

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2019-0028807 (43) 공개일자 2019년03월19일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>F01N 3/28</i> (2006.01) <i>F01N 3/035</i> (2006.01) <i>F01N 3/10</i> (2006.01) (52) CPC특허분류 <i>F01N 3/2803</i> (2013.01) <i>F01N 3/035</i> (2013.01)		(71) 출원인 바스프 코포레이션 미국 뉴저지주 07932 플로르햄 파크 파크 애비뉴 100
(21) 출원번호 10-2019-7006331 (22) 출원일자(국제) 2017년07월25일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2019년03월04일 (86) 국제출원번호 PCT/EP2017/068776 (87) 국제공개번호 WO 2018/024547 국제공개일자 2018년02월08일 (30) 우선권주장 16182968.4 2016년08월05일 유럽특허청(EPO)(EP)	(72) 발명자 크라빌론 야노슈 독일 30173 한노버 젤리그만날레 1 지문트 스테판 독일 30173 한노버 젤리그만날레 1 (뒷면에 계속) (74) 대리인 제일특허법인(유)	

전체 청구항 수 : 총 32 항

(54) 발명의 명칭 **가솔린 엔진 배출물 처리 시스템용 4원 전환 촉매**

(57) 요약

본 발명의 촉매화된 미립자 필터는, 상기 촉매화된 미립자 필터가 상기 미립자 필터의 비코팅 다공도 미만의 코팅 다공도를 갖도록, 미립자 필터의 벽을 투과하는 3원 전환(TWC) 촉매 물질을 포함한다. 상기 코팅 다공도는, 상기 TWC 촉매 물질의 위시코트 적재량에 선형 비례한다. 코팅 배압은 상기 엔진의 성능에 무해하다. 상기 촉매화된 미립자 필터는, 탄화수소, 일산화탄소, 질소 산화물 및 미립자를 포함하는 배기 스트림의 처리를 위해, 가솔린 직접 분사 엔진 하류의 배출물 처리 시스템에 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

F01N 3/101 (2013.01)

F01N 2260/14 (2013.01)

F01N 2330/48 (2013.01)

F01N 2510/0682 (2013.01)

Y02T 10/22 (2013.01)

(72) 발명자

지아니 아틸리오

중국 201206 상하이 루치아오 로드 넘버 239

슈미츠 토마스

독일 30173 한노버 젤리그만날레 1

젤 올리버

독일 31582 님부르크/베제르 그로셰 드라켄부르거
스트라셰 133

마셰르만 크누트

미국 07083 뉴저지주 유니온 루트 22 웨스트 2655

명세서

청구범위

청구항 1

탄화수소, 일산화탄소, 질소 산화물 및 미립자를 포함하는 배기 스트림의 처리를 위한, 가솔린 직접 분사(gasoline direct injection) 엔진 하류의 배출물 처리 시스템으로서, 이때

상기 배출물 처리 시스템이, 미립자 필터의 벽을 통과하는 3원 전환(three-way conversion; TWC) 촉매 물질을 포함하는 촉매화된 미립자 필터를 포함하고,

상기 촉매화된 미립자 필터가, 상기 미립자 필터의 비코팅 다공도(uncoated porosity) 미만의 코팅 다공도(coated porosity)를 갖는, 배출물 처리 시스템.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

임의적으로, 증착된 위시코트의 영역을 제외하고는, 상기 미립자 필터의 벽의 표면 상에 상기 촉매 물질의 적층(layering)이 존재하지 않는, 배출물 처리 시스템.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 코팅 다공도가, 상기 TWC 촉매 물질의 위시코트 적재량에 선형 비례하는, 배출물 처리 시스템.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 코팅 다공도가, 상기 비코팅 다공도의 75% 내지 95%인, 배출물 처리 시스템.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 코팅 다공도가, 상기 비코팅 다공도의 80% 내지 95%인, 배출물 처리 시스템.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 촉매화된 미립자 필터의 코팅 배압(coated backpressure)이 상기 엔진의 성능에 무해한, 배출물 처리 시스템.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

약 60 g/L 이하의 위시코트 적재량의 경우, 상기 촉매화된 미립자 필터가, 비코팅 배압(uncoated backpressure)에 비해 15%±3% 이하로 증가된 코팅 배압을 갖는, 배출물 처리 시스템.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 미립자 필터가, 200 내지 300 CPSI(cells per square inch) 및 6 내지 14 mil의 벽 두께를 포함하고,

상기 촉매화된 미립자 필터가, 비코팅 배압에 비해 50% 이하로 증가된 코팅 배압을 갖는, 배출물 처리 시스템.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 미립자 필터가 약 13 μm 내지 약 25 μm 범위의 평균 기공 직경을 포함하는, 배출물 처리 시스템.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 미립자 필터가 약 6 mil(152 μm) 내지 약 14 mil(356 μm) 범위의 벽 두께 및 55 내지 70% 범위의 비코팅 다공도를 포함하는, 배출물 처리 시스템.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 TWC 촉매 물질이, 상기 미립자 필터의 주입구쪽, 배출구쪽 또는 이들 둘 다를 투과하는 단일 위시코트 조성물로부터 형성된, 배출물 처리 시스템.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

제 1 단일 위시코트 층이 상류 말단으로부터 상기 미립자 필터의 축방향 길이의 약 0 내지 100%까지를 따라 상기 주입구쪽에 존재하고,

제 2 단일 위시코트 층이 하류 말단으로부터 상기 미립자 필터의 축방향 길이의 약 0 내지 100%까지를 따라 상기 배출구쪽에 존재하고, 이때

상기 제 1 및 상기 제 2 단일 위시코트 층들 중 적어도 하나는 0% 초과 양으로 존재하는, 배출물 처리 시스템.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 제 1 단일 위시코트 층이 상류 말단으로부터 상기 미립자 층의 축방향 길이의 약 50 내지 100%까지를 따라 상기 주입구쪽에 존재하고,

상기 제 2 단일 위시코트 층이 하류 말단으로부터 상기 미립자 필터의 축방향 길이의 약 50 내지 100%까지를 따라 상기 배출구쪽에 존재하는, 배출물 처리 시스템.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 제 1 단일 위시코트 층이 상류 말단으로부터 상기 미립자 층의 축방향 길이의 약 50 내지 55%까지를 따라 상기 주입구쪽에 존재하고,

상기 제 2 단일 위시코트 층이 하류 말단으로부터 상기 미립자 필터의 축방향 길이의 약 50 내지 55%까지를 따라 상기 배출구쪽에 존재하는, 배출물 처리 시스템.

청구항 15

제 11 항에 있어서,

상기 단일 위시코트 층이 상류 말단으로부터 상기 미립자 필터의 축방향 길이의 약 100%까지를 따라 상기 주입구쪽에 존재하고,

상기 배출구쪽에는 위시코트 층이 존재하지 않는, 배출물 처리 시스템.

청구항 16

제 11 항에 있어서,

상기 단일 위시코트 층이 하류 말단으로부터 상기 미립자 필터의 축방향 길이의 약 100%까지를 따라 상기 배출 구쪽에 존재하고,

상기 주입구쪽에는 위시코트 층이 존재하지 않는, 배출물 처리 시스템.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

상기 TWC 촉매 물질을 약 1 내지 약 5 g/in^3 (약 60 내지 약 300 g/L)의 양으로 포함하는 배출물 처리 시스템.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

상기 비코팅 다공도는 상기 미립자 필터의 부피에 대한 상기 미립자 필터의 기공 부피의 %이고, 55 내지 70% 범위인, 배출물 처리 시스템.

청구항 19

제 1 항에 있어서,

상기 TWC 촉매 물질이 로듐, 팔라듐, 세리아 또는 세리아 복합체 및 알루미늄을 포함하는, 배출물 처리 시스템.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

상기 미립자 필터가 코오디에라이트, 알루미늄, 규소 카바이드, 알루미늄 티타네이트 또는 플라이트를 포함하는, 배출물 처리 시스템.

청구항 21

탄화수소, 일산화탄소, 질소 산화물 및 미립자를 포함하는 배기 스트림의 처리를 위한, 가솔린 직접 분사 엔진 하류의 배출물 처리 시스템 내에 위치하는 촉매화된 미립자 필터로서, 이때

상기 촉매화된 미립자 필터가,

약 6 mil(152 μm) 내지 약 14 mil(356 μm) 범위의 벽 두께 및 55 내지 70% 범위의 다공도를 포함하는 미립자 필터; 및

상기 미립자 필터의 벽을 투과하는, 약 1.0 g/in^3 내지 약 4 g/in^3 (120 g/L 내지 244 g/L) 범위의 양의 3원 전환(TWC) 촉매 물질

을 포함하는, 촉매화된 미립자 필터.

청구항 22

탄화수소, 일산화탄소, 질소 산화물 및 미립자를 포함하는 배기 가스의 처리 방법으로서, 이때

상기 방법이,

제 21 항에 따른 촉매화된 미립자 필터를 수득하는 단계; 및

상기 촉매화된 미립자 필터를 가솔린 직접 분사 엔진 하류에 위치시키는 단계

를 포함하고,

상기 가솔린 직접 분사 엔진의 조작시, 상기 엔진으로부터의 배기 가스가 상기 촉매화된 미립자 필터와 접촉하는, 처리 방법.

청구항 23

미립자 필터를 수득하는 단계;

2 내지 7 범위의 pH를 갖는 3원 전환(TWC) 촉매 물질의 슬러리를 형성하는 단계; 및

상기 TWC 촉매 물질을 상기 미립자 필터 내로 투과시켜, 촉매화된 미립자 필터가 상기 미립자 필터의 비코팅 다공도 미만의 코팅 다공도를 갖도록, 촉매화된 미립자 필터를 형성하는 단계

를 포함하는, 촉매화된 미립자 필터의 제조 방법.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

상기 슬러리가, 20℃에서 약 5 내지 40 mPa·s 미만 범위의 동적 점도(dynamic viscosity), 및 0 내지 25 중량 % 고형분의 고형분 함량을 갖는, 제조 방법.

청구항 25

제 23 항에 있어서,

상기 pH가 3 내지 5 범위인, 제조 방법.

청구항 26

제 23 항에 있어서,

임의적으로, 중첩된 위시코트 영역 내를 제외하고는, 상기 미립자 필터의 벽 표면 상에 촉매 물질의 적층이 존재하지 않는, 제조 방법.

청구항 27

제 23 항에 있어서,

상기 코팅 다공도가 상기 TWC 촉매 물질의 위시코트 적재량에 선형 비례하는, 제조 방법.

청구항 28

제 23 항에 있어서,

상기 코팅 다공도가 상기 비코팅 다공도의 75 내지 98%인, 제조 방법.

청구항 29

제 23 항에 있어서,

상기 코팅 다공도가 상기 비코팅 다공도의 80 내지 95%인, 제조 방법.

청구항 30

제 23 항에 있어서,

상기 촉매화된 미립자 필터의 코팅 배압이 상기 엔진의 성능에 무해한, 제조 방법.

청구항 31

제 23 항에 있어서,

60 g/L의 위시코트 적재량의 경우, 상기 촉매화된 미립자 필터가, 비코팅 배압에 비해 15%±3% 이하로 증가된 코팅 배압을 갖는, 제조 방법.

청구항 32

제 23 항에 있어서,

상기 미립자 필터가 200 내지 300 CPSI(cell per square inch) 및 6 내지 14 mil 범위의 벽 두께를 포함하고,

상기 촉매화된 미립자 필터가, 비코팅 배압에 비해 50% 이하로 증가된 코팅 배압을 갖는, 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로, 미립자와 함께 탄화수소, 일산화탄소, 및 질소 산화물을 함유하는 가솔린 엔진의 기체 스트림을 처리하는데 사용되는 촉매를 갖는 배출물 처리 시스템에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은, 3원 전환(three-way conversion, TWC) 촉매 및 미립자 필터를 포함하는 4원 전환기(four-way converter, FWC)에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 가솔린 엔진의 미립자 배출물은, 유로(Euro) 6 표준(2014)을 비롯한 규제의 적용을 받고 있다. 작동 체제가 미세한 미립자를 형성시키는 특정한 가솔린 직접 분사(gasoline direct injection, GDI) 엔진이 개발되었다. 가솔린 엔진을 위한 후처리 시스템은 미립자 물질 표준을 달성할 필요가 있다. 디젤 린번 엔진에 의해 생성되는 미립자들과는 대조적으로, 가솔린 엔진(예컨대, GDI 엔진)에 의해 생성되는 미립자들은 더 미세하고 더 소량인 경향이 있다. 이는, 가솔린 엔진에 비해, 디젤 엔진의 상이한 연소 조건에 의한 것이다. 예를 들어, 가솔린 엔진은 디젤 엔진보다 더 고온에서 작동한다. 또한, 탄화수소 성분은, 디젤 엔진에 비해, 가솔린 엔진의 배출물에서 상이하다.

[0003] 미연소 탄화수소, 일산화탄소 및 질소 산화물 오염물의 배출은 지속적으로 규제되어야 한다. 따라서, 3원 전환(TWC) 촉매를 함유하는 촉매 전환기가 내연 엔진의 배기 가스 라인에 위치한다. 상기 촉매는, 미연소 탄화수소 및 일산화탄소의 배기 가스 스트림 내 산소에 의한 산화뿐만 아니라 질소 산화물에서 질소로의 환원도 촉진한다.

