직하게는 제1 무기 성분 및 제2 무기 성분으로 이루어진다.

[0061] 미립자 필터는 0.005 내지 0.83 g/in^3(즉, 약 0.3 내지 50 g/L), 또는 0.01 내지 0.33 g/in^3(즉, 약 0.6 내지 20 g/L), 또는 0.02 내지 0.17 g/in^3(즉, 약 1.2 내지 10 g/L), 또는 0.025 내지 0.1 g/in^3(즉, 약 1.5 내지 6 g/L)의 적재량으로 무기 입자의 층을 포함할 수 있다.

[0062] 무기 입자의 층은 건식 코팅 공정 및 워시코팅 공정과 같은 임의의 공지된 공정에 의해 기재의 채널의 다공성 벽의 표면 상에 도포될 수 있다.

[0063] 건식 코팅 공정은 잘 알려져 있고, 일반적으로, 캐리어 가스 스트림에 의해 미립자 형태로 무기 입자 또는 그의 적합한 전구체를 개방 단부로부터 기재의 채널 내로 송풍하고, 코팅된 기재를 소성(calcining)함으로써 수행된다. 이러한 공정에 의해, 액체 캐리어는 사용되지 않을 것이다. 무기 입자는 전형적으로 입자 베드의 형태로 채널의 다공성 벽의 표면 상에 분포된다.

[0064] 일부 구현예에서, 무기 입자 또는 그의 적합한 전구체는 개방 단부로부터 채널의 폐쇄 단부를 향해 유입구 채널 내로 송풍될 수 있다. 유입구 채널 내에 형성된 입자 베드는 유입구 채널의 다공성 벽 상에 위치될 수 있고, 채널을 차단하는 플러그에도 또한 위치할 수 있다. 전술한 바와 같이, 입자 베드, 즉 무기 입자 층은 가스 투과성이며, 이는 배기 스트림의 미립자 물질(PM)을 포획하는데 기여할 수 있고 배기 스트림의 가스상 오염 물질은 이를 통해 투과하게 할 수 있다.

[0065] 입자 베드 형태의 무기 입자의 층은 무기 입자가 적재되는 채널의 다공성 벽을 따라 연장될 수 있다. 입자 베드는 채널의 다공성 벽의 전체 길이를 따라, 또는 채널의 다공성 벽의 길이의 일부만을 따라 연장될 수 있다는 것을 이해할 것이다.

[0066] 워시코팅 공정은 또한 잘 알려져 있고, 일반적으로, 액체 용매(예를 들어, 물) 내의 무기 입자 또는 그의 적합한 전구체 및 임의의 보조제를 포함하는 슬러리를 개방 단부로부터 기재의 채널로 코팅하고, 코팅된 기재를 건

조 및 소성함으로써 수행된다. 워시코팅에 의해 도포되는 무기 입자의 층은 다공성 코팅의 형태일 수 있으며, 이는 무기 입자가 적재된 채널의 다공성 벽을 따라 연장될 수 있다. 또한, 다공성 코팅은 채널의 다공성 벽의 전체 길이를 따라 또는 채널의 다공성 벽의 길이의 일부만을 따라 연장될 수 있다.

[0067] 본 발명에 따른 미립자 필터는 기재의 유입구 채널 및/또는 배출구 채널의 적어도 일부에 TWC 코트를 추가로 포함할 수 있다. 특히, TWC 코트는 기재의 유입구 채널 및 유출구 채널 모두에 존재한다.

[0068] TWC 코트는 통상적으로 "인-월(in-wall)" 코트로 또한 지칭되는 TWC 조성물을 포함하는 워시코트의 형태이다.

[0069] TWC 코트는 채널의 다공성 벽의 기공에 적재되도록 의도되는 반면, 상당한 양의 TWC 조성물이 또한 코팅된 채널 내의 다공성 벽의 표면상에서 발견될 수 있다는 것을 이해할 것이다.

[0070] 미립자 필터에 포함되는 TWC 코트에 유용한 TWC 조성물에는 특별한 제한이 없다. 통상적으로, TWC 조성물은 촉매 활성종으로서 백금족 금속 성분, 예를 들어, 로듐 성분 및 지지체 입자 상에 지지되는 백금 성분 및 팔라듐 성분 중 하나 또는 둘 모두를 포함한다. 지지체로서 유용한 물질은 내화 금속 산화물, 산소 저장 성분, 및 이들의 임의의 조합일 수 있다.

[0071] 내화 금속 산화물의 예는 알루미나, 란타나 도핑된 알루미나, 바리아 도핑된 알루미나, 세리아 도핑된 알루미나, 지르코니아 도핑된 알루미나, 세리아-지르코니아 도핑된 알루미나, 란타나-지르코니아 도핑된 알루미나, 바리아-란타나 도핑된 알루미나, 바리아-세리아 도핑된 알루미나, 바리아-지르코니아 도핑된 알루미나, 바리아-란타나-네오디미아 도핑된 알루미나, 란타나-세리아 도핑된 알루미나, 및 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0072] 산소 저장 성분(OSC)의 예로는 세리아와 같은 환원 가능한 희토류 금속 산화물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 산소 저장 성분은 또한 세리아와의 복합 산화물을 구성하기 위해 란타나, 프라세오디미아(praseodymia), 네오디미아(neodymia), 유로피아, 사마리아, 이터비아, 이트리아, 지르코니아 및 하프니아 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 특히, 산소 저장 성분은 세리아-지르코니아 복합 산화물 및 안정화된 세리아-지르코니아 복합 산화물로부터 선택된다.

[0073] 본 발명에 따른 미립자 필터는 0.1 내지 5.0 g/in^3(즉, 약 6.1 내지 305.1 g/L), 또는 0.5 내지 3.0 g/in^3(즉, 약 30.5 내지 183.1 g/L), 또는 0.8 내지 2 g/in^3(즉, 약 49 내지 122 g/L)의 적재량으로 TWC 코트를 포함할 수 있다.

[0074] TWC 코트는 각각의 PGM 요소로서 계산된 1.0 내지 50.0 g/ft^3(즉, 약 0.04 내지 1.8 g/L) 또는 5.0 내지 20.0 g/ft^3(즉, 약 0.18 내지 0.71 g/L)의 총 적재량으로 PGM 성분을 포함할 수 있다.

[0075] TWC 코트는 임의의 공지된 공정에 의해, 통상적으로 워시코팅 공정에 의해 기재 상에 도포될 수 있다. 워시코팅 공정은 일반적으로, 용매(예를 들어, 물) 중 지지된 PGM 성분의 TWC 촉매 입자 및 임의로 보조제를 포함하는 슬러리를 코팅하고, 코팅된 기재를 건조 및 소성함으로써 수행된다.

[0076] TWC 코트는, 존재하는 경우, 상기에 기술된 바와 같은 무기 입자의 층을 적재하기 전에 기재 상에 도포될 것이다.

[0077] 일부 예시적인 구현예에서, 본 발명에 따른 미립자 필터는,

[0078] - 기재로서, 유입구 단부로부터 배출구 단부까지 연장되는 복수의 평행한 채널을 형성하도록 길이방향으로 연장되는 복수의 다공성 벽을 포함하고, 다수의 채널은 유입구 단부에서 개방되고 배출구 단부에서 폐쇄되는 유입구 채널이고, 다수의 채널은 유입구 단부에서 폐쇄되고 배출구 단부에서 개방되는 배출구 채널인, 기재; 및

[0079] - 기재의 적어도 유입구 채널에서 다공성 벽의 표면 상에 적재된 무기 입자의 층, 및

[0080] - 임의로 TWC 코트, 바람직하게는 TWC 조성물을 포함하는 워시코트를 포함하며,

[0081] 무기 입자는 알루미나, 지르코니아, 세리아, 실리카, 티타니아, 산화아연, 세리아 이외의 희토류 금속 산화물 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된 제1 무기 성분, 및 제2 무기 성분으로서의 산화망간을 포함하고,

[0082] 제2 무기 성분은 무기 입자의 총 중량을 기준으로 3 내지 15% 또는 40 내지 70%의 양으로 포함된다.

