



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0095236
(43) 공개일자 2022년07월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/94 (2006.01) *B01J 21/04* (2006.01)
B01J 21/10 (2006.01) *B01J 23/40* (2006.01)
B01J 23/63 (2006.01) *B01J 35/00* (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01) *B01J 35/10* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
F01N 3/035 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01D 53/9468 (2013.01)
B01J 21/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7019477
- (22) 출원일자(국제) 2020년11월10일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2022년06월09일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2020/059806
- (87) 국제공개번호 WO 2021/096841
 국제공개일자 2021년05월20일
- (30) 우선권주장
 PCT/CN2019/117575 2019년11월12일 중국(CN)

- (71) 출원인
바스프 코포레이션
 미국 뉴저지주 07932 플로르햄 파크 파크 애비뉴 100
- (72) 발명자
지양 권 쿵
 중국 상하이 201206 상하이 루치아오 로드 199
- 치 윈 페이**
 중국 상하이 201206 상하이 루치아오 로드 199
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
제일특허법인(유)

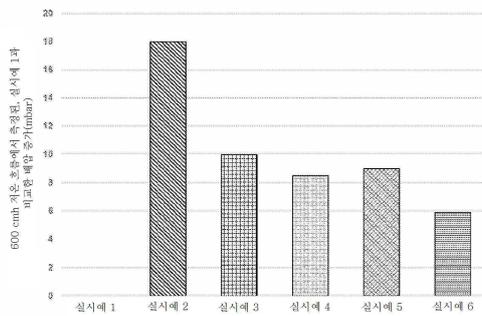
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **미립자 필터**

(57) 요약

본 발명은 미립자 필터, 특히 내연 기관의 배출물 처리 시스템에 사용하기 위한 미립자 필터에 관한 것이다. 미립자 필터는 낮은 배압과 높은 신선한 여과 효율의 유리한 조합을 제공한다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

B01J 21/10 (2013.01)

B01J 23/40 (2013.01)

B01J 23/63 (2013.01)

B01J 35/0006 (2013.01)

B01J 35/04 (2013.01)

B01J 35/1014 (2013.01)

B01J 37/0215 (2013.01)

B01J 37/088 (2013.01)

F01N 3/035 (2013.01)

(72) 발명자

시아니 아틸리오

중국 상하이 201206 상하이 루치아오 로드 넘버
239

탕 웨이용

중국 상하이 201206 상하이 루치아오 로드 넘버
239

첸 샤우 린

중국 상하이 201206 상하이 루치아오 로드 넘버
239

명세서

청구범위

청구항 1

내연 기관으로부터의 배기 가스 처리를 위한 미립자 필터로서,

- (1) 입구 측 및 출구 측을 갖는 미립자 필터; 및
- (2) 상기 미립자 필터의 입구 측, 출구 측, 또는 이들 양측 상에 코팅된 기능성 물질 층을 포함하는 미립자 필터.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 기능성 물질 층은,

- (1) 알루미늄, 지르코니아, 세리아, 실리카, 티타니아, 및 세리아 이외의 희토류 금속 산화물 중 하나 이상을 포함하는 제1 무기 물질; 및
- (2) 알루미늄, 지르코니아, 세리아, 실리카, 티타니아, 산화마그네슘, 산화아연, 산화망간, 실리케이트 제올라이트, 및 알루미늄 실리케이트 제올라이트 중 하나 이상을 포함하는 제2 무기 물질을 포함하는, 미립자 필터.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 기능성 물질 층은, 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 제1 백금족 금속(PGM)을 추가로 포함하는, 미립자 필터.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서,

상기 제2 무기 물질은 10 내지 200 μm , 바람직하게는 50 내지 150 μm 의 D_{50} 을 갖는, 코팅된 미립자 필터.

청구항 5

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기능성 물질 층 내의 제2 무기 물질의 중량 백분율은 1 내지 25%, 바람직하게는 5 내지 20%인, 미립자 필터.

청구항 6

제2항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 무기 물질의 로딩(loading)은 0.05 내지 5 g/L, 바람직하게는 0.1 내지 2 g/L, 보다 바람직하게는 0.15 내지 1 g/L인, 미립자 필터.

청구항 7

제2항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 무기 물질은 1.2 내지 8 μm , 바람직하게는 1.8 내지 6 μm 의 D_{50} 을 갖는, 미립자 필터.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 미립자 필터는, 복수의 기공을 포함하는 다공성 바디(porous body), 및 상기 복수의 기공 중 적어도 일부 내의 촉매 워시코트(catalytic washcoat)를 추가로 포함하고,

상기 촉매 워시코트는 선택적 접촉 환원(SCR: selective catalytic reduction) 촉매, 디젤 산화 촉매(DOC: diesel oxidation catalyst), 삼원 전환(TWC: three-way conversion) 촉매, AMOx 촉매, NO_x 트랩, NO_x 흡수제 촉매, 탄화수소 트랩 촉매 중 하나 이상을 포함하며,

상기 촉매 워시코트는 상기 기능성 물질 층의 적용 전에 미립자 필터에 적용되는,

미립자 필터.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기능성 물질 층은 미립자 형태로 코팅되고, 바람직하게는 기상 캐리어(carrier)를 통해 미립자 형태로 코팅되는, 미립자 필터.

청구항 10

내연 기관으로부터의 배기 가스를 처리하기 위한 방법으로서,

(1) 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 미립자 필터를 제공하는 단계, 및

(2) 상기 미립자 필터를 통해 엔진으로부터의 배기 가스를 유동시키는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 배기 가스는 미연소 탄화수소, 일산화탄소, 질소 산화물, 및 미립자 물질을 포함하는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은, 2019년 11월 12일자로 출원된 국제 특허출원 PCT/CN2019/117575호 전체에 대해 우선권을 주장한다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 발명은 미립자 필터(particulate filter), 특히 내연 기관의 배출물 처리 시스템에 사용하기 위한 미립자 필터에 관한 것이다. 상기 미립자 필터는 낮은 배압과 높은 신선한 여과 효율의 유리한 조합을 제공한다.

배경 기술

[0005] 대부분의 내연 배기 가스의 대부분은 비교적 무해한(benign) 질소(N₂), 수증기(H₂O) 및 이산화탄소(CO₂)를 포함하지만; 배기 가스는 또한 불완전 연소로 인하여 발생하는 일산화탄소(CO), 미연소 연료에서 발생하는 탄화수소(HC), 과도한 연소 온도로 인하여 발생하는 질소 산화물(NO_x), 및 미립자 물질(PM: particulate matter)과 같은 비교적 소량의 유해 물질 및/또는 독성 물질을 함유한다.

[0006] 회박 연소 엔진, 디젤 엔진, 천연 가스 엔진, 발전소, 소각로, 또는 가솔린 엔진과 같은 특정의 내연 기관은 상당한 양의 그을음 및 기타 미립자 물질을 함유하는 배기 가스를 생성하는 경향이 있다. 미립자 물질 배출물은 미립자 필터를 통해 PM-함유 배기 가스를 통과시킴으로써 해결할 수 있다.

[0007] 디젤 미립자 필터는 디젤 엔진의 배기 가스로부터 탄소 그을음을 제거하는 데 매우 효율적인 것으로 입증되었다. 가장 널리 사용되는 디젤 미립자 필터는 필터 바디의 다공성 벽 상에서 그을음을 포집함으로써 디

젤 배기 가스를 여과하는 벽-유동형 필터(wall-flow filter)이다. 벽-유동형 필터는 배기 가스 흐름을 크게 방해하지 않으면서 그을음의 거의 완전한 여과를 제공하도록 설계된다.

[0008] 그을음 층이 필터의 입구 측의 표면 상에 쌓임에 따라, 그을음 층의 낮은 투과율로 인해 필터 전체에 걸쳐 압력 강하가 발생하고 엔진에 대한 필터의 배압이 점진적으로 상승하여 엔진의 작동을 더 어렵게 만들어 엔진 작동 효율에 영향을 미치게 된다. 궁극적으로, 압력 강하는 수용할 수 없을 정도가 되고 필터의 재생이 필요하게 된다.