[0004] 미립자 트랩(trap) 상에 또는 이의 내부에 코팅된 TWC 촉매를 포함하는 촉매화된 미립자 트랩은 미국 특허 제 8,173,087 호(웨이(Wei))에 제공된다. 상기 TWC 촉매는, 상기 필터의 주입구쪽, 배출구쪽 또는 이들 둘 다 상에 코팅될 수 있다. 미국 특허 제 8,173,087 호는, 필터가 새로운 것인 경우 GDI 가솔린 엔진으로부터의 일부 미립자가 필터에 의해 트랩핑되는 것을 피할 수 있으며, 초기 여과 효율 문제를 처리하기 위해 촉매 위시코트의 박층을 필터 벽 상에 코팅할 수 있음을 확인하였다. 또한, 미립자 필터를 갖는 가솔린 엔진 배출물 처리 시스템이 미국 특허 제 8,815,189 호(아놀드(Arnold))에 제공된다. 미국 특허 제 8,815,189 호의 3원 전환(TWC) 촉매 또는 산화 촉매는, 비코팅 다공도(uncoated porosity)와 실질적으로 동일한 코팅 다공도(coated porosity)를 갖는 미립자 필터 상에 및 이의 내부에 코팅된다.

[0005] 배출 기술은 배기 시스템의 배압 및 부피 제약에 의해 제한된다. 즉, 한정된 배압 및 부피 내에서, 임의의 신규 기술은 이들 중 하나에 대한 영향을 최소로 갖거나 전혀 갖지 않아야 한다.

[0006] 미립자 물질 배출을 만족시키면서, 조절된 HC, NO_x, 및 CO 전환율이 달성될 수 있도록, 배압의 과도한 증가 없이 효율적인 필터와 접목된 충분한 TWC를 제공하는 촉매화된 필터를 제공하는 것이 지속적으로 필요하다.

발명의 내용

[0007] 기체 배출물(예컨대, 탄화수소, 질소 산화물 및 일산화탄소)을 처리하는 것에 더하여 미립자를 포획하기 위해, 가솔린 엔진과 함께 사용하기에 적합한 배기 시스템 및 구성요소가 제공된다. 관심사는, 배압에 대한 최소한의 영향과 함께 완전한 3원 전환(TWC) 기능성을 제공하는, 가솔린 엔진(GPF 또는 PFG)용 미립자 필터를 제공하는 것이다.

[0008] 제 1 양태에서, 탄화수소, 일산화탄소, 질소 산화물 및 미립자를 포함하는 배기 스트림을 처리하기 위한, 가솔린 직접 분사 엔진 하류의 배기물 처리 시스템이 제공되며, 상기 배기물 처리 시스템은 촉매화된 미립자 필터를 포함하고, 상기 촉매화된 미립자 필터는 미립자 필터의 벽을 투과하는 3원 전환(TWC) 촉매 물질을 포함하고, 상기 촉매화된 미립자 필터는 상기 미립자 필터의 비코팅 다공도 미만의 코팅 다공도를 갖는다.

[0009] 하나 이상의 실시양태에서, 임의적으로, 중첩된 위시코트의 영역을 제외하고는, 상기 미립자 필터의 벽의 표면 상에 상기 촉매 물질의 적층(layering)이 존재하지 않는다. 코팅 다공도는 TWC 촉매 물질의 위시코트 적재량(loading)에 선형 비례한다. 코팅 다공도는 비코팅 다공도의 75 내지 98%일 수 있다. 코팅 다공도는 비코팅 다공도의 80 내지 95%일 수 있다. 코팅 다공도는 비코팅 다공도의 80 내지 93%일 수 있다. 촉매화된 미립자 필터의 코팅 배압(coated backpressure)은 일반적으로 엔진의 성능에 무해하다

- [0010] 약 60 g/L 이하의 위시코트 적재량의 경우, 상기 축매화된 미립자 필터는, 비코팅 배압에 비해, $15\pm 3\%$ 이하로 증가된 코팅 배압을 갖는다.
- [0011] 상세한 실시양태에서, 상기 미립자 필터는, 200 내지 300 CPSI(cell per square inch) 및 6 내지 14 mil 범위의 벽 두께를 포함하고, 상기 축매화된 미립자 필터는, 비코팅 배압에 비해, 50% 이하로 증가된 코팅 배압을 갖는다.
- [0012] 상기 미립자 필터는 약 13 μm 내지 약 25 μm 범위의 평균 기공 직경을 포함할 수 있다. 상기 미립자 필터는 약 6 mil(152 μm) 내지 약 14 mil(약 356 μm) 범위의 벽 두께 및 55 내지 70%의 비코팅 다공도를 가진다.
- [0013] 상기 TWC 축매 물질은, 상기 미립자 필터의 주입구쪽, 배출구쪽 또는 이들 둘 다를 투과하는 단일 위시코트 조성물로부터 형성될 수 있다.
- [0014] 제 1 단일 위시코트 층이 상류 말단으로부터 상기 미립자 필터의 축방향 길이의 약 0 내지 100%까지를 따라 주입구쪽에 존재할 수 있고, 제 2 단일 위시코트 층이 하류 말단으로부터 상기 미립자 필터의 축방향 길이의 약 0 내지 100%까지를 따라 배출구쪽에 존재할 수 있고, 이때 제 1 및 제 2 단일 위시코트 층들 중 적어도 하나는 0% 초과로 양으로 존재한다.
- [0015] 제 1 단일 위시코트 층이 상류 말단으로부터 상기 미립자 필터의 축방향 길이의 약 50 내지 100%까지를 따라 주입구쪽에 존재할 수 있고, 제 2 단일 위시코트 층이 하류 말단으로부터 상기 미립자 필터의 축방향 길이의 약 50 내지 100%까지를 따라 배출구쪽에 존재할 수 있다. 제 1 단일 위시코트 층이 상류 말단으로부터 상기 미립자 필터의 축방향 길이의 약 50 내지 55%까지를 따라 주입구쪽에 존재할 수 있고, 제 2 단일 위시코트 층이 하류 말단으로부터 상기 미립자 필터의 축방향 길이의 약 50 내지 55%까지를 따라 배출구쪽에 존재할 수 있다.
- [0016] 단일 위시코트 층이 상류 말단으로부터 상기 미립자 필터의 축방향 길이의 약 100%까지를 따라 주입구쪽에 존재할 수 있고, 배출구쪽에는 위시코트 층이 존재하지 않는다.
- [0017] 단일 위시코트 층은 하류 말단으로부터 상기 미립자 필터의 축방향 길이의 약 100%까지를 따라 배출구쪽에 존재할 수 있고, 주입구쪽에는 위시코트 층이 존재하지 않는다.
- [0018] 상기 TWC 축매 물질은 약 1 내지 약 5 g/in³(약 60 내지 약 300 g/L) 범위의 양으로 존재할 수 있다.
- [0019] 상기 비코팅 다공도는 55 내지 70% 범위일 수 있다.
- [0020] 상기 TWC 축매 물질은 로듐, 팔라듐, 세리아 또는 세리아 복합체 및 알루미늄을 포함할 수 있다. 상기 미립자 필터는 코오디에라이트, 알루미늄, 규소 카바이드, 알루미늄 티타나이트 또는 물라이트를 포함한다.
- [0021] 또다른 양태는, 탄화수소, 일산화탄소, 질소 산화물 및 미립자를 포함하는 배기 스트림의 처리를 위한, 가솔린 직접 분사 엔진 하류의 배출물 처리 시스템 내에 위치하는 축매화된 미립자 필터를 제공하며, 이때 상기 축매화된 미립자 필터는, 약 6 mil(152 μm) 내지 약 14 mil(356 μm) 범위의 벽 두께 및 55 내지 70% 범위의 다공도를 포함하는 미립자 필터; 및 약 1.0 g/in³ 내지 약 4 g/in³(120 g/L 내지 244 g/L) 범위의 양의 3원 전환(TWC) 축매 물질을 포함하고, 상기 TWC 축매 물질은 상기 미립자 필터의 벽을 투과한다. 하나 이상의 실시양태에서, 임의적으로, 중첩된 위시코트 영역을 제외하고는, 상기 미립자 필터의 벽 표면 상에 축매 물질의 적층이 존재하지 않는다. 하나 이상의 다른 실시양태에서, 상기 미립자 필터의 벽의 기공 바깥쪽에 축매 물질이 존재하지 않는다.
- [0022] 또다른 양태는, 탄화수소, 일산화탄소, 질소 산화물 및 미립자를 포함하는 배기 스트림의 처리 방법이며, 상기 방법은, 본원에 개시된 임의의 실시양태에 따른 축매화된 미립자 필터를 획득하는 단계, 및 상기 축매화된 미립자 필터를 가솔린 직접 분사 엔진 하류에 위치시키는 단계를 포함하고, 상기 가솔린 직접 분사 엔진의 작동시, 상기 엔진으로부터의 배기 가스는 상기 축매화된 미립자 필터와 접촉한다.
- [0023] 다른 양태는, 축매화된 미립자 필터의 제조 방법이며, 상기 방법은, 미립자 필터를 획득하는 단계; 2 내지 7 범위의 pH를 갖는 3원 전환(TWC) 축매 물질의 슬러리를 형성하는 단계; 및 상기 축매화된 미립자 필터가 상기 미립자 필터의 비코팅 다공도 미만의 코팅 다공도를 갖도록, 상기 TWC 축매 물질을 상기 미립자 필터의 벽 내로 투과시켜, 축매화된 미립자 필터를 형성하는 단계를 포함한다. 상기 슬러리는 20°C에서 약 5 mPa·s 내지 40 mPa·s 미만 범위의 동적 점도 및 0 내지 25 중량% 고형분의 고형분 함량을 가진다. 상기 pH는 3 내지 5 범위일 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 임의적으로, 중첩된 위시코트의 영역을 제외하고는, 상기 미립자 필터의

벽 표면 상에 촉매 물질의 적층이 존재하지 않는다. 상세한 실시양태에서, 상기 미립자 필터 벽의 기공 바깥쪽에는 촉매 물질이 존재하지 않는다. 코팅 다공도는 TWC 촉매 물질의 위시코트 적재량에 선형 비례할 수 있다. 코팅 다공도는 비코팅 다공도의 75 내지 98%, 또는 심지어 비코팅 다공도의 80 내지 95%, 또는 심지어 80 내지 93% 미만일 수 있다. 촉매화된 미립자 필터의 코팅 배압은 일반적으로 엔진 성능에 유해하지 않다. 60 g/L의 위시코트 적재량의 경우, 상기 촉매화된 미립자 필터는, 비코팅 배압에 비해 15%±3% 이하로 증가된 코팅 배압을 가질 수 있다. 상세한 실시양태에서, 상기 미립자 필터는 200 내지 300 CPSI(cell per square inch) 및 6 내지 14 mil 범위의 벽 두께를 포함할 수 있고, 상기 촉매화된 미립자 필터는, 비코팅 배압에 비해 50% 이하로 증가된 코팅 배압을 가진다.

도면의 간단한 설명

[0024]

본원은, 첨부된 도면과 함께 본원의 다양한 실시양태의 하기 구체적인 설명을 고려하여 더 완전하게 이해될 수 있다.

도 1은 상세한 실시양태에 따른 엔진 배출물 처리 시스템을 나타내는 개략도이다.

도 2는 벽 유동 필터 기재의 사시도이다.

도 3은 벽 유동 필터 기재의 절개도이다.

도 4 내지 6은 FWC 코팅 설계의 개략도이다.

도 7a 내지 7c는, 비교예 1의 촉매화된 미립자 필터의 주입구, 중간 및 배출구 조각의 SEM 사진을 도시하는 것이다.

도 8a 내지 8c는, 비교예 2의 촉매화된 미립자 필터의 주입구, 중간 및 배출구 조각의 SEM 사진을 도시하는 것이다.

도 9a 내지 9c는, 실시예 3의 촉매화된 미립자 필터의 주입구, 중간 및 배출구 조각의 SEM 사진을 도시하는 것이다.

도 10은, 남아있는 기공 부피(%) 대 위시코트 적재량(g/L)의 그래프 요약이다.

도 11은, 비교예 1 및 2 대 원 기재(raw substrate)에 대한, 배압(mbar) 대 부피 유동(m^3/h)의 그래프이다.

도 12는, 실시예 3 대 원 기재에 대한, 배압(mbar) 대 부피 유동(m^3/h)의 그래프이다.

도 13은, 전통적인 기술에 따라 제조된 코팅된(60 g/L) 필터 대 원 기재에 대한, 배압(mbar) 대 부피 유동(m^3/h)의 그래프이다.

도 14는, 개선된/본 발명의 기술에 따라 제조된 코팅된(60 g/L) 필터 대 원 기재에 대한, 배압(mbar) 대 부피 유동(m^3/h)의 그래프이다.