[0083] 추가의 예시적인 구현예에서, 본 발명에 따른 미립자 필터는,

[0084] - 기재로서, 유입구 단부로부터 배출구 단부까지 연장되는 복수의 평행한 채널을 형성하도록 길이방향으로 연장되는 복수의 다공성 벽을 포함하고, 다수의 채널은 유입구 단부에서 개방되고 배출구 단부에서 폐쇄되는 유입구 채널이고, 다수의 채널은 유입구 단부에서 폐쇄되고 배출구 단부에서 개방되는 배출구 채널인, 기재; 및

[0085] - 기재의 적어도 유입구 채널에서 다공성 벽의 표면 상에 적재된 무기 입자의 층, 및

[0086] - 임의로 TWC 조성물을 포함하는 워시코트를 포함하며,

[0087] 무기 입자는 알루미나, 지르코니아, 산화아연 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된 제1 무기 성분, 및 제2 무기 성분으로서의 산화망간을 포함하고,

[0088] 제2 무기 성분은 무기 입자의 총 중량을 기준으로 3 내지 15% 또는 40 내지 70%의 양으로 포함된다.

[0089] 일부 다른 예시적인 구현예에서, 본 발명에 따른 미립자 필터는,

[0090] - 기재로서, 유입구 단부로부터 배출구 단부까지 연장되는 복수의 평행한 채널을 형성하도록 길이방향으로 연장되는 복수의 다공성 벽을 포함하고, 다수의 채널은 유입구 단부에서 개방되고 배출구 단부에서 폐쇄되는 유입구 채널이고, 다수의 채널은 유입구 단부에서 폐쇄되고 배출구 단부에서 개방되는 배출구 채널인, 기재; 및

[0091] - 기재의 적어도 유입구 채널에서 다공성 벽의 표면 상에 적재된 무기 입자의 층, 및

[0092] - 임의로 TWC 조성물을 포함하는 워시코트를 포함하며,

[0093] 무기 입자는 알루미나, 지르코니아, 산화아연 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된 제1 무기 성분, 및 제2 무기 성분으로서의 산화망간을 포함하고,

[0094] 제2 무기 성분은 무기 입자의 총 중량을 기준으로 4 내지 12% 또는 40 내지 50%의 양으로 포함된다.

[0095] 전술한 바와 같은 이들 예시적인 구현예에서, 무기 입자의 층은 PGM 성분을 포함하지 않는 것이 바람직하다.

[0096] 미립자 필터는 배기 스트림을 위한 유입구 및 배출구를 갖는 쉘 내에 수용될 수 있으며, 이는 엔진의 배기 처리 시스템의 다른 부분들과 작동 가능하게 결합되고 유체 연통할 수 있다.

[0097] 본 발명의 제2 양태에 따르면, 미립자 필터의 제조 방법이 제공되며, 상기 방법은,

[0098] - 유입구 단부로부터 배출구 단부까지 연장되는 복수의 평행한 채널을 형성하도록 길이방향으로 연장되는 복수의 다공성 벽을 포함하는 기재를 제공하는 단계로서, 다수의 채널은 유입구 단부에서 개방되고 배출구 단부에서 폐쇄되는 유입구 채널이고, 다수의 채널은 유입구 단부에서 폐쇄되고 배출구 단부에서 개방되는 배출구 채널인, 단계; 및

[0099] - 기재의 유입구 채널 및/또는 배출구 채널 내의 다공성 벽의 표면 상에 무기 입자를 도포하는 단계로서, 무기 입자는 알루미나, 지르코니아, 세리아, 실리카, 티타니아, 산화아연, 탄산아연, 산화칼슘, 탄산칼슘, 실리케이트 제올라이트, 알루미노실리케이트 제올라이트 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된 제1 무기 성분, 및 제2 무기 성분으로서의 산화망간을 포함하는, 단계를 포함한다.

[0100] 무기 입자는 제1 양태에서 전술된 바와 같이, 건조 코팅 공정 또는 워시코팅, 바람직하게는 건조 코팅 공정에 의해 다공성 벽의 표면 상에 도포될 수 있다.

[0101] 일부 구현예에서, 미립자 필터 제조 방법은 다공성 벽의 표면에 무기 입자를 도포하기 전에, 기재의 유입구 및/또는 배출구 채널의 적어도 일부에서 다공성 벽에 TWC 코트를 도포하는 단계를 추가로 포함한다. TWC 코트는 상기에 기술된 바와 같이 워시코팅 공정에 의해 도포될 수 있다.

[0102] 제1 양태에서의 무기 입자 및 TWC 코트에 대해 상기 기술된 임의의 일반적인 기술 및 선호도가 본원에 참조로 적용 가능하다.

[0103] 제3 양태에 따르면, 제1 양태에 기술된 바와 같은 미립자 필터, 또는 제2 양태에 기술된 바와 같은 방법으로부터 수득할 수 있거나 수득된 미립자 필터를 포함하는 배기 처리 시스템이 제공되며, 이는 가솔린 엔진의 하류에 위치된다.

[0104] 제4 양태에 따르면, 가솔린 엔진으로부터의 배기 스트림을 처리하는 방법이 제공되며, 방법은 배기 스트림을 제1 양태에 기술된 바와 같은 미립자 필터 또는 제3 양태에 기술된 바와 같은 배기 처리 시스템과 접촉시키는 단계를 포함한다.

[0105] **구현예**

[0106] 다양한 구현예가 하기에 열거되어 있다. 아래에 열거된 구현예는 본 발명의 범주에 따라 모든 양태 및 다른 구현예와 조합될 수 있음을 이해할 것이다.

[0107] 1. 미립자 필터로서,

[0108] - 기재로서, 유입구 단부로부터 배출구 단부까지 연장되는 복수의 평행한 채널을 형성하도록 길이방향으로 연장되는 복수의 다공성 벽을 포함하고, 다수의 채널은 유입구 단부에서 개방되고 배출구 단부에서 폐쇄되는 유입구 채널이고, 다수의 채널은 유입구 단부에서 폐쇄되고 배출구 단부에서 개방되는 배출구 채널인, 기재; 및

[0109] - 기재의 유입구 채널 및/또는 배출구 채널 내, 바람직하게는 적어도 유입구 채널 내의 다공성 벽의 표면 상에 적재된 무기 입자의 층을 포함하며,

[0110] 무기 입자는 알루미나, 지르코니아, 세리아, 실리카, 티타니아, 산화아연, 탄산아연, 산화칼슘, 탄산칼슘, 실리케이트 제올라이트, 알루미노실리케이트 제올라이트 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된 제1 무기 성분, 및 제2 무기 성분으로서의 산화망간을 포함하는, 미립자 필터.

[0111] 2. 구현예 1에 있어서, 제1 무기 성분은 알루미나, 지르코니아, 세리아, 실리카, 티타니아, 산화아연, 및 세리아 이외의 희토류 금속 산화물로부터 선택되는 하나 이상인, 미립자 필터.

[0112] 3. 구현예 2에 있어서, 제1 무기 성분은 알루미나, 지르코니아 및 산화아연으로부터 선택되는 하나 이상인, 미립자 필터.

[0113] 4. 구현예 3에 있어서, 제1 무기 성분은 알루미나를 포함하거나 알루미나인, 미립자 필터.

[0114] 5. 구현예 1 내지 구현예 4 중 어느 하나에 있어서, 무기 입자의 층은 삼원 전환 촉매 활성을 나타내지 않는, 미립자 필터.

[0115] 6. 구현예 1 내지 구현예 5 중 어느 하나에 있어서, 무기 입자의 층은 PGM 성분을 포함하지 않는, 미립자 필터.