[0009] 가솔린 엔진의 미립자 배출물은 유로 6(2014) 표준을 포함한 규정의 적용을 받는다. 작동 체제에서 미세한 미립자가 형성되는 특성의 가솔린 직접 분사식(GDI: gasoline direct injection) 엔진이 개발되어 왔다. 가솔린 엔진용의 후처리 시스템은 미립자 물질 표준을 달성해야 할 필요가 있다. 디젤 희박 연소 엔진에 의해 생성되는 미립자와는 대조적으로, GDI 엔진과 같은 가솔린 엔진에 의해 생성되는 미립자는 더 미세하고 소량인 경향이 있다. 이는 가솔린 엔진과 비교하였을 때 디젤 엔진의 연소 조건이 다르기 때문이다. 예를 들어, 가솔린 엔진은 디젤 엔진보다 더 높은 온도에서 작동한다. 또한, 탄화수소 성분은 디젤 엔진과 비교하였을 때 가솔린 엔진의 배출물에서 서로 상이하다.

[0010] 주문자 상표 부착 제조업자(OEM: Original Equipment Manufacturer), 즉 차량 제조업자는 가솔린 미립자 필터(GPF: gasoline particulate filter)가 높은 신선한 여과 효율 및 낮은 배압을 가질 것을 요구한다. 그러나, 가솔린 엔진에서 발생하는 고온의 엔진 아웃 미립자 매스(engine-out particulate mass) 및 배기 가스가 거의 없기 때문에, 테스트 전의 후처리 시스템의 프리 컨디셔닝(pre-conditioning) 중에 생성되는 그을음 케이크는 종종 무시할 수 있다. 이러한 그을음 케이크는 디젤 미립자 필터의 높은 여과 효율에 적어도 부분적으로 책임이 있으며, 디젤 엔진을 사용하면 10 내지 20 km의 운전 시에 효과적인 그을음 케이크가 형성될 수 있다. 이러한 효과는 일반적으로 가솔린 엔진으로는 달성할 수 없기 때문에, 더 높은 위시코트 로딩을 사용함으로써 신선한 목표 여과 효율을 충족하고 이는 부품 전체의 압력 강하를 증가시킨다. 이러한 고려 사항은 단지 OEM의 최종 라인 테스트에 대한 요건을 충족하도록 새로운 부품에만 적용한다.

[0011] 국제출원 공개 WO2012030533 A1호는 적어도 하나의 다공성 벽을 갖는 세라믹 지지체 상에 다공성 식별 층(porous discriminating layer)을 형성하는 방법으로서, (a) 입자 응집체(particle agglomerate)를 함유하는 기체 스트림의 흐름을 상기 적어도 하나의 다공성 벽의 기체 입구 측으로부터 상기 적어도 하나의 다공성 벽의 기체 출구 측으로 상기 적어도 하나의 다공성 벽을 통과하도록 설정함으로써 상기 응집체의 적어도 일부가 상기 적어도 하나의 다공성 벽의 기체 입구 측 상에 침착되어 상기 응집체, 이들의 구성 입자 또는 이들 둘 모두의 침착된 층을 형성하는 단계로서, 이때 (1) 상기 입자 응집체를 구성하는 입자의 적어도 일부는 세라믹 물질 또는 세라믹 물질의 전구체이고, (2) 상기 입자 응집체를 구성하는 입자는 0.01 내지 5 마이크로미터(μm)의 크기를 갖고, (3) 상기 응집체는 10 내지 200 마이크로미터의 크기를 가지며, (4) 상기 침착된 층은 상기 적어도 하나의 다공성 벽의 두께를 통해 부분적으로만 연장되는, 단계 및 (b) 상기 증착된 층을 하소하여 식별 층(discriminating layer)을 형성하는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.

[0012] 국제출원 공개 WO2018115900 A1호는 가솔린 엔진의 배출물 처리 시스템에 사용하기 위한 미립자 필터에 관한 것으로, 상기 필터는 입구 측과 출구 측을 갖고, 적어도 상기 입구 측에는 합성 애시(synthetic ash)가 로딩된다.

[0013] 2016년 12월 23일, 중화인민공화국(중국, People's Republic of China) 환경보호부(MEP: Ministry of Environmental Protection)는 China 5 배출물 기준(China 5 emission standard)보다 훨씬 더 엄격한 경량 차량의 배출물에 대한 China 6 허용 기준(limits) 및 측정 방법에 대한 최종 법안(GB18352.6-2016; 이하, China 6 이라 칭함)을 공표하였다. 특히, China 6b는 미립자 물질(PM)에 대한 허용 기준을 통합하고 온보드 진단(OBD: on-board diagnostic) 요건을 채택한다. 또한, 차량은 세계 경량 차량 테스트 사이클 WLTC(World Harmonized Light-duty Vehicle Test Cycle)에 따라 테스트하도록 구현된다. WLTC는 많은 급가속 및 장기 고속 요건을 포함하고 있으며, 이는 리치 조건(rich condition)(람다 <1) 또는 딥 리치 조건(람다 <0.8) 하에 연장된 시간(예를 들어, >5초)에서 "개방 루프(open-loop)" 상황(연료 패들을 완전히 아래로 밀어야 하므로)을 유발할 수 있는 고출력 배출을 요구한다. 기준이 점점 더 엄격해져 감에도 불구하고, 더 낮은 배압과 더 높은 신선한 여과 효율의 유리한 조합을 제공하는 더 개선된 미립자 필터를 제공하는 것이 바람직하다.

발명의 내용

[0014] 본 발명은 미립자 필터, 특히 내연 기관의 배출물 처리 시스템에 사용하기 위한 미립자 필터에 관한 것이다.

[0015] 양태들은, 입구 측 및 출구 측을 갖는 미립자 필터; 및 상기 미립자 필터의 입구 측, 출구 측, 또는 이들 양측

상에 코팅된 기능성 물질 층을 포함하는, 내연 기관으로부터의 배기 가스 처리를 위한 미립자 필터를 포함한다.

[0016] 다른 양태들은, 미립자 필터를 제공하는 단계; 및 상기 미립자 필터를 통해 엔진으로부터의 배기 가스를 유동시키는 단계를 포함하는, 내연 기관으로부터의 배기 가스를 처리하기 위한 방법을 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1a 및 도 1b는 예시적인 벽-유동형 필터를 도시하고;
 도 2a 및 도 2b는 상이한 축척의 SEM 이미지에서 분말 형태의 고표면적 감마 알루미늄의 형태를 나타내고;
 도 3a 및 도 3b는 상이한 축척의 SEM 이미지에서 분말 형태의 저표면적 베타이트 알루미늄의 형태를 나타내고;
 도 4는 본 발명의 실시양태에 따른 코팅된 미립자 필터 및 비교용 미립자 필터의 배압 특성의 플롯을 도시하고;
 도 5는 본 발명의 실시양태에 따른 코팅된 가솔린 미립자 필터 및 비교용 미립자 필터의 여과 효율의 플롯을 도시하고;
 도 6a 및 도 6b는 상이한 축척의 SEM 이미지에서 분말 형태의 저표면적 산화마그네슘의 형태를 나타내고;
 도 7은 본 발명의 실시양태에 따른 코팅된 미립자 필터 및 비교용 미립자 필터의 배압 특성의 플롯을 도시하며;
 도 8은 본 발명의 실시양태에 따른 코팅된 가솔린 미립자 필터 및 비교용 미립자 필터의 여과 효율의 플롯을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명의 몇몇 예시적인 실시양태를 설명하기 전에, 본 발명은 하기 상세한 설명에서 제시되는 구성 또는 공정 단계의 세부사항으로 제한되지 않는다는 것을 이해해야 한다. 본 발명은 다른 실시양태가 가능하고 다양한 방식으로 실시되거나 수행될 수 있다.

[0019] 본 개시내용에서 사용되는 용어와 관련하여, 하기 정의가 제공된다.