도 15 및 16은, 비교예 1 및 실시예 3에 대한 NEDC 성능을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025]

최저로 가능한 배압을 가지면서 높은 입자 여과 효율 및 기체 배출물 전환율을 달성하도록 설계된, 가솔린 직접 분사 엔진(GDI)용 필터가 제공된다. 유동-통과 기재 상의 전형적인 TWC 위시코트 적재량은 약 2 g/in^3 내지 5 g/in^3 (약 120 g/L 내지 약 300 g/L) 범위이지만, 몇몇 용도에서는 약 1 g/in^3 (약 60 g/L)의 적재량이 사용될 수 있다. 전형적인 TWC 위시코트는 약 45 중량%의 산소 저장 성분(OSC)을 포함할 수 있다. 2 내지 5 g/in^3 (약 120 g/L 내지 약 300 g/L) 범위의 위시코트 적재량이 전형적으로, 유동-통과 기재에 대해 2 또는 3개의 코팅 단계로 적용된다. 가솔린 용도에 성공적으로 적용되기 위해서는, 4원 전환(FWC) 촉매로서 지칭될 수 있는 효과적인 미립자 필터가, 작동 동안 고온 응력(stress)에 저항하도록 유사한 양의 TWC 위시코트를 가져야 하고, 풍부 및 희박 상 동안 기체 방출물 전환을 보장하기 위해 OSC 물질을 포함해야 하고, 배압 증가를 제한하여 엔진 동력 손실을 최소화해야 하고, 최소량의 코팅 단계에 적용되어야 한다.

[0026]

FWC 촉매 제조를 위한 코팅 단계의 개수를 감소시켜, 일정한 위시코트 적재량에서 배압 감소를 가능하게 하는

코팅 방법이 본원에 개시된다. 더 감소된 배압을 갖는 FWC는 슬러리 점도의 최적화에 의해 수득된다. 사실, FWC 촉매의 제조에 사용되는 세라믹 벽-유동 기체는 일반적으로, 이의 코팅성 및 슬러리와 상호작용에 강한 영향을 미치는 고-다공성 시스템(예컨대, 55 내지 70% 다공도)이다. 특히, 저 점성 슬러리(예컨대, 20℃에서 약 5 mPa·s 내지 40 mPa·s 미만 범위의 동적 점도)를 사용하면, 필터 길이를 따라 균일한 위시코트 분포를 달성할 수 있지만, 고 점도 슬러리(예컨대, 20℃에서 40 mPa·s 이상)는 기체 표면 상에 위시코트 축적을 유발하는 경향이 있다. 코팅 전에, 슬러리의 pH 조절을 위해 귀금속 전구체 및 촉진제(promoter)를 적절히 선택하여 슬러리 이온 강도를 최소화시킴으로써, 저 점도 슬러리가 수득된다. 저 점성 슬러리는, 배압 감소 이외에, FWC 촉매 코팅에 대한 더 높은 자유도를 허용한다. 필터 기재 내의 더 높은 위시코트 균일성으로 인해, 몇몇 상이한 위시코트 프로파일을 갖는 FWC 촉매가 달성되어, 상기 촉매의 기체 배출 성능을 추가로 최적화는 기회를 제공할 수 있다.

[0027] 벽-유동 필터 설계는 배기 시스템에서 배압에 영향을 준다. 벽-유동 필터는 전형적으로 평균 기공 직경, 기공 크기 분포, 다공도, cpsi(cell per square inch), 및 벽 두께를 특징으로 한다. 벽 두께가 감소함에 따라, 배압이 감소하지만, 기계적 강도가 낮아진다. 미국 특허 출원 공개 제 2009/0049815 호는, 디젤 배기 여과를 위한 박막-벽의 다공성 세라믹 벽-유동 필터를 개시하고 있다.

[0028] 역사적으로, 디젤 미립자 필터의 맥락에서, 비교적 작은 기공 및/또는 더 작은 다공도가 미립자 물질을 포획할 것으로 생각되었다. 그러나, FWC의 경우, 이의 미립자의 성질이 디젤 엔진에서의 미립자보다 더 미세함에도 불구하고, 디젤 미립자용 필터로는 부적절하며, 그 이유는, 상기 필터가 일반적으로, HC, NOx, 및 CO 전환 요건을 만족시키는 충분한 촉매 담지량을 수용할 수 없기 때문이다.

[0029] 본원에 개시된 본 발명의 촉매화된 미립자 필터는 탁월한 배압, 다공도, 및 균일성 특성을 제공한다. 즉, 심지어, 적용된 위시코트의 양이 많은 경우에도, 배압 측정에 의해 입증되는 바와 같이, 배압 증가가 낮게 유지된다. 또한, 촉매 질량이 기공 네트워크 내에 잘 분포되며, 주사 전자 현미경(SEM) 사진에 의해 입증되는 바와 같이, 필터 벽 상에 층이 형성되지 않는다. 또한, 다공성 필터 기재의 기공이 균일하게 충전될 것이다. 더 많은 촉매 질량이 적용됨에 따라, 코팅된 촉매의 다공도는 선형(단계적으로) 감소되며, 그 이유는, 수은 다공도 측정법으로 입증되는 바와 같이, 필터 벽 상에 층이 형성되지 않고 전체 촉매 질량이 기공 네트워크에 적용되기 때문이다.

[0030] 하기 정의들이 본원에 사용된다.

[0031] 본원에 용어 "투과하다"는, TWC 촉매가 미립자 필터의 다공성 벽 내로 분산되는 것을 설명하기 위해 사용되는 경우, 미립자 조성물이 벽 두께 내의 중공(hollow) 영역의 적어도 대부분 내로 투과하여 벽 두께 전체에 걸쳐 내부 표면 상에 침착되는 것을 의미한다. 상기 방식으로, 상기 물질은 필터 벽 전체에 걸쳐 분산된다.

[0032] 미립자 필터의 다공도는, 필터 부피에 대한 필터 기공 부피의 %이다. 다공도를 측정하는 한가지 방법은 수은 다공도 측정법에 의한 것이다. 필터를 절단할 수 있고, 각각의 구역의 다공도를 측정하고, 그 결과를 평균낸다. 예를 들어, 필터를 전면/주입구 조각, 중간 조각 및 후면/배출구 조각으로 절단할 수 있고, 각각의 조각의 다공도를 측정할 수 있고, 그 결과를 평균낼 수 있다. 비코팅 다공도는, 적용된 임의의 촉매 물질을 갖지 않는 필터의 다공도이다. 코팅 다공도는, 촉매 물질과 필터의 조합인 촉매화된 필터의 다공도이다. 본 발명의 촉매화된 미립자 필터는 미립자 필터의 비코팅 다공도 미만의 코팅 다공도를 가진다(이는, 위시코트가 필터의 벽 표면 상이 아니라 기공 내에 존재함을 나타냄). 본원에 사용된 방법은, TWC 촉매 물질의 위시코트 적재량에 선형 비례하는 코팅 다공도를 제공하며, 그 이유는, 상기 물질이 필터의 벽 상이 아니라 기공 내에 존재하기 때문이다. 코팅 다공도는 비코팅 다공도의 75 내지 98%, 80 내지 95%, 또는 80 내지 93%일 수 있다.

[0033] 필터의 배압은 필터를 통한 유동의 저항의 척도이고, 예를 들어 mbar의 단위로 표현된다. 비코팅 배압은, 적용된 임의의 촉매 물질을 갖지 않는 필터의 배압이다. 코팅 배압은 촉매 물질과 필터가 조합된 촉매화된 필터의 배압이다. 본 발명의 촉매화된 미립자 필터는, 엔진의 성능에 무해한 코팅 배압을 가질 수 있다. 유해하지 않은 압력 강하란, 코팅 또는 비코팅 상태의 필터 기재의 존재 하에, 광범위한 엔진 작동 방식에서, 일반적으로 엔진이 동일한 것(예를 들어, 연료 소모)을 수행할 것임을 의미한다.

[0034] 용어 "FWC"는, 3원 전환(TWC) 기능성(하기 정의됨)에 더하여, 여과 기능이 존재하는 4원 전환을 지칭한다.

[0035] 용어 "TWC"는, 탄화수소, 일산화탄소 및 질소 산화물이 실질적으로 동시에 전환되는 3원 전환의 기능을 지칭한다. 가솔린 엔진은 전형적으로, 0.5 내지 2 Hz의 섭동 진동수에서, 연료 풍부와 연료 희박 사이로 공기 대 연료 비(A/F 비)($\lambda = 1 \pm \text{약 } 0.01$)를 진동시키거나 약간 섭동시키는, 근(near) 화학량론적 반응 조건 하에서 작동한

다. 본원에서 용어 "화학량론적"은, 근 화학량론적 A/F 비의 진동 또는 섭동을 설명하는 가솔린 엔진의 조건을 지칭한다. TWC 촉매는, 상이한 공기 대 연료 비 하에 산소의 보유 및 방출을 허용하는, 다가 상태를 갖는 산소 저장 성분(OSC)(예컨대, 세리아)를 포함한다. NO_x 가 환원될 때의 풍부 조건 하에, OSC는 소량의 산소를 제공하여 미반응 CO 및 HC를 소모시킨다. 마찬가지로, CO 및 HC가 산화될 때의 희박 조건 하에, OSC는 과량의 산소 및/또는 NO_x 와 반응한다. 결과적으로, 심지어, 연료 풍부와 연료 희박 사이로 공기 대 연료 비를 진동시키는 대기의 존재 하에서도, HC, CO 및 NO_x 모두가 동시에(또는 본질적으로는 동시에) 전환된다. 전형적으로, TWC 촉매는, 하나 이상의 백금족 금속(PGM), 예컨대 팔라듐 및/또는 로듐, 및 임의적으로는 백금; 산소 저장 성분; 및 임의적으로는 촉진제 및/또는 안정화제를 포함한다. 풍부 조건 하에, TWC 촉매는 암모니아를 생성할 수 있다. 예시적인 TWC 촉매는, 20 내지 60% 범위의 양의 감마 알루미늄; 20 내지 50% 범위의 양의 세리아-지르코니아 복합체; 10% 이하의 양의, 란타나, 바리아(baria), 지르코니아 및 스트론튬의 하나 이상의 촉진제 및/또는 안정화제; 및 예를 들어, 2 g/ft^3 내지 50 g/ft^3 양의 하나 이상의 PGM(이의 양은 용도-특이적임)을 포함한다.

[0036] 용어 "완전한 TWC 기능성"은, HC와 CO의 산화 및 NO_x 의 환원이 규제 기관 및/또는 자동차 제조자의 요건에 따라 달성될 수 있음을 의미한다. 상기 방식으로, 백금족 금속 성분(예컨대, 백금, 팔라듐 및 로듐)은 HC, CO 및 NO_x 전환을 달성하기 위해 제공되고, 산소 저장 성분(OSC)은 다양한 A/F(공기 대 연료) 비의 환경에서 적절한 HC, NO_x 및 CO 전환을 확보하기에 충분한 산소 저장 용량을 달성하기 위해 제공된다. 충분한 산소 저장 용량은 일반적으로, 자동차 제조자에 의해 정의되는 바와 같은, 유용한 완전 수명 에이징(full life aging) 후 촉매가 최소량의 산소를 저장하고 배출할 수 있음을 의미한다. 하나의 예로, 유용한 산소 저장 능력은 산소 1 L당 100 mg일 수 있다. 또다른 예로, 충분한 산소 저장 용량은 1050°C 에서 80시간의 발열 에이징 후 산소 1 L당 200 mg일 수 있다. 탑재 진단(on-board diagnostics, OBD) 시스템이 작동 촉매를 검출하는 것을 보장하기 위해서는, 충분한 산소 저장 용량이 필요하다. 충분한 산소 저장 용량의 부재시, OBD는 비-작동 촉매 경보(alarm)를 촉발할 것이다. 높은 산소 저장 용량은 충분량보다 많은 것이며, 이는, 촉매의 작업 윈도우를 넓히고 엔진 관리에 있어서 자동차 제조자에게 더 많은 융통성을 허용한다.

[0037] 용어 "산소 저장 성분(OSC)"은, 다가 상태를 갖고, 산화 조건 하에 산화제(예컨대, 산소 또는 질소 산화물)와 활발히 반응하거나 환원 조건 하에 환원제(예컨대, 일산화탄소(CO) 또는 수소)와 반응하는 개체를 지칭한다. 적합한 산소 저장 성분의 예는 세리아를 포함한다. 프라세오디미아 또한 OSC로서 포함될 수 있다. 위시코트 층으로 OSC를 전달하는 것은, 예를 들어 혼합된 산화물을 사용함으로써 달성될 수 있다. 예를 들어, 세리아는 세륨과 지르코늄의 혼합된 산화물, 및/또는 세륨, 지르코늄과 네오디뮴의 혼합된 산화물에 의해 전달될 수 있다. 예를 들어, 프라세오디미아는 프라세오디뮴과 지르코늄의 혼합된 산화물, 및/또는 프라세오디뮴, 세륨, 란타넘, 이트륨, 지르코늄 및 네오디뮴의 혼합된 산화물에 의해 전달될 수 있다.