[0116] 7. 구현예 1 내지 구현예 6 중 어느 하나에 있어서, 삼원 전환 촉매(TWC) 코트, 바람직하게는 TWC 조성물을 포함하는 워시코트를 추가로 포함하는, 미립자 필터.

[0117] 8. 구현예 7에 있어서, 삼원 전환 촉매 코트는 기재의 유입구 채널 및/또는 배출구 채널의 적어도 일부에 있는, 미립자 필터.

[0118] 9. 구현예 1 내지 구현예 8 중 어느 하나에 있어서, 0.005 내지 0.83 g/in^3(즉, 약 0.3 내지 50 g/L), 또는 0.01 내지 0.33 g/in^3(즉, 약 0.6 내지 20 g/L), 또는 0.02 내지 0.17 g/in^3(즉, 약 1.2 내지 10 g/L), 또는 0.025 내지 0.1 g/in^3(즉, 약 1.5 내지 6 g/L)의 적재량으로 무기 입자의 층을 포함하는, 미립자 필터.

[0119] 10. 구현예 1 내지 구현예 11 중 어느 하나에 있어서, 가솔린 미립자 필터인, 미립자 필터.

[0120] 11. 구현예 1 내지 구현예 10 중 어느 하나에 있어서, 무기 입자는 무기 입자의 총 중량을 기준으로 3 내지 70% 또는 3 내지 50%의 양으로 제2 무기 성분을 포함하는, 미립자 필터.

[0121] 12. 구현예 11에 있어서, 무기 입자는 무기 입자의 총 중량을 기준으로 3 내지 15%, 4 내지 12% 또는 4 내지 10%의 양으로 제2 무기 성분을 포함하는, 미립자 필터.

[0122] 13. 구현예 11에 있어서, 무기 입자는 무기 입자의 총 중량을 기준으로 40 내지 70%, 40 내지 50% 또는 42 내지 46%의 양으로 제2 무기 성분을 포함하는, 미립자 필터.

[0123] 14. 구현예 1 내지 구현예 13 중 어느 하나에 정의된 바와 같은 미립자 필터를 제조하는 방법으로서,

[0124] - 유입구 단부로부터 배출구 단부까지 연장되는 복수의 평행한 채널을 형성하도록 길이방향으로 연장되는 복수의 다공성 벽을 포함하는 기재를 제공하는 단계로서, 다수의 채널은 유입구 단부에서 개방되고 배출구 단부에서 폐쇄되는 유입구 채널이고, 다수의 채널은 유입구 단부에서 폐쇄되고 배출구 단부에서 개방되는 배출구 채널인, 단계; 및

[0125] - 기재의 유입구 채널 및/또는 배출구 채널 내의 다공성 벽의 표면 상에 무기 입자를 도포하는 단계로서, 무기 입자는 알루미나, 지르코니아, 세리아, 실리카, 티타니아, 산화아연, 탄산아연, 산화칼슘, 탄산칼슘, 실리케이

트 제올라이트, 알루미노실리케이트 제올라이트 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된 제1 무기 성분, 및 제2 무기 성분으로서의 산화망간을 포함하는, 단계를 포함하는, 방법.

[0126] 15. 구현예 14에 있어서, 무기 입자는 건식 코팅 공정 또는 워시코팅 공정에 의해, 바람직하게는 건식 코팅 공정에 의해 도포되는, 방법.

[0127] 16. 구현예 15에 있어서, 무기 입자는 무기 입자 또는 그의 전구체를 사용하여 도포되는, 방법.

[0128] 17. 구현예 1 내지 13 중 어느 하나에 따른 미립자 필터 또는 구현예 14 내지 16 중 어느 하나에 따른 방법으로부터 수득할 수 있거나 수득된 미립자 필터를 포함하고, 가솔린 엔진의 하류에 위치하는, 배기 처리 시스템.

[0129] 18. 가솔린 엔진의 배기 스트림을 처리하는 방법으로서, 배기 스트림을 구현예 1 내지 구현예 13 중 어느 하나에 정의된 바와 같은 미립자 필터 또는 구현예 17에 정의된 바와 같은 배기 처리 시스템과 접촉시키는 단계를 포함하는, 방법.

[0130] 본 발명의 양태는 하기 실시예에 의해 더 완전하게 예시되며, 이는 본 발명의 특정 양태를 예시하기 위해 제시되는 것으로 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0131] **실시예**

[0132] **I. 미립자 필터의 제조**

[0133] **참고예 1**

[0134] 가솔린 미립자 필터 코디어라이트 기재를 기준 필터(블랭크 필터)로 사용하였으며, 이는 143.8 mm (D) × 123.2 mm (L)의 크기, 2.0 L(약 122.1 in^3)의 부피, 300 셀/제곱인치(cpsi)의 셀 밀도, 8 mil의 벽 두께, 및 수은 침투 측정법으로 측정 시 65%의 다공도를 갖는다.

[0135] **비교예 1**

[0136] TWC 워시코트를 블랭크 필터의 유입구 채널 및 배출구 채널 양쪽 모두에 도포함으로써, TWC 코트를 갖는 미립자 필터를 참고예 1의 블랭크 필터와 동일한 필터 기재로부터 제조하였다.

[0137] 유성형 믹서(P-믹서)에서 30.22 g의 9.68 중량% 질산로듐 수용액을 255 g의 고표면적 감마 알루미나 분말 상에 함침시켜 초기 습윤성을 달성하면서 습윤 분말을 형성하였다. 유성형 믹서(P-믹서)에서 14.27 g의 20.5 중량% 질산팔라듐 수용액을 711 g의 세리아/지르코니아(40% 세리아) 복합 분말 상에 함침시켜 초기 습윤성을 달성하면서 습윤 분말을 형성하였다. 1280 g의 탈이온수와 상기 2가지 습윤 분말을 혼합하여 수성 슬러리를 형성하였고, 여기에 78 g의 수산화바륨 8수화물 및 66 g의 21.5 중량% 질산지르코늄 수용액을 첨가하였다. 슬러리의 pH는 질산으로 3.6으로 조정하였다. 슬러리를 4.5 μm의 입도 D_{90}으로 밀링한 후, 워시코트 적재량의 50%를 블랭크 필터의 유입구 채널 내에, 그리고 워시코트 적재량의 나머지 50%를 블랭크 필터의 배출구 채널 내에 코팅하였다. 코팅된 기재를 150℃의 온도에서 1시간 동안 건조한 후, 550℃의 온도에서 1시간 동안 소성하였다.

[0138] 약 0.99 g/in^3(60 g/L)의 워시코트 적재량 및 약 10.0 g/ft^3(0.35 g/L)의 Pd/Rh 비가 5/5인 총 PGM 적재량으로 인-월 TWC 코트를 수득하였다.

[0139] **비교예 2**

[0140] TWC 코트 및 Al_2O_3 무기 입자의 층을 갖는 미립자 필터를 제조하였다.

[0141] 비교예 1에 기술된 바와 동일한 과정을 반복하여 TWC 코트를 갖는 미립자 필터를 먼저 제조하였다. 그런 다음, 고표면적 감마 알루미나 분말을 캐리어 가스와 혼합하여 실온에서 600 m^3/h의 유량으로 필터의 유입구 채널로 송풍하였다. 알루미나 분말을 Sympatec HELOS 레이저 회절 입도 분석기로 측정 시 4.8 μm의 입도 D_{90}까지 건식 밀링하여 전처리하였으며, 공기 중 1100℃에서 4시간 동안 소성 후 비표면적(BET 모델, 77K 질소 흡착 측정)이 61 m^2/g였다. 코팅 후, 유입구 채널 내에 무기 입자의 층이 있는 필터를 550℃의 온도에서 1분 동안 소성하였다. 기능성 재료 층에서 알루미나 입자의 적재량은 3 g/L(0.05 g/in^3)이었다.