[0020] 청구범위를 포함한 설명 전반에 걸쳐, 용어 "하나를 포함하는("comprising one" 또는 "comprising a")은, 달리 명시되지 않는 한, 용어 "적어도 하나를 포함하는(comprising at least one)"과 동의어로 이해되어야 하며, "~사이(between)" 또는 "~까지(to)"는 한계 범위를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0021] 단수는 하나 또는 하나 초과(즉, 적어도 하나)를 지칭하는데 사용된다.

[0022] 용어 "및/또는"은 "및", "또는"의 의미 및 또한 이들 용어에 연결된 요소의 다른 모든 가능한 조합을 포함한다.

[0023] 모든 백분율 및 비율은 달리 지시되지 않는 한 중량을 기준으로 언급된다.

[0024] 따라서, 본 발명의 일 양태에 따르면,

[0025] (1) 입구 측 및 출구 측을 갖는 미립자 필터; 및

[0026] (2) 상기 미립자 필터의 입구 측, 출구 측, 또는 이들 양측 상에 코팅된 기능성 물질 층

[0027] 을 포함하는, 내연 기관으로부터의 배기 가스 처리를 위한 미립자 필터가 제공된다.

[0028] 다음 구절에서, 본 발명의 다른 양태가 더 상세히 정의된다. 이와 같이 정의된 각각의 양태는 달리 명확하게 지시되지 않는 한 임의의 다른 양태 또는 양태들과 조합될 수 있다. 특히, 바람직하거나 유리한 것으로 표시된 임의의 특징은 바람직하거나 유리한 것으로 표시된 임의의 다른 특징 또는 특징들과 조합될 수 있다. 미립자 필터는 전형적으로는 다공성 기재로 형성된다. 다공성 기재는, 예를 들어, 코디어라이트, 탄화규소, 질화규소, 지르코니아, 멀라이트, 스포듀민, 알루미늄-실리카-마그네시아, 지르코늄 실리케이트, 및/또는 알루미늄 티타네이트, 전형적으로 코디어라이트 또는 탄화규소와 같은 세라믹 물질을 포함할 수 있다. 다공성 기재는 내연 기관의 배출물 처리 시스템에 전형적으로 사용되는 유형의 다공성 기재일 수 있다.

[0029] 내연 기관은 희박 연소 엔진, 디젤 엔진, 천연 가스 엔진, 발전소, 소각로 또는 가솔린 엔진일 수 있다.

[0030] 다공성 기재는 통상적인 허니컴(honey-comb) 구조를 나타낼 수 있다. 필터는 통상적인 "관류형 필터(through-flow filter)"의 형태를 취할 수 있다. 대안적으로, 필터는 통상적인 "벽 유동형 필터"(WFF)의 형태를 취할 수 있다. 이러한 필터는 당업계에 공지되어 있다.

- [0031] 미립자 필터는 바람직하게는 벽-유동형 필터이다. 도 1a 및 도 1b를 참조하면, 예시적인 벽-유동형 필터가 제공된다. 벽-유동형 필터는 배기 가스(13)(미립자 물질을 포함함)의 흐름이 다공성 물질로 형성된 벽을 관통하도록 강제함으로써 작동한다.
- [0032] 벽-유동형 필터는 전형적으로는 그들 사이에서 길이 방향을 정의하는 제1 면(face)과 제2 면을 갖는다. 사용시, 제1 면과 제2 면 중 하나는 배기 가스(13)의 입구 면이 되고 다른 하나는 처리된 배기 가스(14)의 출구 면이 된다. 종래의 벽-유동형 필터는 길이 방향으로 연장되는 제1 및 제2 복수의 채널을 갖는다. 제1 복수의 채널(11)은 입구 면(01)에서 개방되고 출구 면(02)에서 폐쇄된다. 제2 복수의 채널(12)은 출구 면(02)에서 개방되고 입구 면(01)에서 폐쇄된다. 채널은 바람직하게는 서로 평행하여 채널들 사이에 일정한 벽 두께를 제공한다. 결과적으로, 입구 면에서 복수의 채널 중 하나로 유입되는 기체는 채널 벽(15)을 통해 입구 측(21)에서 출구 측(22)으로 다른 복수의 채널로 확산되지 않고서는 모놀리스를 이탈할 수 없다. 채널은 채널의 개방 단부에 밀봉재를 도입하여 폐쇄된다. 바람직하게는, 제1 복수의 채널의 수는 제2 복수의 채널의 수와 동일하며, 각각의 복수의 채널은 모놀리스 전체에 균일하게 분포된다. 바람직하게는, 길이 방향에 수직인 평면 내에서, 벽-유동형 필터는 제곱 인치당 100 내지 500개의 채널, 바람직하게는 200 내지 400개의 채널을 갖는다. 예를 들어, 입구 면(01) 상에서, 개방 채널 및 폐쇄 채널의 밀도는 제곱 인치당 200 내지 400개의 채널이다. 채널은 직사각형, 정사각형, 원형, 타원형, 삼각형, 육각형, 또는 기타 다각형 모양의 단면을 가질 수 있다.
- [0033] 하나 이상의 실시양태에서, 미립자 필터의 다공성 벽의 입구 측(21)은 기능성 물질 층으로 코팅된다. 기능성 물질 층은 필터의 다공성 벽의 출구 측(22) 상에 또는 양면(21 및 22) 상에 코팅될 수 있다. 코팅은 "벽 상의(on wall)" 코팅 또는 "벽 내의(in wall)" 코팅으로 특징지어질 수 있다. 전자는 다공성 벽(15)의 표면 상에 기능성 물질 층이 형성되는 것을 특징으로 한다. 후자는 다공성 벽(15)의 두께를 통해 기능성 물질의 일부가 연장되는 것을 특징으로 한다.
- [0034] 하나 이상의 실시양태에서, 기능성 물질 층은:
- [0035] (1) 알루미늄, 지르코니아, 세리아, 실리카, 티타니아, 세리아 이외의 희토류 금속 산화물 중 하나 이상을 포함하는 제1 무기 물질; 및 (2) 알루미늄, 지르코니아, 세리아, 실리카, 티타니아, 산화마그네슘, 산화아연, 산화망간, 실리케이트 제올라이트, 알루미늄 실리케이트 제올라이트 중 하나 이상을 포함하는 제2 무기 물질을 포함한다. 특정 실시양태에서, 제1 및 제2 무기 물질은 균질하게 혼합되고, 층을 이루거나 구역화된다.
- [0036] 하나 이상의 실시양태에서, 기능성 물질 층은 백금(Pt), 팔라듐(Pd) 및 로듐(Rh), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 제1 백금족 금속(PGM: platinum group metal)을 추가로 포함한다. PGM은 배기 가스 중의 NO_x, CO 및 탄화수소를 N₂, CO₂ 및 H₂O로 전환하고 미립자 필터 상에 트랩핑되는 미립자 물질의 산화를 일으키는 촉매 효과량으로 존재한다.
- [0037] 하나 이상의 실시양태에서, 기능성 물질 층은 적어도 하나의 무기 물질, 예를 들어 아세트산, 옥살산, 시트르산, 타르타르산, 푸마르산, 락트산, 말산, 말레산, 핵산올, 옥탄올, 데칸올, 셀룰로오스, 하이드록시에틸 셀룰로오스, 메틸하이드록시에틸 셀룰로오스, 전분, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리(옥시에틸렌), 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 또는 폴리아우레탄을 추가로 포함한다.
- [0038] 하나 이상의 실시양태에서, 제2 무기 물질은 50 내지 400 μm , 바람직하게는 100 내지 300 μm 의 D₉₀을 갖는다.
- [0039] 하나 이상의 실시양태에서, 제2 무기 물질은 10 내지 200 μm , 바람직하게는 50 내지 150 μm 의 D₅₀을 갖는다.
- [0040] 하나 이상의 실시양태에서, 제2 무기 물질은 3 내지 40 μm , 바람직하게는 5 내지 20 μm 의 D₁₀을 갖는다.
- [0041] 하나 이상의 실시양태에서, 제1 무기 물질은 1 내지 50 μm , 바람직하게는 3.5 내지 20 μm , 보다 바람직하게는 4 내지 10 μm 의 D₉₀을 갖는다.
- [0042] 하나 이상의 실시양태에서, 제1 무기 물질은 1.2 내지 8 μm , 바람직하게는 1.8 내지 6 μm 의 D₅₀을 갖는다.
- [0043] 하나 이상의 실시양태에서, 제1 무기 물질은 0.6 내지 2.2 μm , 바람직하게는 0.8 내지 1.5 μm 의 D₁₀을 갖는다.
- [0044] "D₉₀", "D₅₀" 및 "D₁₀"은 작은 입자 직경 측으로부터의 누적 중량이 누적 입자 크기 분포에서 90%, 50% 및 10%에 도달하는 지점을 지칭하는 통상적인 의미를 갖는다. D₉₀은 각각 입자 크기 분포를 측정하여 구한 값이다. 입자 크

기 분포는 레이저 회절 입자 크기 분포 분석기를 사용하여 측정한다.