[0038] 우수한 활성 및 긴 수명을 나타내는 TWC 촉매는, 고 표면적 내화성 금속 산화물 지지체(예를 들어, 고 표면적 알루미늄 코팅) 상에 배치되는 하나 이상의 백금족 금속(예를 들어, 백금, 팔라듐, 로듐, 레늄 및 이리듐)을 포함한다. 지지체는 적합한 담체 또는 기재(예를 들면, 내화성 세라믹 또는 금속 허니컴 구조를 포함하는 단일체형 담체; 또는 내화성 입자, 예컨대 적합한 내화성 물질의 구형 또는 단형(short) 압출 단편) 상에 보유된다. 내화성 금속 산화물 지지체는, 물질(예를 들면, 지르코니아, 티타니아, 알칼리 토금속 산화물, 예컨대 바리아, 칼시아 또는 스트론시아, 또는 가장 통상적으로는 희토류 금속 산화물, 예컨대 세리아, 란타나 및 2개 이상의 희토류 금속 산화물의 혼합물)에 의한 열 분해에 대해 안정화될 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 제 4,171,288 호(키이스(Keith))를 참고한다. 또한, TWC 촉매는 산소 저장 선분을 포함하도록 배합될 수 있다.

[0039] 촉매 위시코트 층에서 용어 "지지체"는, 회합, 분산, 함침 또는 기타 적합한 방법을 통해 귀금속, 안정화제, 촉진제, 결합제 등을 수용하는 물질을 지칭한다. 지지체의 예는, 고 표면적 내화성 금속 산화물, 및 산소 저장 성분을 함유하는 복합체를 포함하되, 이로 한정되지는 않는다. 고 표면적 내화성 금속 산화물 지지체는 20 Å보다 큰 기공 및 넓은 기공 분포를 갖는 지지체 입자를 지칭한다. 고 표면적 내화성 금속 산화물 지지체, 예를 들어 알루미늄 지지체 물질("감마 알루미늄" 또는 "활성화된 알루미늄"로도 지칭됨)은, 전형적으로 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과, 종종 약 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 BET 표면적을 나타낸다. 상기 활성화된 알루미늄은 일반적으로, 알루미늄의 감마와 델타상의 혼합물이지만, 상당량의 에타, 카파 및 세타 알루미늄 상을 또한 함유할 수 있다. 활성화된 알루미늄 이외의 내화성 금속 산화물이, 제시된 촉매 중 촉매 성분의 적어도 일부를 위한 지지체로서 사용될 수 있다. 예를 들어, 벌크(bulk) 세리아, 지르코니아, 알과 알루미늄 및 기타 물질이 상기 용도에 대해 공지되어 있다. 상기

물질 중 다수가, 활성화된 알루미늄보다 상당히 작은 BET 표면적을 갖는 단점을 겪지만, 상기 단점은, 결과적인 촉매의 더 우수한 내구성에 의해 상쇄되는 경향이 있다. 용어 "BET 표면적"은, N_2 흡착에 의해 표면적을 측정하기 위한 브루나우어-에메트-텔러 방법(Brunauer, Emmett, Teller method)을 지칭하는 이의 통상적인 의미를 갖는다.

[0040] 하나 이상의 양태는, 알루미늄, 알루미늄-지르코니아, 알루미늄-세리아-지르코니아, 란타나-알루미늄, 란타나-지르코니아-알루미늄, 바리아-알루미늄, 바리아-란타나-알루미늄, 바리아-란타나-네오디미아-알루미늄 및 알루미늄-세리아로 이루어진 군으로부터 선택되는 활성화된 화합물을 포함하는 고 표면적 내화성 금속 산화물 지지체를 포함한다. 산소 저장 성분을 함유하는 복합체의 예는, 세리아-지르코니아 및 세리아-지르코니아-란타나를 포함하되 이로 한정되지는 않는다. 용어 "세리아-지르코니아 복합체"는, 세리아 및 지르코니아(이들 성분의 양을 특정하지 않음)를 포함하는 복합체를 의미한다. 적합한 세리아-지르코니아 복합체는, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90% 또는 95%의 세리아 함량을 갖는 복합체 조성물을 포함하되 이로 한정되지는 않는다. 특정 실시양태는, 지지체가 100%(즉, 99% 초과)의 공칭 세리아 함량을 갖는 벌크 세리아를 포함하는 것을 제공한다.

[0041] 본 발명의 몇몇 예시적인 양태를 설명하기에 앞서, 본 발명이 하기 설명에 제시되는 구성 또는 공정 단계의 세부사항으로 한정되지 않음을 이해해야 한다. 본 발명은 다른 실시양태를 취할 수 있고, 다양한 방식으로 실시되거나 수행될 수 있다.

[0042] 도 1a로 돌아가서, 배기물 처리 시스템(2)은, 라인(7)을 통해, 근접-커플링된(close-coupled, CC) 위치에 존재하는 FWC 촉매(12)로 배기를 이송하는 가솔린 엔진(5)을 포함한다. FWC 촉매 바깥쪽의 라인(15)은, 추가 처리 구성요소로 및/또는 테일 파이프로 및 상기 시스템 바깥쪽으로 이어질 수 있다. FWC 촉매(12)는, 완전한 TWC 기능성을 제공함으로써 배출 요건을 만족시키는 TWC 촉매 담지량을 함유한다. 도 1a에서 FWC는 고 위시코트 적재량을 함유할 수 있으며, 이때 총 위시코트 적재량은 1.5 g/in^3 이상, 예를 들어 1.5 내지 3 g/in^3 , 또는 심지어 2.5 g/in^3 이다. 도 1b에 도시된 바와 같이, 완전한 TWC 기능성을 총괄적으로 제공함으로써 배출 요건을 만족시키기 위하여, FWC 촉매(제 2 CC 위치(CC2))와 함께 기능하도록 TWC 촉매 적재량이 설계되는 경우, 도 1a의 배출물 처리 시스템은 임의적으로, 상기 엔진과 상기 FWC 촉매 사이에(제 1 CC 위치(CC1))에 TWC 촉매를 추가로 포함할 수 있다. 다시, 도 1b의 FWC는 고 위시코트 적재량을 함유할 수 있으며, 이때 총 위시코트 적재량은 1.5 g/in^3 이상, 예를 들어 1.5 내지 3 g/in^3 , 또는 심지어 2.5 g/in^3 이다.

[0043] 도 1c로 돌아가서, 배출물 처리 시스템(3)은, 라인(7)을 통해, 근접-커플링된(CC) 위치에 존재하는 제 1 TWC 촉매(9)로 배기를 이송하는 가솔린 엔진(5)을 포함한다. 라인(11)을 통해 배기 스트림을 수용하는 하류 TWC-코팅된 미립자 필터(13)는 바닥아래(underfloor, UF) 위치에 존재한다. 라인(15)은 추가 처리 구성요소로 및/또는 테일 파이프로 및 상기 시스템 바깥쪽으로 이어질 수 있다. TWC-코팅된 미립자 필터(FWC)(13)는, 완전한 TWC 기능성을 총괄적으로 제공함으로써 배출 요건을 만족시키기 위하여, CC TWC 촉매와 함께 기능하도록 설계된 TWC 촉매 담지량을 함유한다. 도 1c의 FWC는 저 위시코트 적재량을 함유할 수 있으며, 이때 총 위시코트 적재량은 1.5 g/in^3 미만, 예를 들어 0.25 내지 1.5 g/in^3 미만, 또는 심지어 0.5 내지 1.0 g/in^3 이다.

[0044] **미립자 필터**

[0045] 용어 "미립자 필터"는, 직접 분사 가솔린 엔진에서 연소 반응에 의해 생성되는 미립자를 포획하도록 사이징되고(sized) 구성된 기체를 의미한다. 미립자의 포획은, 예를 들어 미립자(또는 매연(soot)) 필터를 사용함으로써, 미립자의 유동 방향의 변화가 배기 스트림으로부터 이들 미립자의 이탈(drop out)을 유발하는 내부 굴곡진 통로를 갖는 유동-통과형 기체를 사용함으로써, 금속 기체(예컨대, 주름진(corrugated) 금속 담체)를 사용함으로써, 또는 당업자에게 공지되어 있는 다른 방법들에 의해 수행될 수 있다. 다른 여과 장치, 예를 들어 배기 스트림으로부터 입자를 제거(knock out)할 수 있는 조면화된(roughened) 표면을 갖는 파이프가 적합할 수 있다. 또한, 굽어진 파이프가 적합할 수 있다.

[0046] 필터와 관련하여, 도 2는 미립자 필터에 적합한 예시적인 벽 유동 필터 기체의 사시도를 도시한다. TWC 또는 산화 촉매 조성물을 지지하는데 유용한 벽 유동 기체는, 상기 기체의 장축(또는 축 길이)을 따라 연장되는 복수개의 미세하고 실질적으로 평행한 기체 유동 통로를 갖는다. 전형적으로, 각각의 통로는 기체 몸체의 한쪽 말단에서 차단되고, 교번(alternate) 통로는 반대쪽 말단에서 차단된다. 상기 단일체형 담체는 절단면의 제곱인치당 약 300개 이하의 유동 통로(또는 셀(cell))를 함유할 수 있지만, 훨씬 적은 수가 사용될 수도 있다. 예를 들어,

상기 담체는 약 7 내지 300 cpsi(cell per square inch), 더 통상적으로는 약 200 내지 300 cpsi를 가질 수 있다. 상기 셀은 직사각형, 정사각형, 원형, 타원형, 삼각형, 육각형 또는 기타 다각형 형태의 절단면을 가질 수 있다. FWC를 위한 벽 유동 기체는 전형적으로 0.004 내지 0.012 inch(4 내지 12 mil 또는 102 내지 306 μm)의 벽 두께를 갖는다. 코팅이 필터의 축 길이를 따라 제공되도록, 축 대역화(axial zoning)가 바람직할 수 있다. 주입구쪽에서는, 상류 말단(54)으로부터 측정될 때, 코팅이 축 길이의 50%(예를 들어, 1 내지 49.9%, 또는 10 내지 45%), 50 내지 75%, 또는 심지어 100%까지 연장될 수 있다. 배출구쪽에서는, 하류 말단(56)으로부터 측정될 때, 코팅이 축 길이의 50%(예를 들어, 1 내지 49.9%, 또는 10 내지 45%), 50 내지 75%, 또는 100%까지 연장될 수 있다.

[0047] 도 2 및 3은, 복수개의 통로를 갖는 벽 유동 필터 기재(50)를 도시하는 것이다. 상기 통로는 필터 기재의 내부 벽(53)에 의해 관형으로 밀봉된다. 상기 기재는 주입구 또는 상류 말단(54) 및 배출구 또는 하류 말단(56)을 갖는다. 교번 통로는 주입구 말단에서 주입구 말단에서 주입구 플러그(58)로, 배출구 말단에서 배출구 플러그(60)로 막혀, 주입구(54) 및 배출구(56)에서 대향하는 바둑판(checkerboard) 패턴을 형성한다. 기체 스트림(62)은 상류 말단(54)에서 막히지 않은 채널 주입구(64)를 통해 도입되고, 배출구 플러그(60)에 의해 정지되고, 채널 벽(53)(이는 다공성임)을 통해 배출구쪽(66)으로 확산된다. 필터의 주입구쪽의 코팅은, 기체 스트림(62)이 주입구 코팅과 먼저 접촉하도록, 상기 코팅이 벽(53) 상에 또는 이의 내부에 존재함을 의미한다. 배출구쪽의 코팅은, 기체 스트림(62)이 주입구 코팅 이후에 배출구 코팅과 접촉하도록, 상기 코팅이 벽(53) 상에 또는 이의 내부에 존재함을 의미한다. 기체는 플러그(58) 때문에 벽의 주입구쪽으로 되돌아 통과할 수 없다.

[0048] 도 4에서, 제 1 위시코트(102)는 주입구쪽 길이의 50 내지 55%로 제공되고, 제 2 위시코트(104)는 배출구쪽 길이의 50 내지 55%로 제공된다. 도 4의 실시양태는, 총 위시코트 적재량이 1.5 g/in^3 이상, 예를 들어 1.5 내지 3 g/in^3 , 또는 2.5 g/in^3 인, 고 위시코트 적재량에 적합할 것이다. 도 5에서, 단일 위시코트(102)는 주입구쪽 길이의 100% 이하로 제공되며(이는, 0 초과 내지 100% 및 이들 사이의 모든 값을 포함함), 배출구쪽에는 위시코트가 제공되지 않는다. 도 5의 실시양태는, 총 위시코트 적재량이 1.5 g/in^3 미만, 예를 들어 0.25 내지 1.5 g/in^3 , 또는 0.5 내지 1.0 g/in^3 인, 저 위시코트 적재량에 적합할 것이다. 또한, 도 6에서, 단일 위시코트(104)는 배출구쪽 길이의 100% 이하로 제공되며(이는, 0 초과 내지 100% 및 이들 사이의 모든 값을 포함함), 주입구쪽에는 위시코트가 제공되지 않는다. 또한, 도 6의 실시양태는, 총 위시코트 적재량이 1.5 g/in^3 미만, 예를 들어 0.25 내지 1.5 g/in^3 , 또는 0.5 내지 1.0 g/in^3 인, 저 위시코트 적재량에 적합할 것이다. 도 4 내지 6에서, 상기 위시코트는 벽을 투과한다.