[0142] **비교예 3**

[0143] 비교예 2에 기재된 바와 동일한 공정을 반복하여 TWC 코트 및 무기물 입자의 층을 갖는 미립자 필터를 제조하고 이어서 공기 중에 1000℃에서 4시간 동안 10% 스팀의 분위기에서 에이징하였다.

[0144] **비교예 4**

[0145] Al_2O_3 무기 입자의 층을 갖는 미립자 필터를 제조하였다.

[0146] 132.1 mm (D) × 120 mm (L)의 크기, 1.64 L(약 100.4 in^3)의 부피, 200 셀/제곱인치(cpsi)의 셀 밀도, 8.5 mil의 벽 두께, 및 수은 침투 측정법으로 측정 시 55%의 다공도를 갖는 필터 기재로부터 무기 입자의 층을 갖는 미립자 필터를 제조하였다.

[0147] 고표면적 감마 알루미나 분말을 캐리어 가스와 혼합하여 실온에서 600 m^3/h의 유량으로 필터의 유입구 채널로 송풍하였다. 알루미나 분말을 Sympatec HELOS 레이저 회절 입도 분석기로 측정 시 4.8 μm의 입도 D_{90}까지 건식 밀링하여 전처리하였으며, 공기 중 1100℃에서 4시간 동안 소성 후 비표면적(BET 모델, 77K 질소 흡착 측정)이 61 m^2/g였다.

[0148] 코팅 후, 유입구 채널 내에 무기 입자의 층이 있는 필터를 550℃의 온도에서 1분 동안 소성하였다. 무기 입자의 층에서 알루미나 입자의 적재량은 3.75 g/L(약 0.06 g/in^3)이었다.

[0149] **비교예 5**

[0150] TWC 코트 및 Al_2O_3와 MnO_2(50 : 1)의 무기 입자의 층을 갖는 미립자 필터를 제조하였다.

[0151] 비교예 1에 기술된 바와 동일한 과정을 반복하여 TWC 코트를 갖는 미립자 필터를 먼저 제조하였다. 이어서, 고표면적 감마 알루미나 분말과 이산화망간(MnO_2) 분말의 50 : 1 중량비의 혼합물을 캐리어 가스와 혼합하여 실온에서 600 m^3/h의 유량으로 필터의 유입구 채널로 송풍하였다. 알루미나 분말을 Sympatec HELOS 레이저 회절 입도 분석기로 측정 시 4.8 μm의 입도 D_{90}까지 건식 밀링하여 전처리하였으며, 공기 중 1100℃에서 4시간 동안 소성 후 비표면적(BET 모델, 77K 질소 흡착 측정)이 61 m^2/g였다. MnO_2 분말을 6.8 μm의 입도 D_{90}까지 건식 밀링하여 전처리하였다.

[0152] 코팅 후, 유입구 채널 내에 무기 입자의 층이 있는 필터를 550℃의 온도에서 1분 동안 소성하였다. 무기 입자의 층에서 알루미나의 적재량은 3 g/L(약 0.05 g/in^3)이었고 MnO_2의 적재량은 0.06 g/L(약 0.001 g/in^3)이었다.

[0153] **발명 실시예 1**

[0154] 알루미나 분말 대 이산화망간 분말의 중량비가 20 : 1인 점을 제외하고는 비교예 5에 기술된 바와 동일한 공정을 반복하여 TWC 코트 및 Al_2O_3와 MnO_2(20 : 1)의 무기 입자의 층을 갖는 미립자 필터를 제조하였다. 무기 입자의 층에서 알루미나의 적재량은 3 g/L(약 0.05 g/in^3)이었고 MnO_2의 적재량은 0.15 g/L(약 0.0025 g/in^3)이었다.

[0155] **발명 실시예 2**

[0156] 발명 실시예 1에 기재된 바와 동일한 공정을 반복하여 TWC 코트 및 무기 입자의 층을 갖는 미립자 필터를 제조하고 이어서 공기 중에 1000℃에서 4시간 동안 10% 스팀의 분위기에서 에이징하였다.

[0157] **발명 실시예 3**

[0158] 알루미나 분말 대 이산화망간 분말의 중량비가 10 : 1인 점을 제외하고는 비교예 5에 기술된 바와 동일한 공정을 반복하여 TWC 코트 및 Al_2O_3와 MnO_2(10 : 1)의 무기 입자의 층을 갖는 미립자 필터를 제조하였다. 무기 입자의 층에서 알루미나의 적재량은 3 g/L(약 0.05 g/in^3)이었고 MnO_2의 적재량은 0.3 g/L(약 0.005 g/in^3)이었다.

[0159] **발명 실시예 4**

[0160] Al_2O_3와 MnO_2(5 : 4)의 무기 입자의 층 갖는 미립자 필터를 제조하였다.

[0161] 132.1 mm (D) × 120 mm (L)의 크기, 1.64 L(약 100.4 in^3)의 부피, 200 셀/제곱인치(cpsi)의 셀 밀도, 8.5 mil의 벽 두께, 및 수은 침투 측정법으로 측정 시 55%의 다공도를 갖는 필터 기재로부터 무기 입자의 층을 갖는 미립자 필터를 제조하였다.

[0162] 고표면적 감마 알루미나 분말과 이산화망간(MnO_2) 분말의 5 : 4 중량비의 혼합물을 캐리어 가스와 혼합하여 실온에서 600 m^3/h의 유량으로 필터의 유입구 채널로 송풍하였다. 알루미나 분말을 Sympatec HELOS 레이저 회절 입도 분석기로 측정 시 4.8 μm의 입도 D_{90}까지 건식 밀링하여 전처리하였으며, 공기 중 1100℃에서 4시간 동안 소성 후 비표면적(BET 모델, 77K 질소 흡착 측정)이 61 m^2/g였다. MnO_2 분말을 6.8 μm의 입도 D_{90}까지 건식 밀링하여 전처리하였다.

[0163] 코팅 후, 유입구 채널 내에 무기 입자의 층이 있는 필터를 550℃의 온도에서 1분 동안 소성하였다. 무기 입자의 층에서 알루미나의 적재량은 3.75 g/L(약 0.06 g/in^3)이었고 MnO_2의 적재량은 3 g/L(약 0.05 g/in^3)이었다.

[0164] **II. 여과 성능**

[0165] II.1 배압

[0166] 미립자 필터를 600 m^3/h의 냉기 유동 하에서 SuperFlow SF-1020 Flowbench에 의해 측정되는 배압에 대해 조사하였다.

[0167] II.2 여과 효율

[0168] 신품 상태(0 km 또는 출고 상태)에서 미립자 필터의 여과 효율을, 다이(2-에틸-헥실) 세바케이트 에어로졸을 입자로 사용하여, 600 m^3/h의 냉기 유동으로 고정식 공기 필터 성능 시험 벤치에서 "BS EN ISO 29463-5: 2018 - 파트 5: 필터 요소의 시험 방법"에 정의된 표준 절차에 따라 측정하였다. 시험되는 필터의 상류 및 하류 모두에 대해 PN 카운터에 의해 0.10 내지 0.15 μm 범위의 입자의 입자 수(PN)를 기록하였다. 신품 여과 효율(FFE)은 다음의 식에 따라 계산되었다:

[0169] $$FFE = (1 - \frac{PN_{(하류)}}{PN_{(상류)}}) \times 100\%$$.

[0170] 시험 결과가 하기 표에 요약되어 있다.