- [0045] 하나 이상의 실시양태에서, 제2 무기 물질의 로딩은 0.05 내지 5 g/L, 바람직하게는 0.1 내지 2 g/L, 보다 바람직하게는 0.15 내지 1 g/L이다.
- [0046] 하나 이상의 실시양태에서, 제2 무기 물질은 0.5 내지 1 g/cm³의 벌크 밀도를 갖는다.
- [0047] 하나 이상의 실시양태에서, 기능성 물질 층 내의 제2 무기 물질의 중량 백분율은 1 내지 25%, 바람직하게는 5 내지 20%이다.
- [0048] 하나 이상의 실시양태에서, 기능성 물질은 미립자 형태로 코팅될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 기능성 물질은 기상 캐리어를 통해 미립자 형태로 코팅되며, 즉, 임의의 액체 캐리어를 사용하지 않고 "건식 코팅"된다. 다른 실시양태에서, 기능성 물질은 액체 현탁액의 형태로 코팅될 수 있다.
- [0049] 일단 코팅되면, 기능성 물질은 충전층(packed bed)의 형태를 취할 수 있다. 예를 들어, 미립자 필터가 벽-유동형 필터인 경우, 기능성 물질은 입구 측에서 개방된 복수의 채널의 벽에 대해 충전층을 형성할 수 있다. 충전층은 입구 측에서 및 채널을 폐쇄하는 밀봉재에 대해, 즉 입구 채널의 출구 단부를 향해 개방된 채널 내에 형성될 수 있다. 충전층은 전형적으로 다공성이고 전형적으로 기체 투과성이며, 기공은 내연 배기 가스, 예를 들어 그을음 내에 미립자 물질을 트랩핑하는 크기이다. 충전층의 기공은 전형적으로는 미립자 필터의 다공성 기재의 기공보다 더 작다. 대안적으로 또는 추가적으로, 충전층은 다공성 기재의 벽보다 더 다공성일 수 있다(즉, 이는 긴 경로 길이를 제공함으로써 높은 수준의 여과를 제공할 수 있다). 충전층은 입구 측에서 개방된 복수의 채널의 벽을 따라 연장될 수 있다. 충전층은 층 또는 멤브레인, 예를 들어 연속 층 또는 멤브레인의 형태를 취할 수 있다. 충전층은 복수의 채널의 벽의 전체 길이를 따라 또는 벽의 길이의 단지 일부만을 따라 연장될 수 있다. 충전층 대신에, 기능성 물질은 다공성 코팅, 예를 들어 위시코트 슬러리로서 적용된(즉, 그로부터 유도된) 코팅의 형태일 수 있다. 다공성 코팅은 상기에서 논의된 충전층과 유사한 방식으로 벽-유동형 필터 내에 배열될 수 있다.
- [0050] 하나 이상의 실시양태에서, 미립자 필터는 복수의 기공을 포함하는 다공성 바디를 추가로 포함하며, 적어도 일부의 복수의 기공 내에 촉매 위시코트를 추가로 포함한다. 촉매 위시코트의 사용은 예를 들어 미연소 탄화수소, 일산화탄소 및/또는 산화 질소와 같은 내연 배기 가스의 성분들을 처리하는 역할을 할 수 있다. 촉매 위시코트는 선택적 접촉 환원(SCR: selective catalytic reduction) 촉매, 디젤 산화 촉매(DOC: diesel oxidation catalyst), 삼원 전환(TWC: three-way conversion) 촉매, AMOx 촉매, NO_x 트랩, NO_x 흡수제 촉매, 탄화수소 트랩 촉매 중 하나 이상을 포함한다. 촉매 위시코트는 전형적으로는 실질적으로 복수의 기공 전체에 분포된다. 촉매 위시코트는 기능성 물질 층을 적용하기 전에 미립자 필터에 적용된다. 촉매 위시코트는 미립자 필터 상에 별도의 코팅으로 존재할 수 있거나 또는 촉매 위시코트는 미립자 필터와 통합될 수 있으며, 예를 들어 촉매 위시코트는 용액 또는 슬러리로서 버진(virgin) 미립자 필터의 물질 내에 함침될 수 있거나, 또는 촉매 위시코트는 기재 모놀리스의 구조를 형성한 다음 이어서 관류형 모놀리스로 압출되는 성분과 조합되고, 건조 및 하소 후, 채널의 교대하는 단부는 기재 모놀리스의 한쪽 단부에서 체커 보드 패턴 배열로 차단되고 차단되지 않은 채널은 유사한 배열로 그의 대향 단부에서 교대로 차단될 수 있다. 이러한 후자의 배열은 건조 및 하소 후의 압출물의 공극률이 벽-유동형 필터로서 기능하기에 충분할 것을 요구한다, 즉 기재 모놀리스의 공극률은 적어도 40%, 예를 들어 적어도 45%, 예를 들어 50% 또는 적어도 55% 또는 최대 75%이다.
- [0051] 본원에서 사용되는 "선택적 접촉 환원" 및 "SCR"이라는 용어는 질소 환원제를 사용하여 질소의 산화물을 이질소(N₂)로 환원시키는 접촉 공정을 지칭한다. SCR 촉매는: MOR; USY; ZSM-5; ZSM-20; 베타-제올라이트; CHA; LEV; AEI; AFX; FER; SAPO; ALPO; 바나듐; 산화바나듐; 산화티타늄; 산화텅스텐; 산화몰리브덴; 산화세륨; 산화지르코늄; 산화니오븀; 철; 산화철; 산화망간; 구리; 몰리브덴; 텅스텐; 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 적어도 하나의 물질을 포함할 수 있다. SCR 촉매의 활성 성분을 위한 지지체 구조는 임의의 적합한 제올라이트, 제오타입, 또는 비-제올라이트 화합물을 포함할 수 있다. 대안적으로, SCR 촉매는 활성 성분으로서 금속, 금속 산화물, 또는 혼합 산화물을 포함할 수 있다. 전이 금속 로딩된 제올라이트(예를 들어, 구리-캐버사이트, 또는 Cu-CHA, 구리-리빈, 또는 Cu-LEV, 및 Fe-베타) 및 제오타입(예를 들어, 구리-SAPO, 또는 Cu-SAPO)가 바람직하다.
- [0052] 본원에서 사용되는 용어 "삼원 전환(three-way conversion)" 및 "TWC"는 가솔린 엔진 배기 가스로부터 HC, CO 및 NO_x를 실질적으로 제거할 수 있는 접촉 공정을 지칭한다. 전형적으로, TWC 촉매는 주로 백금족 금속(PGM),

산소 저장 성분(OSC: oxygen storage component), 및 내화성 금속 산화물 지지체를 포함한다.