[0049] 벽 유동 필터 기재는 세라믹-유사 물질(예컨대, 코오디에라이트, 알루미나, 규소 카바이드, 알루미늄 티타네이트, 몰라이트) 또는 내화성 금속으로 구성될 수 있다. 벽 유동 기재는 세라믹 섬유 복합체 물질로 구성될 수 있다. 특정 벽 유동 기재는 코오디에라이트, 규소 카바이드 및 알루미늄 티타네이트로부터 형성된다. 상기 물질은, 배기 스트림 처리에서 직면하는 환경, 특히 고온을 견딜 수 있다.

[0050] 본 발명의 시스템에 사용되는 벽 유동 기재는 박형 다공성 벽의 허니컴(단일체)을 포함할 수 있고, 이를 통해, 배압 또는 물품에 걸친 압력의 지나친 증가 없이 유체 스트림이 통과한다. 상기 시스템에 사용되는 세라믹 벽 유동 기재는 40% 이상(예를 들어, 40 내지 70%, 또는 심지어 55 내지 70%)의 다공도(비코팅 다공도로도 지칭됨)를 갖는 물질로 형성될 수 있다. 유용한 벽 유동 기재는 10 μm 이상, 13 내지 25 μm 의 평균 기공 크기를 가질 수 있다. 상기 다공도 및 상기 평균 기공 크기를 갖는 기재가 하기 기술로 코팅될 때, 적절한 수준의 TWC 조성물이 기재 상에 적재되어, 탁월한 탄화수소, CO 및/또는 NO_x 전환 효율을 달성할 수 있다. 상기 기재는, 촉매의 적재에도 불구하고, 적절한 배기 유동 특징(즉, 허용가능한 배압)을 유지할 수 있다.

[0051] 본 발명에 사용되는 다공성 벽 유동 필터는, 상기 부재(element)의 벽이 하나 이상의 촉매 물질을 상부에 갖거나 내부에 함유한다는 면에서 촉매화된다. 촉매 물질은 상기 부재의 벽의 주입구쪽에만, 배출구쪽에만, 주입구쪽 및 배출구쪽 둘다에 존재할 수 있거나, 벽 자체가 촉매 물질로 전부 또는 일부 이루어질 수 있다. 본 발명은, 상기 부재의 주입구 및/또는 배출구 벽 상에 촉매 물질의 하나 이상의 위시코트 및 촉매 물질의 하나 이상의 위시코트들의 조합을 사용함을 포함한다.

[0052] 금속 기재와 관련하여, 유용한 기재는 하나 이상의 금속 또는 금속 합금으로 구성될 수 있다. 금속 담체는 다양한 형태, 예컨대 주름진 시트 또는 단일체 형태로 사용될 수 있다. 특정한 금속 지지체는 내열성 금속 및 금속 합금, 예컨대 티타늄, 스테인리스 강뿐만 아니라, 철이 실질적인 또는 주요 성분인 기타 합금을 포함한다. 상기

합금은 니켈, 크롬 및/또는 알루미늄 중 하나 이상을 함유할 수 있고, 상기 금속들의 총량은 유리하게는 합금의 15 중량% 이상(예를 들어, 10 내지 25 중량%의 크롬, 3 내지 8 중량%의 알루미늄 및 20 중량% 이하의 니켈)을 차지할 수 있다. 또한, 합금은 소량 또는 미량의 기타 금속, 예컨대 망간, 구리, 바나듐, 티타늄 등을 함유할 수 있다. 금속 담체의 표면을 고온(예를 들어, 1000℃ 이상)에서 산화시켜, 담체의 표면 상에 산화물 층을 형성함으로써, 합금의 내식성을 향상시킬 수 있다. 상기 고온-유도 산화는 담체에 대한 촉매 물질의 부착을 강화할 수 있다.

[0053] 코팅 벽 유동 필터

[0054] 전통 기술을 사용하여, 벽 유동 필터를 TWC 또는 산화 촉매 조성물로 코팅하기 위해, 금속 염을 사용하여 성분들의 혼합물(이는, 일반적으로 유기 및 무기 염의 혼합물임)을 제조함으로써 촉매 슬러리를 형성한다. 상기 슬러리는 전형적으로 20℃ 이상에서 14 내지 400 mPa·s의 동적 점도 및 0 내지 25%의 고형분 함량을 가질 수 있다. 기재의 상부가 슬러리의 표면 바로 위에 위치하도록, 기재를 촉매 슬러리의 일부에 수직으로 침지한다. 이러한 방식으로, 슬러리는 각각의 허니컴 벽의 주입구 면과 접촉하지만, 각각의 벽의 배출구 면과의 접촉은 방지된다. 샘플을 약 30 내지 60초 동안 슬러리 내에 놔둔다. 필터를 슬러리로부터 제거하고, 먼저 과량의 슬러리를 채널로부터 배출시키고 이어서 압축 공기로 (슬러리 관통 반대 방향으로) 취입함으로써 과량의 슬러리를 제거한다. 상기 전통 기술을 사용함으로써, 촉매 슬러리가 필터의 벽을 투과하지만, 마감처리된 필터 내에 과도한 배압이 구축되는 정도로 기공이 막히지는 않는다. 상기 종래 기술을 사용함으로써, 필터의 코팅 다공도는 이의 비코팅 다공도와 실질적으로 동일한 것으로 기대된다. 코팅 필터를 전형적으로 약 100℃에서 건조시키고, 고온(예를 들어, 300 내지 450℃ 및 590℃ 이하)에서 하소시킨다. 하소 후, 촉매 담지량은 필터의 코팅 중량 및 비코팅 중량의 계산을 통해 측정할 수 있다. 당업자에게 자명한 바와 같이, 촉매 담지량은, 코팅 슬러리의 고형분 함량을 변화시킴으로써 조절될 수 있다. 다르게는, 필터를 코팅 슬러리에 반복 침지하는 것을 수행하고, 이어서, 전술된 바와 같이 과량의 슬러리 제거를 수행할 수 있다.

[0055] 본 발명의 개선된 기술을 이용하여 벽 유동 필터를 TWC 또는 산화 촉매 조성물로 코팅하기 위해, 단지 무기 금속 염만 사용하여 성분들의 혼합물을 제조함으로써, 전통 기술에 비해 저 점도를 갖는 촉매 슬러리를 형성한다. 상기 슬러리는 전형적으로 20℃에서 약 5 내지 40 mPa·s 미만, 또는 심지어 약 5 내지 30 mPa·s 미만의 동적 점도, 및 0 내지 25%의 고형분 함량을 가질 수 있다. 상기 슬러리의 점도는 전통 기술보다 50% 이상, 또는 심지어 그 이상(예컨대, 75 내지 90%)으로 훨씬 낮다. 처리 단계의 개수가 전통 기술에 비해 감소된다. 적용되는 코팅의 목표 길이와 동일한 기재 길이로, 기재를 촉매 슬러리의 일부에 수직으로 침지한다. 이러한 방식으로, 슬러리는 각각의 허니컴 벽의 주입구 면과 접촉하고, 침지 길이에 대해 벽을 완전히 투과한다. 샘플을 약 1 내지 6초 동안 슬러리 내에 놔둔다. 필터를 슬러리로부터 제거하고, 먼저 과량의 슬러리를 채널로부터 배출시키고 이어서 압축 공기로 (슬러리 관통 반대 방향으로) 취입함으로써 과량의 슬러리를 제거한다. 상기 개선된 기술을 이용함으로써, 촉매 슬러리는 필터의 벽을 투과하지만, 마감처리된 필터 내에 과도한 배압이 구축되는 정도로 기공이 막히지는 않는다. 상기 개선된 기술을 이용함으로써, 워시코트가 벽의 표면이 아니라 필터의 기공 내에 존재한다는 면에서, 필터의 코팅 다공도는 이의 비코팅 다공도보다 낮을 것으로 예상된다. 또한, 전통 기술에 비해, 저 점도 슬러리가 벽 내로 더 효율적으로 관통함으로 인해, 코팅된 길이를 따라 슬러리 분포의 개선된 균일성이 달성된다. 최종적으로는, 상기 기술의 사용함으로써, 및 벽 내로의 개선된 슬러리 관통 및 균일성의 결과로서, 전술된 전통 기술 대비 마감처리된 필터에 대해 더 낮은 배압 증가가 달성된다. 코팅 필터를 전형적으로 약 100℃에서 건조시키고, 고온(예를 들어, 300 내지 450℃ 및 590℃ 이하)에서 하소시킨다. 하소 후, 촉매 담지량을, 필터의 코팅 중량 및 비코팅 중량의 계산을 통해 측정할 수 있다. 당업자에게 자명한 바와 같이, 촉매 담지량은, 코팅 슬러리의 고형분 함량을 변화시킴으로써 조절될 수 있다. 다르게는, 필터를 코팅 슬러리에 반복 침지하는 것을 수행하고, 이어서, 전술된 바와 같이 과량의 슬러리 제거를 수행할 수 있다.

[0056] 촉매 복합체 워시코트의 제조

[0057] 촉매 복합체는 단일층 또는 다층으로 형성될 수 있다. 몇몇 경우에서, 촉매 물질의 하나의 슬러리를 제조하고, 상기 슬러리를 사용하여 담체 상에 다층을 형성하는 것이 적합할 수 있다. 이러한 복합체는 선행기술에 널리 공지되어 있는 방법으로 용이하게 제조될 수 있다. 예시적인 방법이 하기 나열된다. 본원에 용어 "워시코트"는, 기재 담체 물질(예컨대, 허니컴-유형의 담체 부재)(이는, 처리될 기체 스트림을 통한 통과를 허용하기에 충분히 다공성임)에 적용되는 촉매 또는 기타 물질의 얇은 부착성 코팅 분야에서의 이의 통상적인 의미를 가진다. 따라서, "워시코트 층"은, 지지체 입자로 구성되는 코팅으로서 정의된다. "촉매화된 워시코트 층"은, 촉매 성분으로 함침된 지지체 물질로 구성된 코팅이다.

- [0058] 촉매 복합체는 담체 상에 층으로 용이하게 제조될 수 있다. 특정 위시코트의 제 1 층의 경우, 고 표면적 내화성 금속 산화물(예컨대, 감마 알루미나)의 미분된 입자가 적절한 부형제(예를 들어, 물)에 슬러리화된다. 성분들, 예를 들어 귀금속(예컨대 팔라듐, 로듐, 백금 및/또는 이의 조합들), 안정화제 및/또는 촉진제를 혼입하기 위해, 상기 성분들을 수용성 또는 수-분산성 화합물 또는 착물의 혼합물로서 슬러리에 혼입할 수 있다. 전형적으로, 팔라듐이 바람직한 경우, 팔라듐 성분은, 내화성 금속 산화물 지지체(예를 들어, 활성화된 알루미나) 상의 성분의 분산을 달성하기 위해 화합물 또는 착물의 형태로 이용된다. 용어 "팔라듐 성분"은, 이의 하소 또는 사용시, 분해되거나 달리 촉매 활성 형태(일반적으로, 금속 또는 금속 산화물)로 전환되는 임의의 화합물 또는 착물 등을 의미한다. 내화성 금속 산화물 지지체 입자 상에 함침되거나 침착되는데 사용되는 액체 매질이, 금속 또는 이의 화합물 또는 이의 착물 또는 촉매 조성물 중에 존재할 수 있는 기타 성분과 불리하게 반응하지 않고 가열 및/또는 진공의 적용시 금속 성분으로부터 휘발 또는 분해에 의해 제거될 수 있는 한, 금속 성분의 수용성 화합물 또는 수-분산성 화합물 또는 착물이 사용될 수 있다. 몇몇 경우에, 상기 액체 제거의 완료는, 촉매가 사용되고, 작동 중에 직면하는 고온에 적용될 때까지 수행되지 않을 수 있다. 일반적으로 경제적인 측면 및 환경적인 측면을 둘 다 고려하여, 귀금속의 가용성 화합물 또는 착물의 수용액이 이용된다. 예를 들어, 적합한 화합물은 팔라듐 나이트레이트 또는 로듐 나이트레이트이다.
- [0059] 본 발명의 적층된 촉매 복합체의 임의의 층의 적합한 제조 방법은, 목적하는 귀금속 화합물(예를 들어, 팔라듐 화합물)과 하나 이상의 지지체(예를 들어, 미분된 고 표면적 내화성 금속 산화물 지지체, 예를 들면 감마 알루미나(이는, 실질적으로 모든 용액을 흡수하여 습윤 고체를 형성한 후, 이후 물과 합쳐져 코팅성 슬러리를 형성하기에 충분히 건조함)의 혼합물을 제조하는 것이다. 하나 이상의 실시양태에서, 상기 슬러리는, 예를 들어 약 2 내지 약 7 미만, 바람직하게는 3 내지 5 범위의 pH를 갖는 산성이다. 상기 슬러리의 pH는, 적절한 양의 무기산 또는 유기산을 슬러리에 첨가함으로써 낮출 수 있다. 산과 원료 물질의 혼화성을 고려하는 경우, 이들 둘 다의 조합을 사용할 수 있다. 무기산은 질산을 포함하되 이로 한정되지는 않는다. 유기산은 아세트산, 프로피온산, 옥살산, 말론산, 석신산, 글루탐산, 아디프산, 말레산, 푸마르산, 프탈산, 타트타르산 및 시트르산 등을 포함하되 이로 한정되지는 않는다. 따라서, 필요에 따라, 산소 저장 성분, 예를 들어 세륨-지르코늄 복합체; 안정화제, 예를 들어 바륨 아세테이트; 및 촉진제, 예를 들어 란타늄 나이트레이트의 수용성 또는 수-분산성 화합물이 상기 슬러리에 첨가될 수 있다.
- [0060] 하나의 실시양태에서, 이후에 상기 슬러리를 분쇄하여, 고체의 실질적인 전부가 평균 지름으로 약 30 μm 미만, 즉 약 0.1 내지 15 μm 의 입자 크기를 갖도록 한다. 예시적인 평균 입자 직경(d_{90})은 약 2.5 μm 내지 약 8 μm 이다. 분쇄는 볼 밀, 우너형 밀 또는 기타 유사 장치에서 달성될 수 있고, 슬러리의 고형분 함량은 약 20 내지 60 중량%, 더 특히 약 30 내지 40 중량%일 수 있다.
- [0061] 담체 상에 제 1 층을 증착하는 것에 대해 전술된 것과 동일한 방식으로, 제 1 층 상에 추가의 층, 즉 제 2 및 제 3 층을 제조하고 침착할 수 있다.
- [0062] **실시양태**
- [0063] 다양한 실시양태가 하기에 열거된다. 하기 열거되는 실시양태가, 본 발명의 범주에 따른 모든 양태 및 다른 실시양태와 조합될 수 있음이 이해될 것이다.
- [0064] 실시양태 1. 탄화수소, 일산화탄소, 질소 산화물 및 미립자를 포함하는 배기 스트림의 처리를 위한, 가솔린 직접 분사 엔진 하류의 배출물 처리 시스템으로서, 상기 배출물 처리 시스템이, 미립자 필터의 벽을 투과하는 3원 전환(TWC) 촉매 물질을 포함하는 촉매화된 미립자 필터를 포함하고, 상기 촉매화된 미립자 필터가, 상기 미립자 필터의 비코팅 다공도 미만의 코팅 다공도를 갖는, 배출물 처리 시스템.
- [0065] 실시양태 2. 실시양태 1에 있어서, 임의적으로, 중첩된 위시코트의 영역을 제외하고는, 상기 미립자 필터의 벽의 표면 상에 상기 촉매 물질의 적층이 존재하지 않는, 배출물 처리 시스템.
- [0066] 실시양태 3. 실시양태 1 또는 2에 있어서, 상기 코팅 다공도가, 상기 TWC 촉매 물질의 위시코트 적재량에 선형 비례하는, 배출물 처리 시스템.
- [0067] 실시양태 4. 실시양태 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, 상기 코팅 다공도가, 상기 비코팅 다공도의 75% 내지 95%인, 배출물 처리 시스템.
- [0068] 실시양태 5. 실시양태 4에 있어서, 상기 코팅 다공도가, 상기 비코팅 다공도의 80% 내지 95%인, 배출물 처리 시스템.