[0171]

실시예	TWC 코트	무기 입자의 층	제1 및 제2 성분	배압(mbar)	FFE (%)
참고예 1	없음	없음	/	23	73
비교예 1	있음	없음	/	25	72
비교예 2	있음	있음	Al_2O_3	30	85
비교예 5	있음	있음	98.04% Al_2O_3, 1.96% MnO_2	30	85
발명 실시예 1	있음	있음	95.24% Al_2O_3, 4.76% MnO_2	30	87
발명 실시예 3	있음	있음	90.91% Al_2O_3, 9.09% MnO_2	29	87

[0172] 비교예 1과 참고예 1의 비교로부터, TWC 코트를 갖는 미립자 필터는 비록 비교적 낮은 배압이 유지되었지만, 블랭크 필터보다 신품 여과 효율(FFE)이 더 낮음을 알 수 있는데, 이는 TWC 성분이 미립자 필터의 기재의 다공성 벽 내로 침투하기 때문일 수 있다.

[0173] 비교예 2에 나타낸 바와 같이, 신품 여과 효율은 허용 가능한 수준의 배압 증가와 함께, 미립자 필터의 기재의 유입구 채널의 다공성 벽 상에 무기 입자의 층을 도포함으로써 개선될 수 있다.

[0174] 놀랍게도, 미립자 필터의 기재의 다공성 벽 상에 2% MnO_2를 Al_2O_3과 함께 도포함으로써 신품 여과 효율을 더욱

개선할 수 있다는 것이 밝혀졌다. 발명 실시예 1 및 3의 미립자 필터는 비교예 2의 미립자 필터보다 2% 더 높은 신품 여과 효율(FFE)을 나타내는 반면, 비교예 5의 미립자 필터는 그렇지 않았다. 상기에 기재된 바와 같이 0.10 및 0.15 μm를 사용하는 시험 방법에 따라 FFE가 2% 증가하는 것은 당업계에서 유의한 것으로 인정될 것이다.

[0175] **III. 배기 제거 성능**

[0176] 695℃의 미립자 필터의 유입구 온도로, 0.98에서 1.02까지 람다 스캐닝을 통해, 2.0 L 터보 차징 가솔린 엔진 벤치에서 비교예 3 및 발명 실시예 2의 미립자 필터에 대한 THC, CO 및 NOx 전환율을 측정하였다. 시험되는 필터의 상류 및 하류 둘 다에 대해 THC, CO 및 NOx 농도를 기록하였다. THC, CO 및 NOx 전환율을 하기 식에 따라 계산하였다

[0177] $$\text{전환율} = \left(1 - \frac{\text{농도}_{(\text{하류})}}{\text{농도}_{(\text{상류})}}\right) \times 100\%$$.

[0178] 시험 결과가 하기 표에 요약되어 있다.

실시예	제1 및 제2 성분	THC Conv.	CO Conv.	NOx Conv.
발명 실시예 2	95.24% Al_2O_3, 4.76% MnO_2	유사함	유사함	유사함
비교예 3	Al_2O_3			

[0179] Conv.: 전환율

[0180] THC, CO 및 NOx 전환율 시험 결과가 각각 도 3a, 도 3b, 및 도 3c에 도시되어 있다.

[0181] 놀랍게도, 동일한 층에 Al_2O_3 입자와 함께 존재하는 MnO_2 입자는, MnO_2를 함유하지 않는 비교예 3과 비교하여, 발명 실시예 2의 미립자 필터의 촉매 활성에 피독 효과를 주지 않는다는 것이 밝혀졌다.

[0182] **IV. 필터 재생 성능 (그을음 연소 활성)**

[0183] 그을음 연소 활성의 측정 전에, 2.0 L 터보 차징 가솔린 엔진에서 각각 약 7 g의 그을음을 비교예 4 및 발명 실시예 4의 미립자 필터에 미리 적재하였다.

[0184] 하기 절차에 따라 2.0 L 터보 차징 가솔린 엔진에서 미립자 필터의 그을음 연소 활성을 평가하였다:

[0185] 제1 단계: 온도를 램핑하여 필터의 유입구 온도가 600℃에 도달하도록 엔진을 풍부 조건에서 2000 rpm 엔진 속도로 작동시켰다.

[0186] 제2 단계: 이어서, 엔진을 1.05의 공기/연료 비(λ)로 75초 동안 희박 조건에서 1000 rpm 엔진 속도로 작동시켰다.

[0187] 절차 중에, 필터의 유입구 온도(T-유입구)와 베드 온도(T-베드, 배출구 단부 1인치 전에 위치함)를 측정하고, O_2 농도를 또한 필터의 유입구(O_2-유입구) 및 배출구(O_2-배출구) 둘 다에 대해 측정했다. 베드 온도(T-베드)의 증가는 CO_2로의 그을음 연소로 인해 필터에서 발열이 발생함을 나타낸다. 필터의 배출구에서 O_2 농도의 감소는 CO_2로의 그을음 연소로 인해 그을음 층에서 산소가 소비됨을 나타낸다.

[0188] 시험 결과가 하기 표에 요약되어 있다.

실시예	TWC 코트	무기 입자의 층	제1 및 제2 성분
비교예 4	없음	있음	Al_2O_3
발명 실시예 4	없음	있음	55.56%Al_2O_3, 44.44% MnO_2

[0189]

[0190] 온도 측정치가 도 4a 및 4b에 도시되어 있으며, 산소 소비량 측정치가 도 5a 및 5b에 도시되어 있다.

[0191] 발명 실시예 4의 미립자 필터에 대해서는 도 4a에 도시된 바와 같이 그을음 연소에 기인하는 가파른 온도 상승이 관찰되었지만, 유입구 온도(T-유입구)는 떨어졌다. 비교예 4의 미립자 필터에 대해서는 도 4b에 도시된 바와 같이 600℃를 초과하는 베드 온도(T-베드)의 주목할 만한 상승은 관찰되지 않았다.

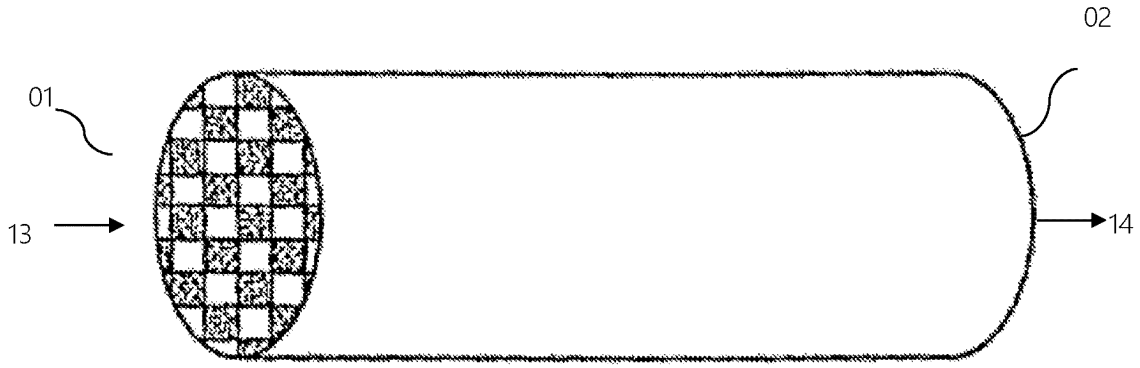
[0192] 발명 실시예 4의 미립자 필터에 대해서는 도 5a에 도시된 바와 같이 희박 조건(1000 rpm에서 λ = 1.05)에서 제 2 단계 동안 미립자 필터에서 명백한 O_2 소모가 관찰되었으며, 이는 그을음 연소에 기인한다. 그러나, 도 5b에 도시된 바와 같이, 비교예 4의 미립자 필터에 대해서는 O_2 소모가 관찰되지 않았다.

[0193] 본 발명에 따른 Al_2O_3 입자 및 MnO_2 입자를 함유하는 무기 입자의 층을 갖는 미립자 필터의 재생은 훨씬 더 낮은 온도에서 시작될 수 있음을 알 수 있다. Al_2O_3 입자를 포함하는 층에 MnO_2를 첨가함으로써 필터의 그을음 염소 활성을 개선할 수 있음이 입증되었다.