- [0053] 본원에서 사용되는 용어 "백금족 금속" 및 "PGM"은 백금, 팔라듐, 로듐, 오스뮴, 이리듐 및 루테튬, 및 이들의 혼합물을 포함하는 원소 주기율표에 정의된 하나 이상의 화학 원소를 지칭한다.
- [0054] 일부 실시양태에서, TWC 촉매의 백금족 금속 성분은 백금, 팔라듐, 로듐, 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다. 특정 실시양태에서, TWC 촉매의 백금족 금속 성분은 팔라듐을 포함한다.
- [0055] 일부 실시양태에서, TWC 촉매는 추가의 백금족 금속을 포함하지 않는다(즉, TWC는 단지 하나의 백금족 금속만을 포함한다). 다른 실시양태에서, TWC 촉매는 추가의 백금족 금속을 포함한다. 하나 이상의 실시양태에서, 존재하는 경우, 추가의 백금족 금속은 백금, 로듐, 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 특정 실시양태에서, 추가의 백금족 금속 성분은 로듐을 포함한다. 하나 이상의 특정 실시양태에서, TWC 촉매는 팔라듐 및 로듐의 혼합물을 포함한다. 다른 실시양태에서, TWC 촉매는 백금, 팔라듐, 및 로듐의 혼합물을 포함한다.
- [0056] 본원에서 사용되는 용어 "산소 저장 성분" 및 "OSC"는 다중 원자가 상태를 갖고 환원 조건 하에 CO 또는 수소와 같은 환원제와 능동적으로 반응한 다음 산화 조건 하에 산소 또는 질소 산화물과 같은 산화제와 반응할 수 있는 엔티티를 지칭한다. 산소 저장 성분의 예는 희토류 산화물, 특히 세리아, 란타나, 프라세오디미아, 네오디미아, 니오비아, 유로피아, 사마리아, 이테르비아, 이트리아, 지르코니아, 및 세리아 이외의 이들의 혼합물을 포함한다. 희토류 산화물은 벌크(예를 들어, 미립자) 형태일 수 있다. 산소 저장 성분은 산소 저장 특성을 나타내는 형태의 세리아를 포함할 수 있다. 세리아의 격자 산소는 풍부한 A/F 조건 하에 일산화탄소, 수소, 또는 탄화수소와 반응할 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, TWC 촉매를 위한 산소 저장 성분은 세리아-지르코니아 복합체 또는 희토류-안정화된 세리아-지르코니아를 포함한다.
- [0057] 본원에서 사용되는 용어 "내화성 금속 산화물 지지체" 및 "지지체"는 추가적인 화학적 화합물 또는 원소가 담지되는 하부 고표면적 물질을 지칭한다. 지지체 입자는 20 Å 초과와 기공 및 넓은 기공 분포를 갖는다. 본원에서 정의되는 바와 같이, 이러한 지지체, 예를 들어, 금속 산화물 지지체는 분자체, 구체적으로는 제올라이트를 배제한다. 특정 실시양태에서, 고표면적 내화성 금속 산화물 지지체, 예를 들어 "감마 알루미늄" 또는 "활성화된 알루미늄"로도 지칭되고, 전형적으로는 그램당 60 제곱미터(m^2/g) 초과, 종종 약 200 m^2/g 이하 또는 그 이상의 BET 표면적을 나타내는 알루미늄 지지체 물질이 사용될 수 있다. 이러한 활성 알루미늄은 일반적으로 알루미늄의 감마 및 델타 상의 혼합물이지만, 또한 상당한 양의 에타, 카파, 및 세타 알루미늄 상을 함유할 수도 있다. 활성 알루미늄 이외의 내화성 금속 산화물은 소정 촉매에서 촉매 성분의 적어도 일부에 대한 지지체로서 사용될 수 있다. 예를 들어, 벌크 세리아, 지르코니아, 알파 알루미늄, 실리카, 티타니아, 및 기타 물질이 이러한 용도로 알려져 있다.
- [0058] 일부 실시양태에서, TWC 촉매를 위한 내화성 금속 산화물 지지체는 알루미늄, 지르코니아, 알루미늄-지르코니아, 란타나-알루미늄, 란타나-지르코니아-알루미늄, 알루미늄-크로미아, 세리아, 알루미늄-세리아, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 활성화된, 안정화된, 또는 활성화되고 안정화된 화합물을 독립적으로 포함한다.
- [0059] 본원에서 사용되는 용어 "디젤 산화 촉매" 및 "DOC"는 당해 기술 분야에 잘 알려진 디젤 산화 촉매를 지칭한다. 디젤 산화 촉매는 CO를 CO₂ 및 기상 HC로 산화시키고 디젤 미립자의 유기 분획(가용성 유기 분획)을 CO₂ 및 H₂O로 산화시키도록 설계된다. 전형적인 디젤 산화 촉매는 알루미늄, 실리카-알루미늄, 티타니아, 실리카-티타니아, 및 제올라이트와 같은 고표면적 무기 산화물 지지체 상의 백금 및 또한 선택적으로는 팔라듐을 포함한다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 이러한 용어는 발열 반응을 생성하는 DEC(Diesel Exotherm Catalyst)를 포함한다.
- [0060] 본원에서 사용되는 용어 "암모니아 산화 촉매" 및 "AMOX"는 배기 가스 스트림으로부터 암모니아를 제거하는 데 효과적인 적어도 하나의 지지된 귀금속 성분, 예를 들어 하나 이상의 백금족 금속(PGM)을 포함하는 촉매를 지칭한다. 특정 실시양태에서, 귀금속은 백금, 팔라듐, 로듐, 루테튬, 이리듐, 은 또는 금을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 귀금속 성분은 귀금속의 물리적 혼합물 또는 화학적 또는 원자적으로 도핑된 조합을 포함한다.
- [0061] 귀금속 성분은 전형적으로는 고표면적 내화성 금속 산화물 지지체 상에 증착된다. 적합한 고표면적 내화성 금속 산화물의 예는 알루미늄, 실리카, 티타니아, 세리아, 및 지르코니아, 마그네시아, 산화바륨, 산화망간, 산화텅스텐, 및 희토류 금속 산화물, 비금속 산화물, 뿐만 아니라 이들의 물리적 혼합물, 화학적 조합 및/또는 원자적으로 도핑된 조합을 포함한다.