- [0069] 실시양태 6. 실시양태 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 상기 촉매화된 미립자 필터의 코팅 배압이 상기 엔진의 성능에 무해한, 배출물 처리 시스템.
- [0070] 실시양태 7. 실시양태 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서, 약 60 g/L 이하의 위시코트 적재량의 경우, 상기 촉매화된 미립자 필터가, 비코팅 배압에 비해, 15%±3% 이하로 증가된 코팅 배압을 갖는, 배출물 처리 시스템.
- [0071] 실시양태 8. 실시양태 1 내지 7 중 어느 하나에 있어서, 상기 미립자 필터가, 200 내지 300 CPSI 및 6 내지 14 mil의 벽 두께를 포함하고, 상기 촉매화된 미립자 필터가, 비코팅 배압에 비해 50% 이하로 증가된 코팅 배압을 갖는, 배출물 처리 시스템.
- [0072] 실시양태 9. 실시양태 1 내지 8 중 어느 하나에 있어서, 상기 미립자 필터가 약 13 μm 내지 약 25 μm 범위의 평균 기공 직경을 포함하는, 배출물 처리 시스템.
- [0073] 실시양태 10. 실시양태 1 내지 9 중 어느 하나에 있어서, 상기 미립자 필터가 약 6 mil(152 μm) 내지 약 14 mil(356 μm) 범위의 벽 두께 및 55 내지 70% 범위의 비코팅 다공도를 포함하는, 배출물 처리 시스템.
- [0074] 실시양태 11. 실시양태 1 내지 10 중 어느 하나에 있어서, 상기 TWC 촉매 물질이, 상기 미립자 필터의 주입구쪽, 배출구쪽 또는 이들 둘 다를 투과하는 단일 위시코트 조성물로부터 형성된, 배출물 처리 시스템.
- [0075] 실시양태 12. 실시양태 11에 있어서, 제 1 단일 위시코트 층이 상류 말단으로부터 상기 미립자 필터의 축방향 길이의 약 0 내지 100%까지를 따라 상기 주입구쪽에 존재하고, 제 2 단일 위시코트 층이 하류 말단으로부터 상기 미립자 필터의 축방향 길이의 약 0 내지 100%까지를 따라 상기 배출구쪽에 존재하고, 이때 상기 제 1 및 상기 제 2 단일 위시코트 층들 중 적어도 하나는 0% 초과와 양으로 존재하는, 배출물 처리 시스템.
- [0076] 실시양태 13. 실시양태 12에 있어서, 상기 제 1 단일 위시코트 층이 상류 말단으로부터 상기 미립자 층의 축방향 길이의 약 50 내지 100%까지를 따라 상기 주입구쪽에 존재하고, 상기 제 2 단일 위시코트 층이 하류 말단으로부터 상기 미립자 필터의 축방향 길이의 약 50 내지 100%까지를 따라 상기 배출구쪽에 존재하는, 배출물 처리 시스템.
- [0077] 실시양태 14. 실시양태 13에 있어서, 상기 제 1 단일 위시코트 층이 상류 말단으로부터 상기 미립자 층의 축방향 길이의 약 50 내지 55%까지를 따라 상기 주입구쪽에 존재하고, 상기 제 2 단일 위시코트 층이 하류 말단으로부터 상기 미립자 필터의 축방향 길이의 약 50 내지 55%까지를 따라 상기 배출구쪽에 존재하는, 배출물 처리 시스템.
- [0078] 실시양태 15. 실시양태 11에 있어서, 상기 단일 위시코트 층이 상류 말단으로부터 상기 미립자 필터의 축방향 길이의 약 100%까지를 따라 상기 주입구쪽에 존재하고, 상기 배출구쪽에는 위시코트 층이 존재하지 않는, 배출물 처리 시스템.
- [0079] 실시양태 16. 실시양태 11에 있어서, 상기 단일 위시코트 층이 하류 말단으로부터 상기 미립자 필터의 축방향 길이의 약 100%까지를 따라 상기 배출구쪽에 존재하고, 상기 주입구쪽에는 위시코트 층이 존재하지 않는, 배출물 처리 시스템.
- [0080] 실시양태 17. 실시양태 1 내지 16 중 어느 하나에 있어서, 상기 TWC 촉매 물질을 약 1 내지 약 5 g/in³(약 60 내지 약 300 g/L)의 양으로 포함하는 배출물 처리 시스템.
- [0081] 실시양태 18. 실시양태 1 내지 17 중 어느 하나에 있어서, 상기 비코팅 다공도가 55 내지 70% 범위인, 배출물 처리 시스템.
- [0082] 실시양태 18.5. 실시양태 1 내지 18 중 어느 하나에 있어서, 상기 비코팅 다공도가 상기 미립자 필터의 부피에 대한 상기 미립자 필터의 기공 부피의 %인, 배출물 처리 시스템.
- [0083] 실시양태 19. 실시양태 1 내지 18.5 중 어느 하나에 있어서, 상기 TWC 촉매 물질이 로듐, 팔라듐, 세리아 또는 세리아 복합체 및 알루미늄을 포함하는, 배출물 처리 시스템.
- [0084] 실시양태 20. 실시양태 1 내지 19 중 어느 하나에 있어서, 상기 미립자 필터가 코오디에라이트, 알루미늄, 규소 카바이드, 알루미늄 티타네이트 또는 플라이트를 포함하는, 배출물 처리 시스템.
- [0085] 실시양태 21. 탄화수소, 일산화탄소, 질소 산화물 및 미립자를 포함하는 배기 스트림의 처리를 위한, 가솔린 직접 분사 엔진 하류의 배출물 처리 시스템 내에 위치하는 촉매화된 미립자 필터로서, 상기 촉매화된 미립자 필터가, 약 6 mil(152 μm) 내지 약 14 mil(356 μm) 범위의 벽 두께 및 55 내지 70% 범위의 다공도를 포함하는 미

립자 필터; 및 상기 미립자 필터의 벽을 통과하는, 약 1.0 g/in^3 내지 약 4 g/in^3 (120 g/L 내지 244 g/L) 범위의 양의 3원 전환(TWC) 촉매 물질을 포함하는, 촉매화된 미립자 필터.

- [0086] 실시양태 21.1. 실시양태 21에 있어서, 임의적으로, 중첩된 위시코트의 영역을 제외하고는, 상기 미립자 필터의 벽 표면 상에 촉매 물질의 적층이 존재하지 않는, 촉매화된 미립자 필터.
- [0087] 실시양태 21.3. 실시양태 21 또는 21.1에 있어서, 상기 미립자 필터의 벽의 기공 바깥쪽에 촉매 물질이 존재하지 않는, 촉매화된 미립자 필터.
- [0088] 실시양태 21.5. 실시양태 21 내지 21.3 중 어느 하나에 있어서, 상기 다공도가, 상기 미립자 필터의 부피에 대한 상기 미립자 필터의 기공 부피의 %인, 촉매화된 미립자 필터.
- [0089] 실시양태 22. 탄화수소, 일산화탄소, 질소 산화물 및 미립자를 포함하는 배기 가스의 처리 방법으로서, 상기 방법이, 실시양태 1 내지 21.5 중 어느 하나에 따른 촉매화된 미립자 필터를 수득하는 단계; 및 상기 촉매화된 미립자 필터를 가솔린 직접 분사 엔진 하류에 위치시키는 단계를 포함하고, 상기 가솔린 직접 분사 엔진의 조작시, 상기 엔진으로부터의 배기 가스가 상기 촉매화된 미립자 필터와 접촉하는, 처리 방법.
- [0090] 실시양태 23. 미립자 필터를 수득하는 단계; 2 내지 7 범위의 pH를 갖는 3원 전환(TWC) 촉매 물질의 슬러리를 형성하는 단계; 및 촉매화된 미립자 필터가, 상기 미립자 필터의 비코팅 다공도 미만의 코팅 다공도를 갖도록, 상기 TWC 촉매 물질을 상기 미립자 필터 내로 투과시켜, 촉매화된 미립자 필터를 형성하는 단계를 포함하는, 촉매화된 미립자 필터의 제조 방법.
- [0091] 실시양태 24. 실시양태 23에 있어서, 상기 슬러리가 20°C 에서 약 5 내지 $40 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 미만 범위의 동적 점도 및 0 내지 25 중량% 고형분의 고형분 함량을 갖는, 제조 방법.
- [0092] 실시양태 25. 실시양태 23 또는 24에 있어서, 상기 pH가 3 내지 5 범위인, 제조 방법.
- [0093] 실시양태 26. 실시양태 23 내지 25 중 어느 하나에 있어서, 임의적으로, 중첩된 위시코트 영역 내를 제외하고는, 상기 미립자 필터의 벽 표면 상에 촉매 물질의 적층이 존재하지 않는, 제조 방법.
- [0094] 실시양태 26.5. 실시양태 23 내지 26 중 어느 하나에 있어서, 상기 미립자 필터의 벽의 기공 바깥쪽에 촉매 물질이 존재하지 않는, 제조 방법.
- [0095] 실시양태 27. 실시양태 23 내지 26.5 중 어느 하나에 있어서, 상기 코팅 다공도가 상기 TWC 촉매 물질의 위시코트 적재량에 선형 비례하는, 제조 방법.
- [0096] 실시양태 28. 실시양태 23 내지 27 중 어느 하나에 있어서, 상기 코팅 다공도가 상기 비코팅 다공도의 75 내지 98%인, 제조 방법.
- [0097] 실시양태 29. 실시양태 23 내지 28 중 어느 하나에 있어서, 상기 코팅 다공도가 상기 비코팅 다공도의 80 내지 95%인, 제조 방법.
- [0098] 실시양태 30. 실시양태 23 내지 29 중 어느 하나에 있어서, 상기 촉매화된 미립자 필터의 코팅 배압이 상기 엔진의 성능에 무해한, 제조 방법.
- [0099] 실시양태 31. 실시양태 23 내지 30 중 어느 하나에 있어서, 60 g/L 의 위시코트 적재량의 경우, 상기 촉매화된 미립자 필터가, 비코팅 배압에 비해 $15\% \pm 3\%$ 이하로 증가된 코팅 배압을 갖는, 제조 방법.
- [0100] 실시양태 32. 실시양태 23 내지 31 중 어느 하나에 있어서, 상기 미립자 필터가 200 내지 300 CPSI 및 6 내지 14 mil 범위의 벽 두께를 포함하고, 상기 촉매화된 미립자 필터가, 비코팅 배압에 비해 50% 이하로 증가된 코팅 배압을 갖는, 제조 방법.
- [0101] 실시양태 32.5. 실시양태 23 내지 31 중 어느 하나에 있어서, 상기 비코팅 다공도가, 상기 미립자 필터의 부피에 대한 상기 미립자 필터의 기공 부피의 %인, 제조 방법.
- [0102] **실시예**
- [0103] 하기 비제한적인 실시예는 본 발명의 다양한 실시양태를 예시하는 역할을 할 것이다. 각각의 실시예에서, 상기 담체는 벽-유동 코오디에라이트이다. 각각의 실시예에서, 상기 담체는 벽-유동 코오디에라이트이다. 각각의 실시예에서, 다공도는, 미립자 필터의 부피에 대한 미립자 필터의 기공 부피의 %이다.