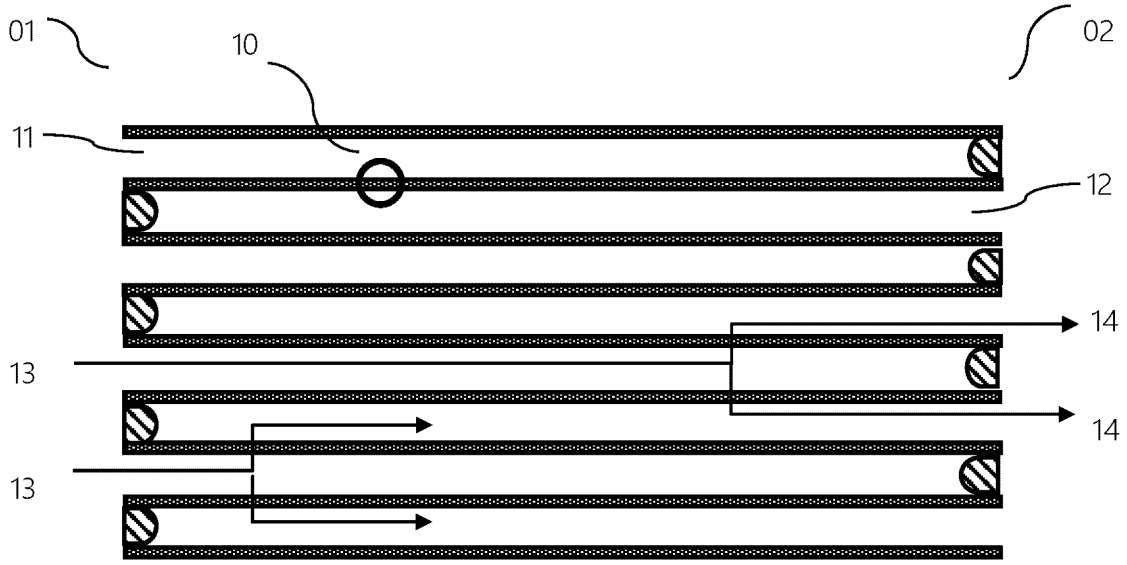
[0194] 본원의 발명은 특정 구현예를 참조하여 기술되었지만, 이들 구현예는 본 발명의 원리 및 응용을 단지 예시하는 것임을 이해하여야 한다. 본 발명의 방법 및 장치에 대해 다양한 수정 및 변형이 본 발명의 사상 및 범주로부터 벗어남이 없이 이루어질 수 있음이 당업자에게 명백할 것이다. 따라서, 본 발명은 첨부된 청구범위 및 그 등가물의 범위 내에 있는 수정 및 변형을 포함하는 것으로 의도된다.