- [0062] 본원에서 사용되는 용어 "NO_x 흡착 촉매" 및 "NO_x 트랩(또한, 희박 NO_x 트랩, 약어로 LNT라고도 함)"은 희박 연소 내연 기관으로부터 배출되는 질소 산화물(NO 및 NO₂) 배출물을 흡착을 이용하여 감소시키기 위한 촉매를 지칭한다. 대표적인 NO_x 트랩은 알루미늄 지지체 상에 분산된 백금과 같은 귀금속 촉매와 조합으로 사용하여 내연 기관으로부터 배기 가스를 정화하는 데 사용되어 왔던 알칼리 토금속 산화물, 예를 들어 Li, Na, K, Rb 및 Cs의 산화물, 및 희토류 금속 산화물, 예를 들어 Ce, La, Pr 및 Nd의 산화물을 포함한다. NO_x 저장의 경우, 일반적으로는 바리아가 바람직한데, 그 이유는 이것이 희박 엔진 작동 시에는 질산염을 형성하고 풍부 조건 하에서는 비교적 쉽게 질산염을 방출하기 때문이다.
- [0063] 본원에서 사용되는 용어 "탄화수소 트랩"은 저온 작동 기간 동안 탄화수소를 트랩핑하고 고온 작동 기간 동안 산화를 위해 탄화수소를 방출하는 촉매를 지칭한다. 탄화수소 트랩은 다양한 탄화수소(HC)의 흡착을 위한 하나 이상의 탄화수소(HC) 저장 성분에 의해 제공될 수 있다. 전형적으로는, 귀금속 및 물질의 상호작용이 최소인 탄화수소 저장 물질, 예를 들어, 제올라이트 또는 제올라이트 유사 물질과 같은 미세 다공성 물질이 사용될 수 있다. 바람직하게는, 탄화수소 저장 물질은 제올라이트이다. 베타 제올라이트의 큰 기공 개구는 디젤 유래 종의 탄화수소 분자를 효과적으로 트랩핑할 수 있기 때문에 베타 제올라이트가 특히 바람직하다. 베타 제올라이트 이외에도 파우자사이트, 캐버사이트, 클리노프틸로라이트, 모테나이트, 실리칼라이트, 제올라이트 X, 제올라이트 Y, 초안정성 제올라이트 Y, ZSM-5 제올라이트, 오프레타이트와 같은 다른 제올라이트가 냉간 시동 작동 시에 HC 저장을 향상시키기 위해 사용될 수 있다.
- [0064] 다른 양태는:
- [0065] (1) 본원에서 기술되는 미립자 필터를 제공하는 단계, 및
- [0066] (2) 상기 미립자 필터를 통해 엔진으로부터의 배기 가스를 유동시키는 단계
- [0067] 를 포함하는, 내연 기관으로부터의 배기 가스를 처리하기 위한 방법을 포함한다.
- [0068] 하나 이상의 실시양태에서, 미립자 필터는 캐닝(canning)된다. 대안적인 실시양태에서, 필터는 캔화되지 않는다. "캐닝된(canned)"은 미립자 필터가 배출물 처리 시스템에 통합하기 위해 하우징에 통합되었음을 의미한다.
- [0069] "캐닝되지 않은(uncanned)"은 미립자 필터가 배출물 처리 시스템에 통합하기 위해 하우징에 아직 통합되지 않았지만 여전히 기능성 물질 층으로 코팅되어 있다는 것을 의미한다. 전형적인 캐닝 공정에서, 미립자 필터는 금속 하우징에 통합되기 전에 전형적으로는 세라믹 섬유 또는 알루미늄 섬유로 형성된 지지 매트 내에 슬리빙(sleeving)된다. 미립자 필터를 금속 하우징에 통합하는 방법은, 예를 들어, "크램-셸(clam-shell)", "스터핑(stuffing)" 및 "토니켓(tourniquet)" 기술을 포함한다. 이러한 기술은 당업계에 공지되어 있다.
- [0070] 놀랍게도, 내연 기관의 배출물 처리 시스템에 통합되었을 때, 미립자 필터는 높은 신선한 여과 효율 및 감소된 배압 증가의 조합을 나타내는 것으로 밝혀졌다.
- [0071] 실시에
- [0072] 본 발명은, 본 발명을 예시하기 위해 제시되고 이를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 되는 하기 실시예에 의해 보다 완전하게 예시된다. 달리 명시되지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량 기준이며, 모든 중량 백분율은, 달리 표시되지 않는 한, 수분 함량을 배제한 건조 기준으로 표시된다. 각각의 실시예에서, 캐리어는 코디에라이트였다. 무기 물질 분말의 SEM 이미지는 Zeiss Supra 55로 촬영하였다.
- [0073] 실시예 1 - 비교
- [0074] 가솔린 미립자 필터는 코닝(Corning)에서 입수하였으며, 필터 기재는 100 mm(D) * 120 mm(L)의 크기, 0.94 L(57 in³)의 부피, 제곱 인치당 300개의 셀의 셀 밀도, 대략 200 μm의 벽 두께, 65%의 공극률 및 수은 관입 측정에 의한 약 20 μm 직경의 평균 기공 크기를 가졌다. 필터는 임의의 처리 없이 비교 샘플로 사용하였다.
- [0075] 실시예 2
- [0076] 필터의 입구 측 내에 기능성 층이 적용된 실시예 1에 따른 가솔린 미립자 필터.
- [0077] 적용된 기능성 물질 층은 고표면적 감마 알루미늄이었다. 알루미늄은 90%가 5 미크론, 50%가 2.5 미크론, 10%가 1 미크론의 입자 크기로 건식 밀링되었으며, 비표면적(BET 모델, 77K 질소 흡착 측정)은 1000°C의 공기 중에서 4

시간 하소 후 $70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이었다. 도 2a 및 도 2b에 도시된 바와 같은 분말 형태의 고표면적 감마 알루미늄을 기체 캐리어와 혼합한 다음, 실온에서 부품 내로 불어 넣었다. 기체 캐리어의 유량은 750 kg/hr 이다. 기능성 물질 층의 로딩은 0.123 g/in^3 이었다.

- [0078] 코팅 후, 필터와 입구 기능성 물질 층을 건조한 다음, 450°C 의 온도에서 약 30분 동안 하소하였다.
- [0079] 실시예 3
- [0080] 필터의 입구 측 내에 기능성 층이 적용된 실시예 1에 따른 가솔린 미립자 필터.
- [0081] 적용된 기능성 물질 층은 고표면적 감마 알루미늄 및 저표면적 베마이트 알루미늄으로 구성되었다. 고표면적 감마 알루미늄은 실시예 2에서 기술하였다. 또한, 저표면적 베마이트 알루미늄은, 도 3a 및 도 3b에 나타난 바와 같이, 90%가 200 미크론, 50%가 70 미크론, 그리고 10%가 10 미크론의 입자 크기를 가졌으며, 비표면적(BET 모델, 77K 질소 흡착 측정)은 1000°C 의 공기 중에서 4시간 하소 후 $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이었다. 기능성 물질 층을 기체 캐리어와 혼합한 다음, 실온에서 필터 내로 불어 넣었다. 기체 캐리어의 유량은 750 kg/hr 이다. 기능성 물질 층의 총 로딩은 0.123 g/in^3 이었으며, 고표면적 감마 알루미늄과 저표면적 베마이트 알루미늄 사이의 중량비는 18:1이었다.
- [0082] 코팅 후, 필터와 입구 기능성 물질 층을 건조한 다음, 450°C 의 온도에서 약 30분 동안 하소하였다.
- [0083] 실시예 4
- [0084] 실시예 3에 따른 가솔린 미립자 필터로서, 기능성 물질 층의 총 로딩은 0.123 g/in^3 이었으며, 고표면적 감마 알루미늄과 저표면적 베마이트 알루미늄 사이의 중량비는 7.3:1이었다.
- [0085] 실시예 5
- [0086] 실시예 3에 따른 가솔린 미립자 필터로서, 기능성 물질 층의 총 로딩은 0.123 g/in^3 이었으며, 고표면적 감마 알루미늄과 저표면적 베마이트 알루미늄 사이의 중량비는 4:1이었다.
- [0087] 실시예 6
- [0088] 실시예 3에 따른 가솔린 미립자 필터로서, 기능성 물질 층의 총 로딩은 0.123 g/in^3 이었으며, 기능성 물질 층은 저표면적 베마이트 알루미늄 단독으로 구성되었다.
- [0089] 실시예 7 - 테스트
- [0090] 상기 코팅된 가솔린 미립자 필터 실시예(실시예 1 내지 6)의 배압 특성을 시간당 600 입방미터(cmh : cubic meter per hour)의 저온 공기 흐름 하에 조사하였다. 그 결과가 도 4에 도시되어 있다. 기능성 물질 층이 적용된 필터는 종래 기술의 베어 가솔린 미립자 필터와 비교하였을 때 배압에서 약간의 증가를 나타내었다; 그럼에도 불구하고, 더 큰 크기의 입자를 갖는 저표면적 베마이트 알루미늄을 도입한 결과 실시예 3 내지 6에서 나타난 바와 같이 코팅된 필터의 배압이 상당히 감소하였다.
- [0091] 신선한 상태(0 km, 또는 아웃-오브-박스(out-of-box) 상태)의 상기 코팅된 가솔린 미립자 필터 실시예의 여과 효율을 제1 폐쇄 결합 위치(SGE 1.5 L 터보 가솔린 직접 분사 엔진; WLTC 테스트; PN 엔진 아웃 = $3.5 \times 10^{12} \text{ \#/km}$)에서 측정하였으며, 그 결과는 도 5에 도시되어 있다. 기능성 물질 층이 적용된 모든 코팅된 가솔린 미립자 필터는 기능성 물질 층이 적용되지 않은 종래 기술의 필터와 비교하였을 때 신선한 여과 효율에서 상당한 증가를 나타내었다. 현저하게, 기능성 물질 층에서 더 큰 크기 입자를 갖는 저표면적 베마이트 알루미늄의 비율이 증가함에 따라, 신선한 여과 효율 값은 초기에 유지되었고($\sim 5.3\%$ 베마이트 알루미늄을 갖는 실시예 3), 그 다음 빠르게 감소하였다(실시예 4 내지 6).
- [0092] 실시예 8 - 비교
- [0093] 촉매 물질을 갖는 가솔린 미립자 필터를 입구측에서 단일 코팅을 사용하여 제조하였다. 선행 기술의 3원 전환(TWC) 촉매 복합체는 팔라듐 및 로듐을 함유하였으며, 총 귀금속 로딩은 7 g/ft^3 이고 Pt/Pd/Rh 비는 0/2/5였다. 기체는 $2.5 \text{ L}(151 \text{ in}^3)$ 의 부피, 제곱 인치당 300개의 셀의 셀 밀도, 대략 200 \mu m 의 벽 두께, 63%의 공극률 및