- [0104] 비교예 1
- [0105] 상부에 코팅된 3원 전환(TWC) 촉매를 갖는 입자 필터를, 300 cpsi 및 4.66×5 인치 크기의 12 mil 벽 필터 기재에 대해 2 g/in³ (120 g/L)의 위시코트 적재량으로 제조하였다. 원 기재는 0.82 mL/g의 총 침투(intrusion) 부피 및 19.9 μm의 평균 기공 직경을 가졌다.
- [0106] 기재 상에 TWC 촉매 위시코트를 코팅하는 방법은 일반적으로, 상기 논의된 기술에 따랐다. 구체적인 단계는 다음과 같다.
- [0107] (1) 고 표면적 감마 알루미늄을 로듐 나이트레이트(Rh(NO₃)₃)의 용액으로 함침시킨다. 상기 Rh-함침된 알루미늄을 하소시킨다. 촉진제 전구체인 바륨 하이드록사이드(Ba(OH)₂) 및 지르코늄 나이트레이트(Zr(NO₃)₄)를 가한다.
- [0108] (2) 산소 저장 성분(OSC)을 팔라듐 나이트레이트(Pd(NO₃)₂) 용액으로 함침시킨다. 상기 Pd-함침된 알루미늄을 하소시킨다. 촉진제 전구체인 바륨 아세테이트(Ba(OAc)₂)를 가한다. 생성 물질을 밀링한다.
- [0109] (3) 상기 항목 (1)과 (2)의 물질을 합친다. 이를 밀링하여 최종 슬러리/위시코트를 형성한다.
- [0110] (4) 기재를 상기 최종 슬러리/위시코트로 코팅한다.
- [0111] 비교예 1의 제조의 경우, 처리(침지) 시간은 한쪽 당 40초씩 총 80초였다. 많은 수의 자유 이온으로 인해, 동적 점도가 높았으며(예컨대, 20℃에서 약 40 mPa·s), 벽내 코팅은 가능하지 않았다.
- [0112] 비교예 1에는, 주입구쪽의 위시코트의 명목상 50% 및 배출구쪽의 50%를 코팅하였으며, 이는, 상기 필터의 중간 구역의 위시코트의 중첩을 허용하였다. 도 7a 내지 7c는, 비교예 1의 촉매화된 미립자 필터의 주입구, 중간 및 배출구 조각의 SEM 사진을 도시하는 것이다. 밝은 영역은, 위시코트가 존재하는 곳을 나타낸다. 벽의 기공 내가 아니라 중간 구역에 상당량의 위시코트가 존재한다. 상기 위시코트는 벽의 기공에 걸쳐 균일하게 분포되지 않았다. 중간 구역에서, 상기 위시코트는 벽 표면 상에 층을 형성하였다.
- [0113] 비교예 2
- [0114] 상부에 코팅된 3원 전환(TWC) 촉매를 갖는 입자 필터를, 4.66×5 인치 크기의 300/8 필터 기재 상에 2 g/in³ (120 g/L)의 위시코트 적재량으로 제조하고, 이의 특성을 하기 표 1에 요약한다. 상기 촉매 및 코팅 방법은 비교예 1을 따랐다.
- [0115] 비교예 2에는, 주입구쪽의 위시코트의 명목상 50% 및 배출구쪽의 50%를 코팅하였으며, 이는, 상기 필터의 중간 구역의 위시코트의 중첩을 허용하였다. 도 8a 내 8c는, 비교예 2의 촉매화된 미립자 필터의 주입구, 중간 및 배출구 조각의 SEM 사진을 도시하는 것이다. 밝은 영역은, 위시코트가 존재하는 곳을 나타낸다. 전면, 중간 및 후면 구역에서, 벽의 기공 내가 아니라 중간 구역에 상당량의 위시코트가 존재한다. 상기 위시코트는 벽의 기공에 걸쳐 균일하게 분포되지 않았다. 상기 위시코트는 벽의 표면 상에 층상화된 영역을 형성하였다.
- [0116] 실시예 3
- [0117] 기재 벽을 투과하는 3원 전환(TWC) 촉매를 갖는 입자 필터를, 4.66×5 인치 크기의 300/8 필터 기재 상의 2 g/in³ (120 g/L)의 위시코트 적재량으로 제조하였으며, 이의 특징을 하기 표 1에 요약한다.
- [0118] 기재 상에 TWC 촉매 위시코트를 코팅하는 방법은 일반적으로, 상기 논의된 개선된 기술을 따랐다. 구체적인 단계는 하기와 같다.
- [0119] (1) 고 표면적 감마 알루미늄을 로듐 나이트레이트(Rh(NO₃)₃) 용액으로 함침시킨다. 상기 Rh-함침된 알루미늄을 하소시킨다. 물, 옥탄올, 및 아세트산을 가한다. 촉진제 전구체인 바륨 나이트레이트(Ba(NO₃)₂) 및 지르코늄 나이트레이트(Zr(NO₃)₄)를 가한다. 생성 물질을 밀링한다.
- [0120] (2) 산소 저장 성분(OSC)을 팔라듐 나이트레이트(Pd(NO₃)₂) 용액으로 담지한다. 상기 Pd-함침된 알루미늄을 하소시킨다. 물, 옥탄올, 및 아세트산을 가한다. 촉진제 전구체인 바륨 나이트레이트(Ba(NO₃)₂) 및 지르코늄 나이트레이트(Zr(NO₃)₄)를 가한다. 생성 물질을 밀링한다.

[0121] (3) 상기 항목 (1)과 (2)의 물질을 합쳐, 최종 슬러리/워시코트를 형성한다.

[0122] (4) 기재를 상기 최종 슬러리/워시코트로 코팅한다.

[0123] 실시예 3의 제조의 경우, 처리(침지) 시간은 한쪽 당 30초씩 총 60초였으며, 이는, 비교예 1 대비 상당한 감소이다. 최소한의 자유 이온으로 인해, 동적 점도가 낮았으며(예컨대, 20℃에서 약 8 mPa·s), 벽재 코팅/투과가 가능하였다. 실시예 3의 슬러리/워시코트의 점도는 비교예 1의 점도의 80% 미만이었다.

[0124] 실시예 3에는, 주입구쪽의 워시코트의 명목상 50% 및 배출구쪽의 50%를 코팅하였으며, 이는, 상기 필터의 중간 구역의 워시코트의 중첩을 허용하였다. 도 9a 내지 9c는, 실시예 3의 촉매화된 미립자 필터의 주입구, 중간 및 배출구 조각의 SEM 사진을 도시하는 것이다. 밝은 영역은, 워시코트가 존재하는 곳을 나타낸다. 전면, 중간 및 후면 구역에서, 상기 워시코트는, 전면, 중간 및 후면 구역에서 완전히 벽의 기공 내에 존재한다. 중간 구역의 모서리에 소량의 워시코트가 존재하며(도 9b), 여기에는, 코팅 공정 동안의 중첩이 존재하였다. 상기 워시코트는 벽의 기공 전체에 걸쳐 균일하게 분포하였다. 벽 표면 상에는 워시코트의 인식가능한 층이 존재하지 않았다. 즉, 워시코트의 중첩이 없는 영역에는, 벽 표면 상에 촉매 물질의 적층이 존재하지 않는다. 중첩이 존재하는 곳에는, 벽 표면 상에 소량의 물질이 나타날 수 있다.

[0125] 실시예 4

[0126] 기재 벽을 투과하는 3원 전환(TWC) 촉매를 갖는 입자 필터를, 300/8 필터 기재 상의 1 g/in³(60 g/L)의 워시코트 적재량으로 제조하였으며, 이의 특징을 하기 표 1에 요약한다. 코팅 방법은 실시예 3을 따랐다. 실시예 4에는 주입구쪽에 100%의 워시코트가 코팅되었고, 배출구쪽에는 워시코트가 없었다.

[0127] 실시예 5

[0128] 기재 벽을 투과하는 3원 전환(TWC) 촉매를 갖는 입자 필터를, 4.66×5 인치 크기의 300/8 필터 기재 상의 1.25 g/in³(75 g/L)의 워시코트 적재량으로 제조하였으며, 이의 특징을 하기 표 1에 요약한다. 코팅 방법은 실시예 3을 따랐다. 실시예 5에는 주입구쪽에 100%의 워시코트가 코팅되었고, 배출구쪽에는 워시코트가 없었다.

[0129] 실시예 6(데이터)

[0130] 하기 표 1은, 실시예에 따른 원 기재 및 코팅된 기재의 특성을 요약한 것이다.

표 1

실시예	워시코트 (g/L)	평균 다공도 (%)	평균 총 침투 부피 (mL/g)	평균 기공 직경(부피) (μm)	남아있는 부피 (%)
원 기재 A*	-	63.3	0.68	19.9	100
비교예 2	120	57.2	0.50	6.63	90.3
실시예 3-A	120	54.4	0.41	8.65	85.1
실시예 3-B	120	54.5	0.40	8.36	86.0
실시예 4-A	60	60.6	0.57	18.20	95.7
실시예 5	75	57.2	0.47	13.80	90.3
원 기재 B**	-	62.0	0.67	18.24	100
실시예 4-B	60	58.8	0.53	14.63	94.8

* 원 기재 A는, 비교예 2, 실시예 3-A, 3-B, 4-A, 및 5에 사용된 원 기재를 대표한다.
 ** 원 기재 B는, 실시예 4-B에 사용된 원 기재를 나타낸다.

[0132] 도 10은, 본 발명의 코팅된 필터가, TWC 촉매 물질의 워시코트 적재량에 코팅 다공도가 선형 비례한다는 특징을 가짐을 보여주는, 표 1의 정보의 그래프 요약(남아있는 기공 부피(%) 대 워시코트 적재량(g/L))을 제공한다. 비교예 2의 데이터 포인트는, 본 발명의 실시예의 데이터에 대응하는 라인 상에 들지 않는다.

[0133] 도 11은, 비교예 1 및 2(120 g/L) 대 원 기재에 대한, 배압(mbar) 대 부피 유동(m³/h)의 그래프이다. 도 12는, 실시예 3(120 g/L) 대 원 기재에 대한, 배압(mbar) 대 부피 유동(m³/h)의 그래프이다. 실시예 3의 배압 증가는

비교예 1의 배압 증가보다 상당히 더 낮다.

[0134] 도 13은, 전통 기술에 따라 제조된 코팅된(60 g/L) 필터 대 원 기재에 대한, 배압(mbar) 대 부피 유동(m^3/h)의 그래프이다. 도 14는, 개선된/본 발명의 기술에 따라 제조된 실시예 4-A의 코팅된(60 g/L) 필터 대 원 기재에 대한, 배압(mbar) 대 부피 유동(m^3/h)의 그래프이다. 개선된/본 발명의 기술의 배압 증가는 전통 기술의 배압 증가보다 상당히 더 낮다.

[0135] 하기 표 2는, 300 CPSI 및 4.66×5 인치 크기의 12 mil 벽 필터 기재를 사용하여, 전통 기술 대 개선된/본 발명의 기술에 따라 제조된 다양한 코팅된 필터의 평균 배압 증가%를 제공한다.

표 2

[0136]	일정한 유속에서 원 기재에 대한 배압 증가%		
	위시코트(g/L)	120	60
	전통/선행 기술	60.7	51.4
	개선된/본 발명의 기술	14.3	8.7

[0137] 하기 표 3 및 4는, 다양한 CPSI 및 벽 두께 (mil)를 갖는 4.66×5 인치 크기의 필터 기재를 사용하여, 개선된/본 발명의 기술에 따라 제조된 다양한 코팅된 필터의 평균 배압을 제공한다.

표 3

[0138]	600 m^3/h 의 일정한 유속에서 원 기재에 대한 배압(Dp) 증가%				
	위시코트 120 g/L				
	CPSI/mil	300/8	300/12	300/10	240/9
	Dp 증가%	30.6	17.4	16.7	68.1
	표준편차	7.3	3.1	-	-

표 4

[0139]	600 m^3/h 의 일정한 유속에서 원 기재에 대한 배압(Dp) 증가%		
	위시코트 600 g/L		
	CPSI/mil	300/8	240/9
	Dp 증가%	10.4	10.7
	표준편차	3	-

[0140] 저 위시코트 적재량의 경우, 원 기재에 대한 배압 증가는 낮고, 원 기재 CPSI/벽 두께(즉, 벽 내의 위시코트의 이용가능한 부피)에 독립적이다. 고 위시코트 적재량의 경우, 배압 증가가 더 크고, 벽 두께에 의존적이다. 더 얇은 벽 두께(즉, 300/8)를 사용하면, 위시코트에 대해 더 적은 부피가 존재하였으며, 이는, 더 높은 Dp 증가%를 유발한다. Dp 증가%는, 600 m^3/h 에서의 Dp에 기초하여 계산하였지만, 상기 계산을 위해 선택된 부피 유동과 거의 독립적이었다.