도면

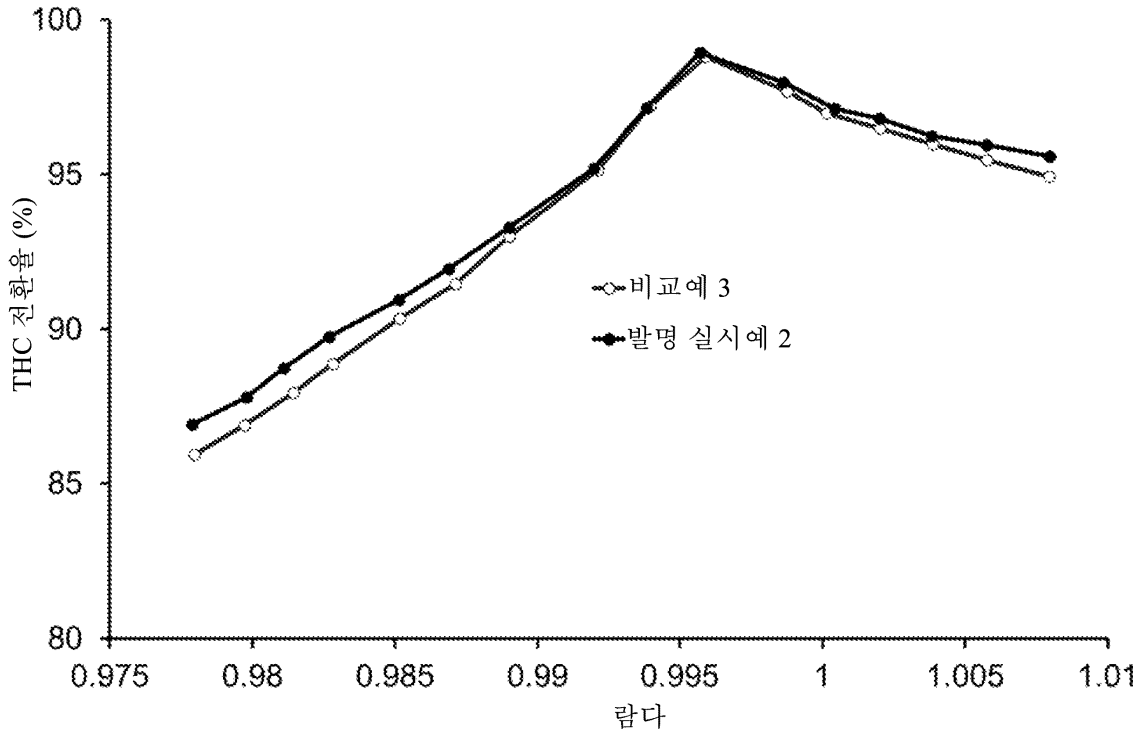
도면1



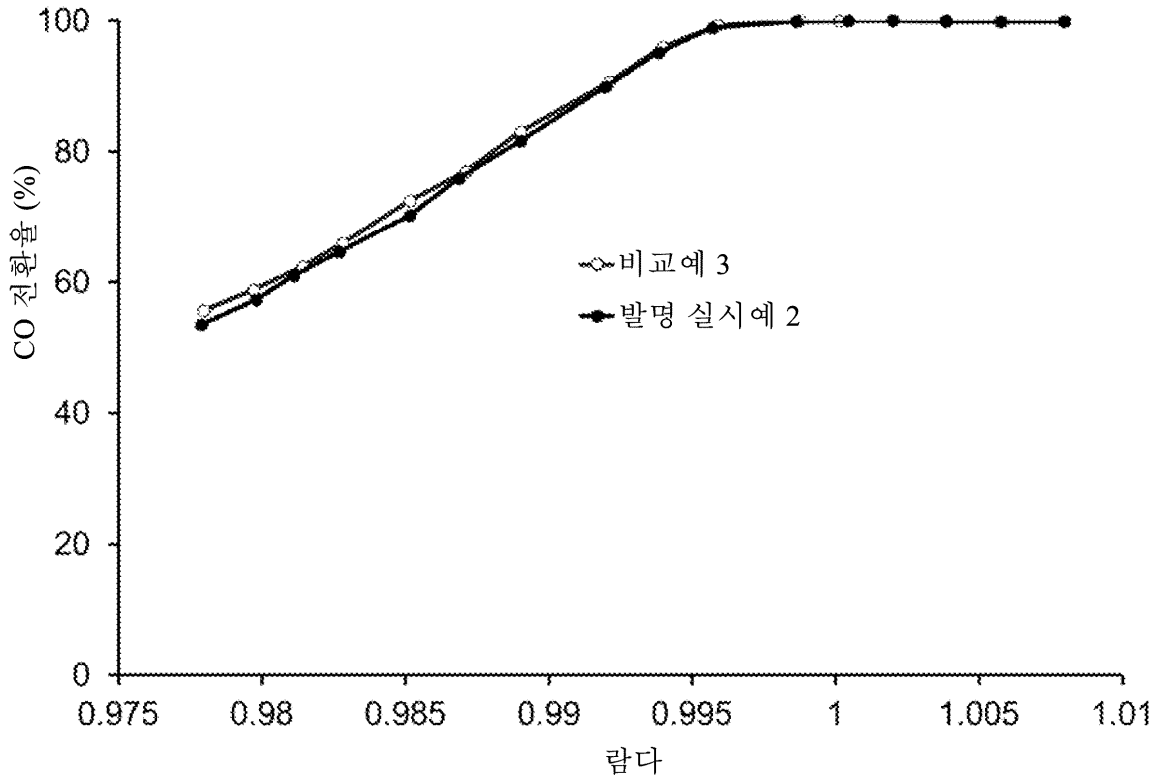
도면2



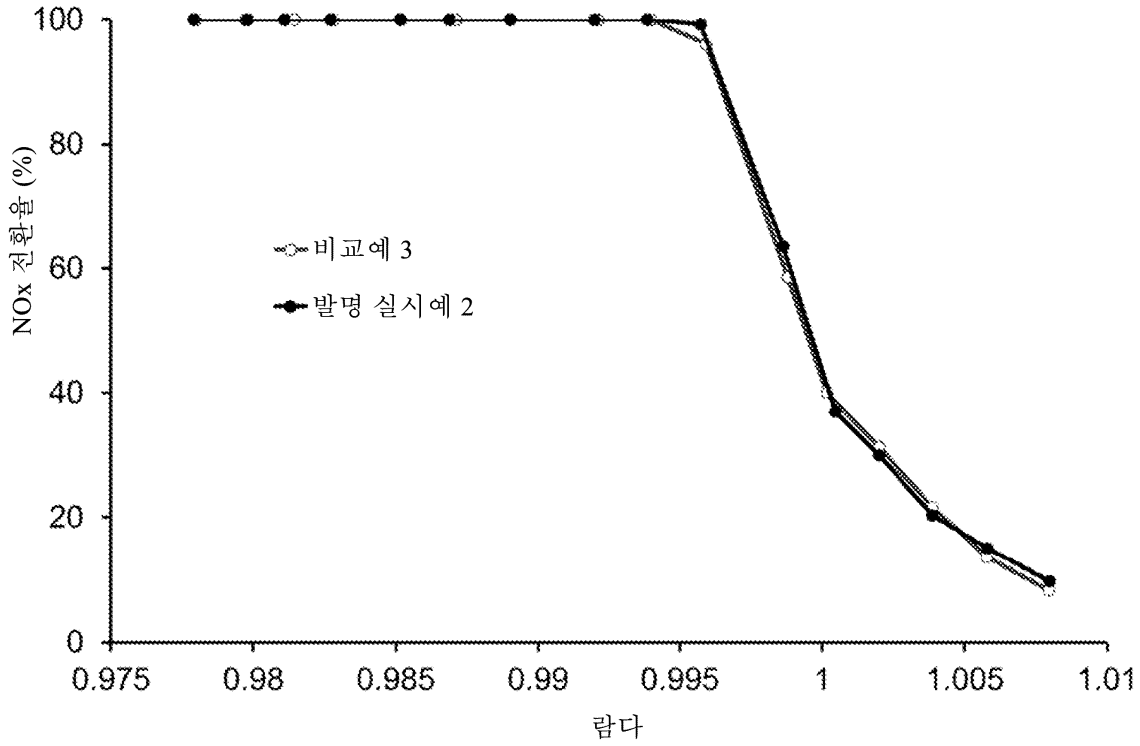
도면3a


100
95
90
85
80
THC 전환율 (%)
비교예 3
발명 실시예 2
0.975
0.98
0.985
0.99
0.995
1
1.005
1.01
람다

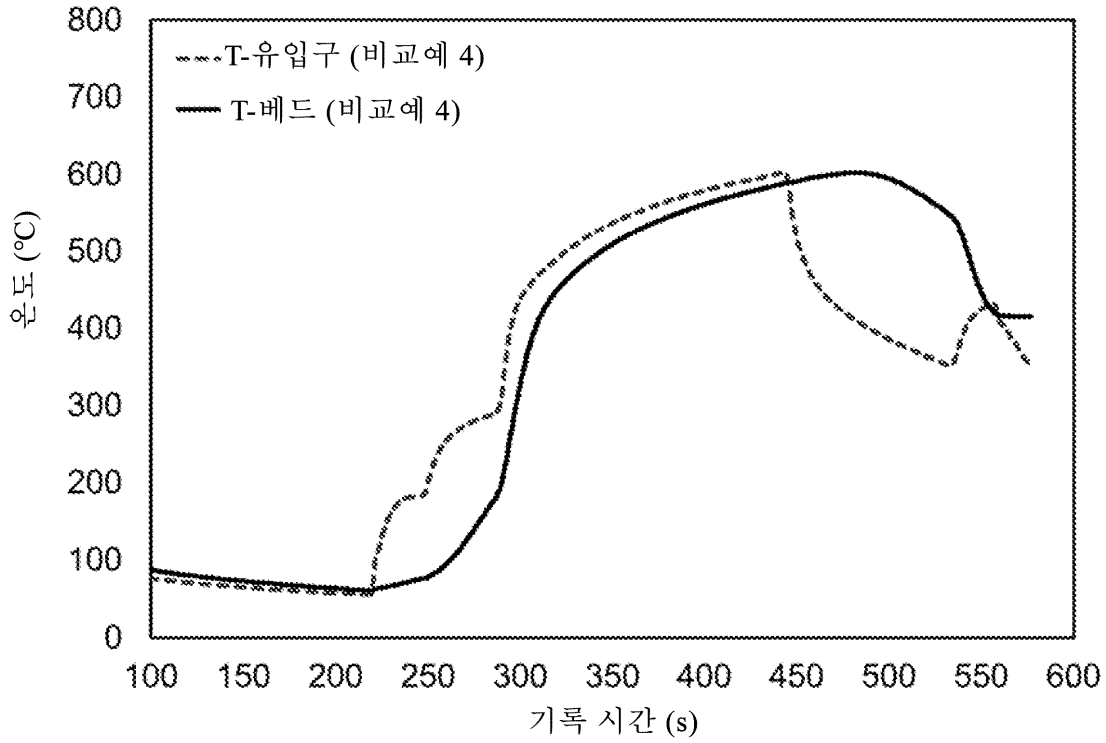
도면3b


100
80
60
40
20
0
CO 전환율 (%)
비교예 3
발명 실시예 2
0.975
0.98
0.985
0.99
0.995
1
1.005
1.01
람다