수는 관입 측정에 의한 약 19 μm 직경의 평균 기공 크기를 가졌다. 코트는 다음과 같이 제조하였다:

- [0094] 입구 측에서 적용된 성분은, 촉매의 하소 중량을 기준으로, 각각 대략 24.8%, 68.7%, 0.1%, 0.2%, 5.0% 및 1.3%의 농도의 고표면적 감마 알루미늄, 산소 저장 성분으로서 40 중량%의 세리아를 갖는 세리아-지르코니아 복합체, 팔라듐, 로듐, 산화바륨 및 산화지르코니아였다. 산화바륨은 수산화물 용액으로 도입하였다. 산화지르코늄은 질산염 용액으로 도입하였다. 코트의 총 로딩은 1.23 g/in³이었다.
- [0095] 질산로듐 용액 형태의 로듐을 플레네터리 믹서(planetary mixer)(P-믹서)를 사용하여 고표면적 감마 알루미늄 및 세리아 지르코니아 복합체 상에 함침시켜 초기 습윤성을 달성하면서 습윤 분말을 형성하였다. 질산팔라듐 용액 형태의 팔라듐을 플레네터리 믹서(P-믹서)를 사용하여 고표면적 감마 알루미늄 및 세리아 지르코니아 복합체 상에 함침시켜 초기 습윤성을 달성하면서 습윤 분말을 형성하였다. 수성 슬러리가 형성되었다. 바륨 용액 및 지르코늄 용액을 첨가하였다. 슬러리를 90%가 5 마이크론인 입자 크기로 밀링하였다. 이어서, 슬러리를 당업계에 공지된 침착 방법을 사용하여 벽-유동형 코디어라이트 필터의 입구 측 상에 코팅하였다. 코팅 후, 필터와 입구 코트를 건조한 다음, 550℃의 온도에서 약 1시간 동안 하소하였다.
- [0096] 실시예 9
- [0097] 실시예 8에 따른 촉매화된 가솔린 미립자 필터로서, 종래 기술의 3원 전환(TWC) 촉매 복합체가 주요 촉매 층이었으며, 추가의 기능성 물질 층이 필터의 입구 측 내에 로딩되었다.
- [0098] 이전 실시예(실시예 2 및 3)에 기술된 바와 같이, 적용된 기능성 물질 층은 고표면적 감마 알루미늄 및 저표면적 베마이트 알루미늄으로 구성되었다. 기능성 물질 층을 기체 캐리어와 혼합한 다음, 실온에서 필터 내로 불어 넣었다. 기체 캐리어의 유량은 750 kg/hr이다. 기능성 물질 층의 총 로딩은 0.052 g/in³이었으며, 고표면적 감마 알루미늄과 저표면적 베마이트 알루미늄 사이의 중량비는 8:1이었다. 코팅 후, 필터와 입구 기능성 물질 층을 건조한 다음, 450℃의 온도에서 약 30분 동안 하소하였다.
- [0099] 실시예 10
- [0100] 실시예 10에 따른 촉매화된 가솔린 미립자 필터로서, 적용된 기능성 물질 층은 고표면적 감마 알루미늄(이전 실시예와 같음) 및 저표면적 산화마그네슘으로 구성되었다. 이러한 저표면적 산화마그네슘은, 도 6a 및 도 6b에 도시된 바와 같이, 90%가 20 마이크론, 50%가 8 마이크론, 10%가 2 마이크론인 입자 크기를 가졌으며, 그의 비표면적(BET 모델, 77K 질소 흡착 측정)은 1000℃의 공기 중에서 4시간 하소 후 18 m²·g⁻¹이었다. 기능성 물질 층을 기체 캐리어와 혼합한 다음, 실온에서 필터 내로 불어 넣었다. 기체 캐리어의 유량은 750 kg/hr이다. 기능성 물질 층의 총 로딩은 0.052 g/in³이었으며, 고표면적 감마 알루미늄과 저표면적 베마이트 알루미늄 사이의 중량비는 8:1이었다. 코팅 후, 필터와 입구 기능성 물질 층을 건조한 다음, 450℃의 온도에서 약 30분 동안 하소하였다.
- [0101] 실시예 11
- [0102] 실시예 8에 따른 촉매화된 가솔린 미립자 필터로서, 종래 기술의 3원 전환(TWC) 촉매 복합체가 주요 촉매 층이었으며, 추가의 기능성 물질 층이 필터의 입구 측 내에 로딩되었다.
- [0103] 적용된 기능성 물질 층은 PGM 함유 고표면적 세리아-알루미늄 및 저표면적 베마이트 알루미늄(실시예 9에서 사용된 바와 같음)로 구성되었다. 고표면적 세리아-알루미늄 복합체는, 하소 분말의 중량을 기준으로, 세리아 49.3%, 알루미늄 49.3%, 백금 1.1% 및 팔라듐 0.3%로 구성된다. 아민-복합체 용액 형태의 백금을 플레네터리 믹서(P-믹서)를 사용하여 고표면적 세리아-알루미늄 복합체 상에 함침시킨 다음 질산팔라듐 용액 형태의 팔라듐을 함침시켜 초기 습윤성을 달성하면서 습윤 분말을 형성하였다. 이어서, 이러한 분말을 550℃의 온도에서 약 2시간 동안 하소하고, 90%가 5.1 마이크론, 50%가 2.1 마이크론, 10%가 0.8 마이크론인 입자 크기로 건식 밀링하였으며, 그의 비표면적(BET 모델, 77K 질소 흡착 측정)은 1000℃의 공기 중에서 4시간 하소 후 66 m²·g⁻¹이었다. 분말 형태의 이러한 PGM 함유 고표면적 세리아-알루미늄 복합체 및 저표면적 베마이트 알루미늄을 기체 캐리어와 혼합한 다음, 실온에서 필터 내로 불어 넣었다. 기체 캐리어의 유량은 750 kg/hr이다. 기능성 물질 층의 총 로딩은 0.052 g/in³이었으며, 고표면적 감마 알루미늄과 저표면적 베마이트 알루미늄 사이의 중량비는 8:1이었다. 코팅 후, 필터와 입구 기능성 물질 층을 건조한 다음, 450℃의 온도에서 약 30분 동안 하소하였다.
- [0104] 실시예 12
- [0105] 실시예 11에 따른 촉매화된 가솔린 미립자 필터로서, 적용된 기능성 물질 층은 PGM 함유 고표면적 세리아-알루

미나(실시예 11에 기술됨) 및 저표면적 산화마그네슘(실시예 10에 기술됨)으로 구성되었다.

[0106] 실시예 13 - 테스트

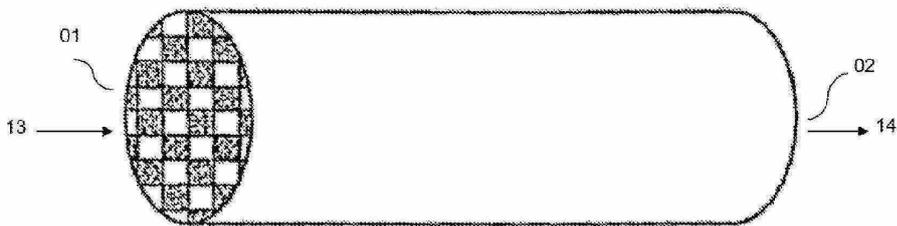
[0107] 상기 코팅된 가솔린 미립자 필터 실시예(실시예 8 내지 12)의 배압 특성을 시간당 600 입방미터(cmh)의 저온 공기 흐름 하에 조사하였다. 그 결과가 도 7에 도시되어 있다. 이전 실시예와 같이, 기능성 물질 층이 적용된 필터는 종래 기술의 촉매화된 가솔린 미립자 필터와 비교하였을 때 배압에서 약간의 증가를 나타내었다. 또한, 동일한 기능성 물질 층 중량비에서, 베마이트 알루미늄 물질은 산화마그네슘 물질과 비교하였을 때 최종 필터의 배압을 감소시키는 데 약간 더 효과적이다(실시예 9 및 11 대 실시예 10 및 12).