[0141] 도 15 및 16은, 비교예 1 및 실시예 3에 대한 NEDC 성능 데이터를 도시한다. FWC는 근접-커플링(close-coupled, CC) 위치에 위치하였다. 본 발명의/개선된 기술에 의해 제조된 코팅된 필터의 배출 성능은 선행 기술/전통 기술에 의해 제조된 것에 필적하였으며, 감소된 배압 증가 및 개선된 제조 효율의 이점을 가졌다.

[0142] 본원 명세서 전반에 걸쳐, 용어 "하나의 실시양태", "특정 실시양태", "하나 이상의 실시양태" 또는 "실시양태"는, 상기 실시양태와 관련해 기재된 특정 특징, 구조, 물질 또는 특성이 본 발명의 적어도 하나의 실시양태에 포함됨을 의미한다. 따라서, 본원 명세서 전반에 걸쳐, 다양한 위치에서 "하나 이상의 실시양태에서", "특정 실시양태에서", "하나의 실시양태에서"와 같은 어구들이 본 발명의 동일한 양태를 필연적으로 지칭하는 것은 아니다. 또한, 특정 특징, 구조, 물질 또는 특징은 하나 이상의 실시양태에서 임의의 적합한 수단으로 조합될 수

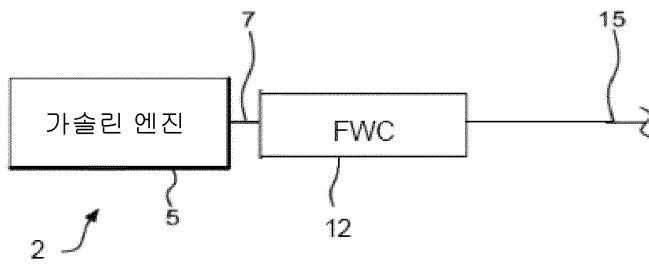
있다.

[0143]

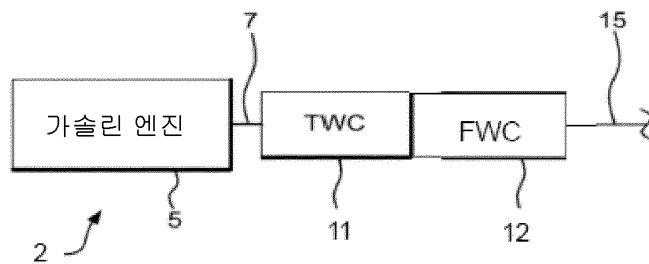
본 발명은 전술된 실시양태 및 개질을 특정하게 참조함으로써 기재되었다. 본 명세서를 읽고 이해할 때, 다른 개질 및 변경을 다른 사람들이 생각해낼 수 있다. 상기 모든 개질 및 변경은 본 발명의 범주 내에 드는 것으로 의도된다.

도면

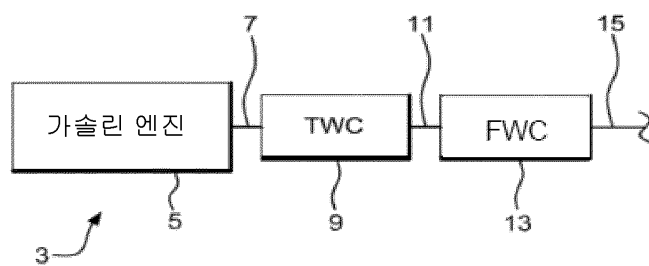
도면1a



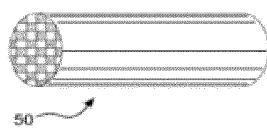
도면1b



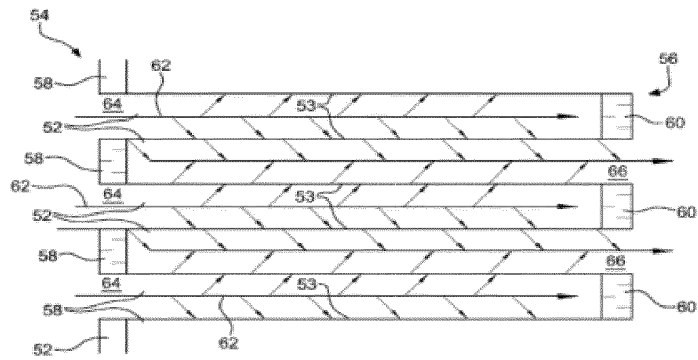
도면1c



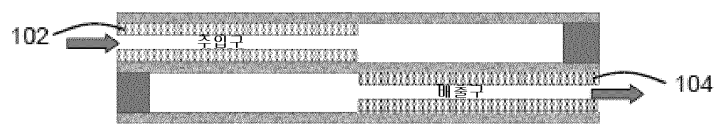
도면2



도면3



도면4



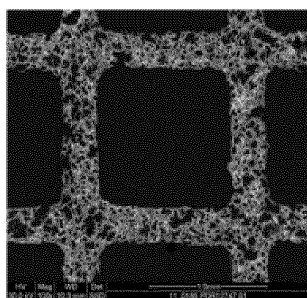
도면5



도면6



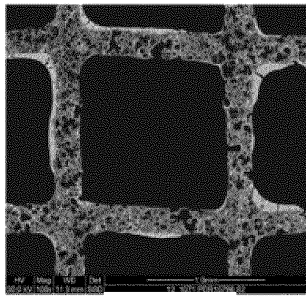
도면7a



전면

선행 기술

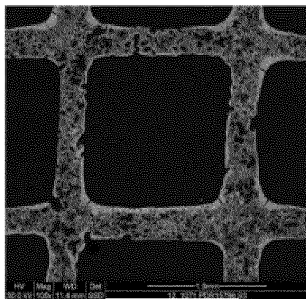
도면8b



중간

선행 기술

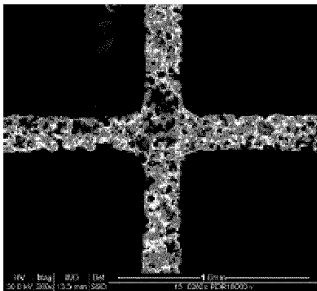
도면8c



후면

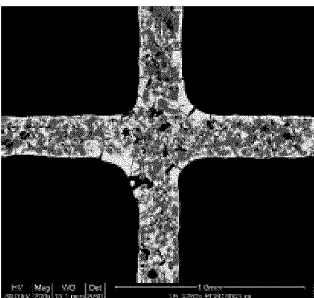
선행 기술

도면9a



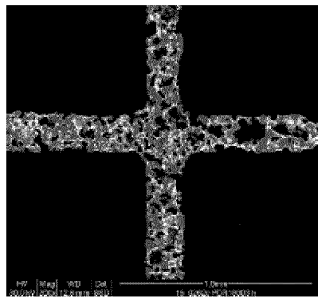
전면

도면9b



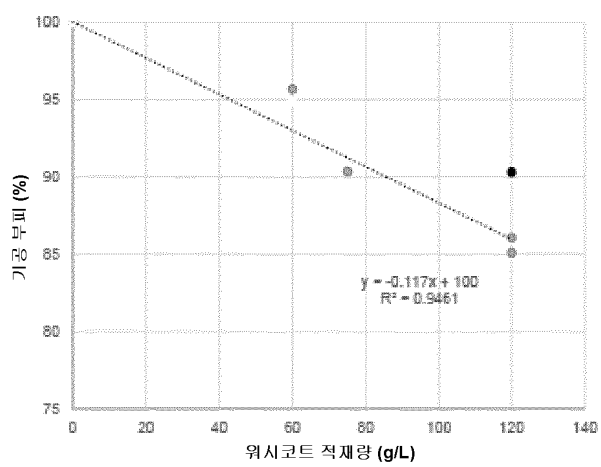
중간

도면9c

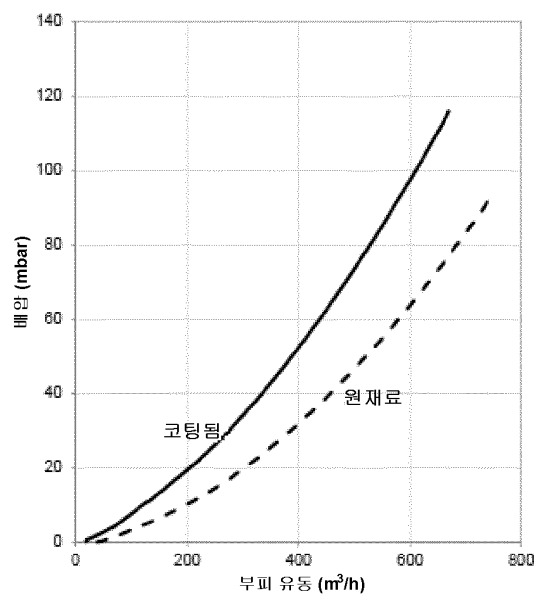


후면

도면10

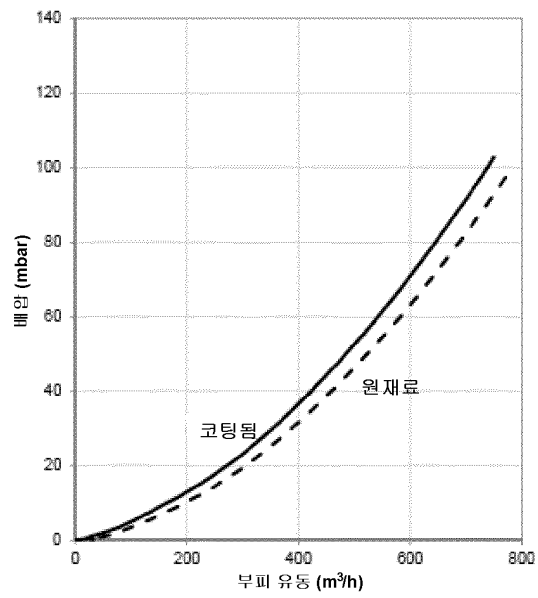


도면11

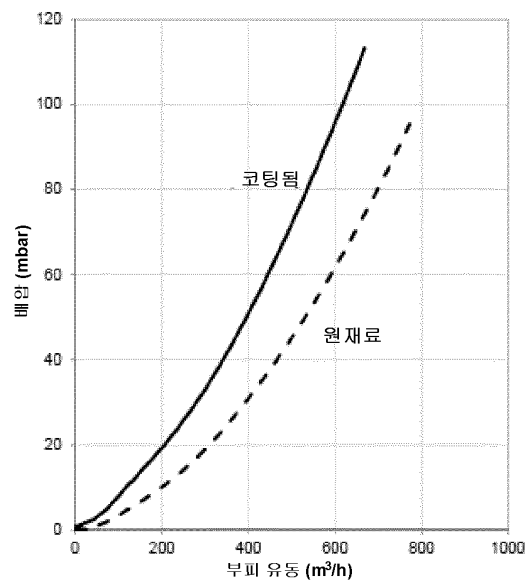


선행 기술

도면12

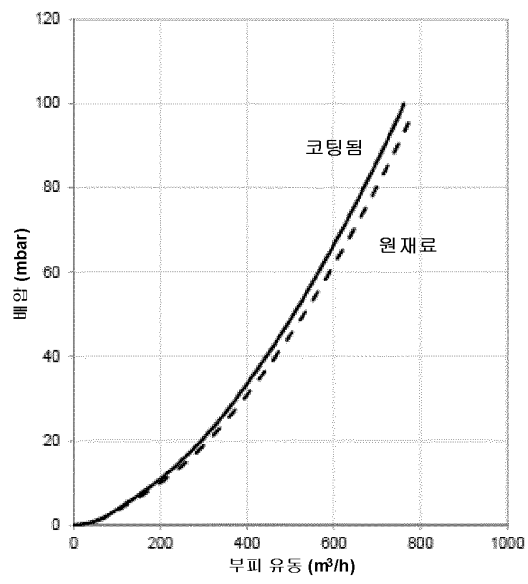


도면13

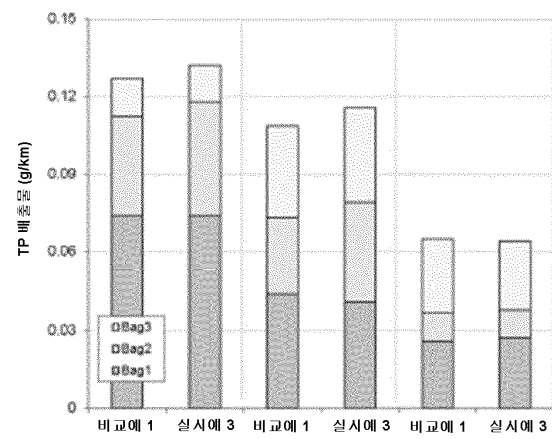


선행 기술

도면14



도면15



도면16