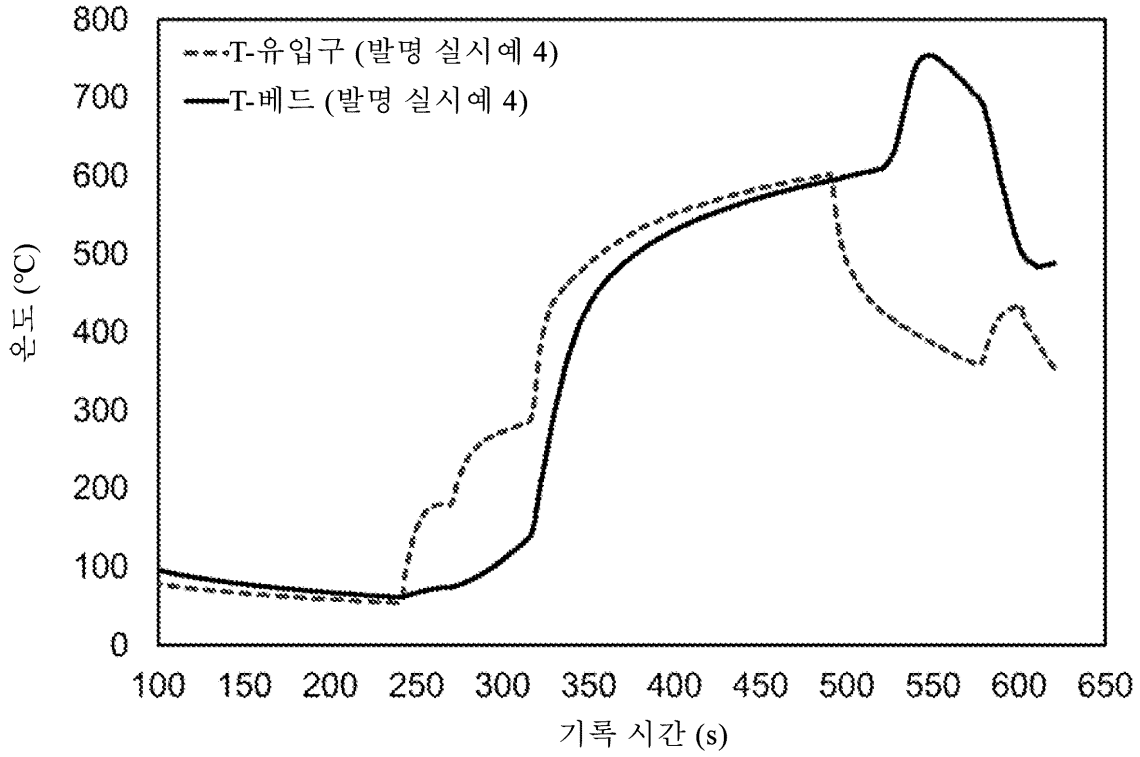
도면3c


100
80
60
40
20
0
NOx 전환율 (%)
비교예 3
발명 실시예 2
0.975
0.98
0.985
0.99
0.995
1
1.005
1.01
람다

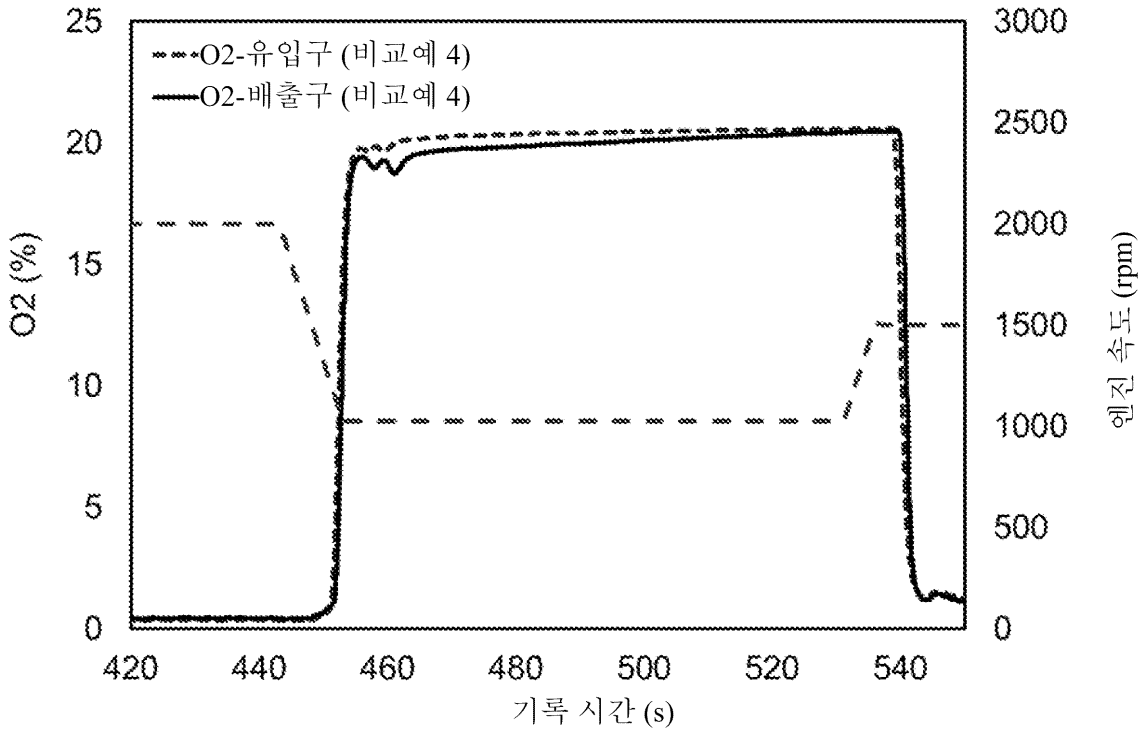
도면4a


800
700
600
500
400
300
200
100
0
온도 (℃)
T-유입구 (비교예 4)
T-베드 (비교예 4)
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
600
기록 시간 (s)

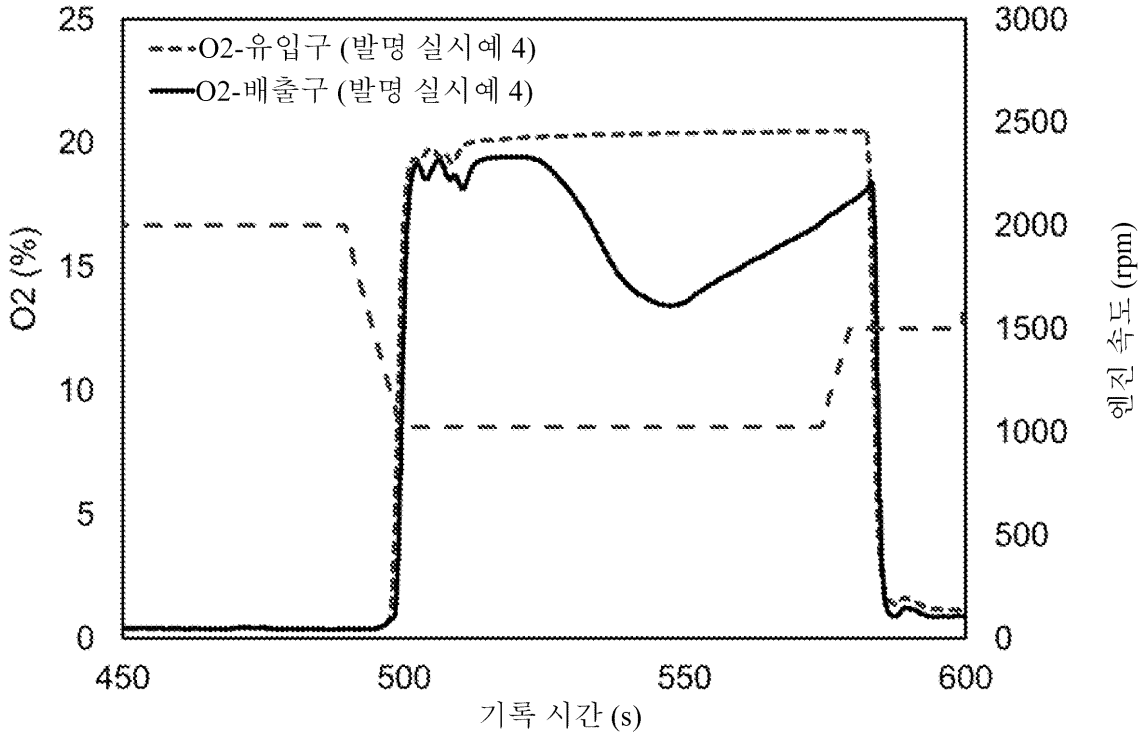
도면4b


T-유입구 (발명 실시예 4)
T-베드 (발명 실시예 4)
온도 (℃)
800
700
600
500
400
300
200
100
0
100 150 200 250 300 350 400 450 500 550 600 650
기록 시간 (s)

도면5a


O2-유입구 (비교예 4)
O2-배출구 (비교예 4)
O2 (%)
25
20
15
10
5
0
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
엔진 속도 (rpm)
420 440 460 480 500 520 540
기록 시간 (s)

도면5b


O2-유입구 (발명 실시예 4)
O2-배출구 (발명 실시예 4)
O2 (%)
엔진 속도 (rpm)
기록 시간 (s)
25
20
15
10
5
0
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
450
500
550
600