[0108] 신선한 상태(0 km, 또는 아웃-오브-박스 상태)의 상기 코팅된 가솔린 미립자 필터 실시예의 여과 효율을 제1 폐쇄 결합 위치(SGE 1.5 L 터보 가솔린 직접 분사 엔진; WLTC 테스트; PN 엔진 아웃 = 3.5×10^{12} #/km)에서 측정하였으며, 그 결과는 도 8에 도시되어 있다. 다시 말하지만, 기능성 물질 층이 적용된 모든 코팅된 가솔린 미립자 필터는 기능성 물질 층이 적용되지 않은 종래 기술의 필터와 비교하였을 때 신선한 여과 효율에서 상당한 증가를 나타내었다. 현저하게, 동일한 기능성 물질 층 중량비에서, 베마이트 알루미늄 물질을 사용한 필터 및 산화마그네슘 물질을 사용한 필터는 신선한 여과 효율에서 차이를 나타내지 않았다.

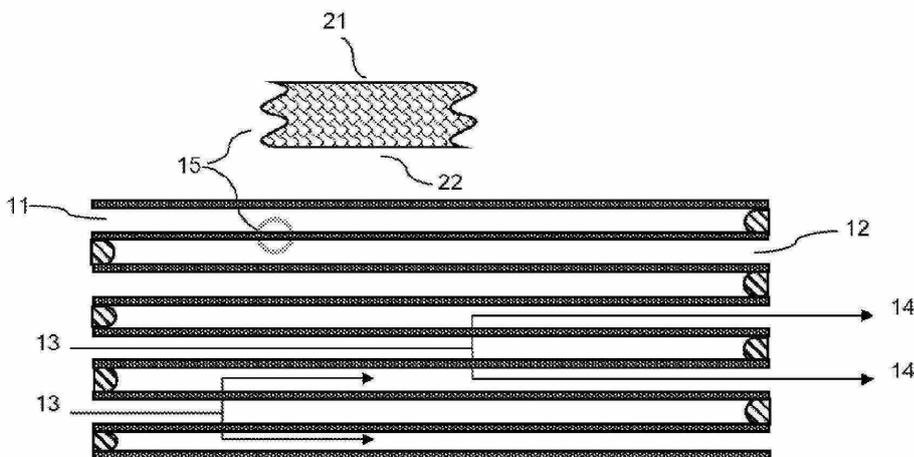
도면

도면1a

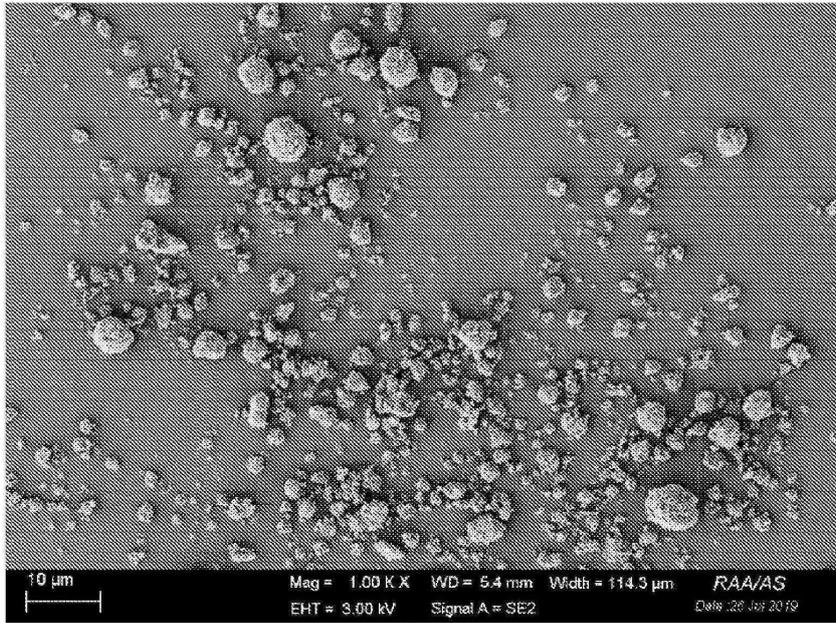
미립자 필터



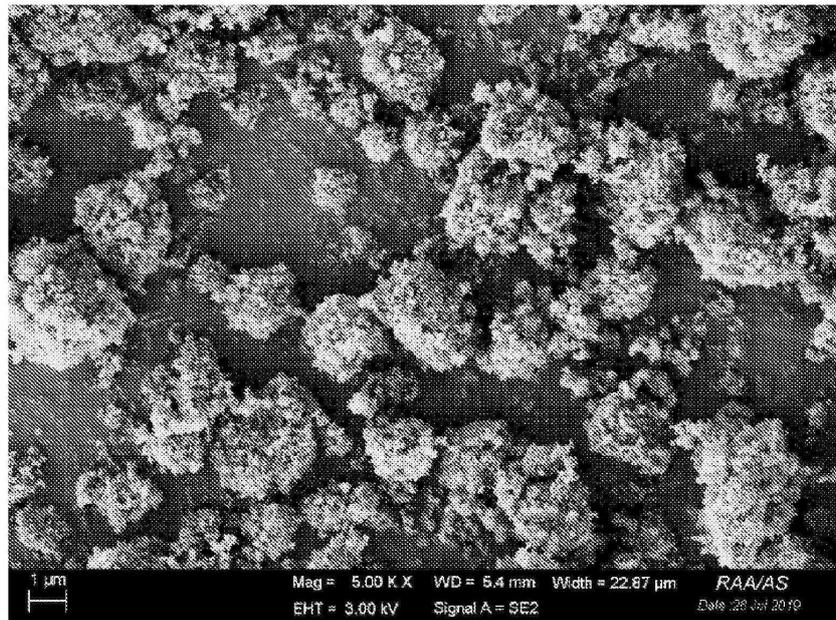
도면1b



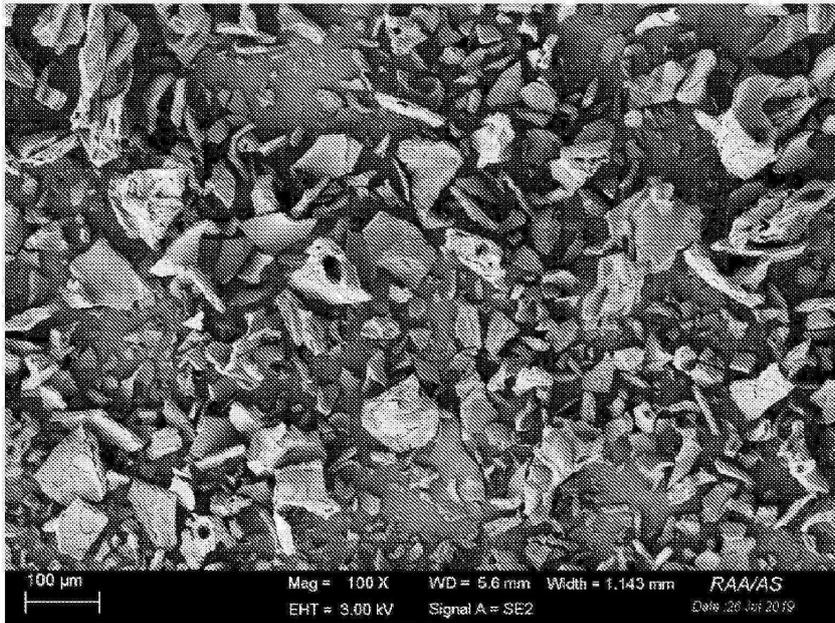
도면2a



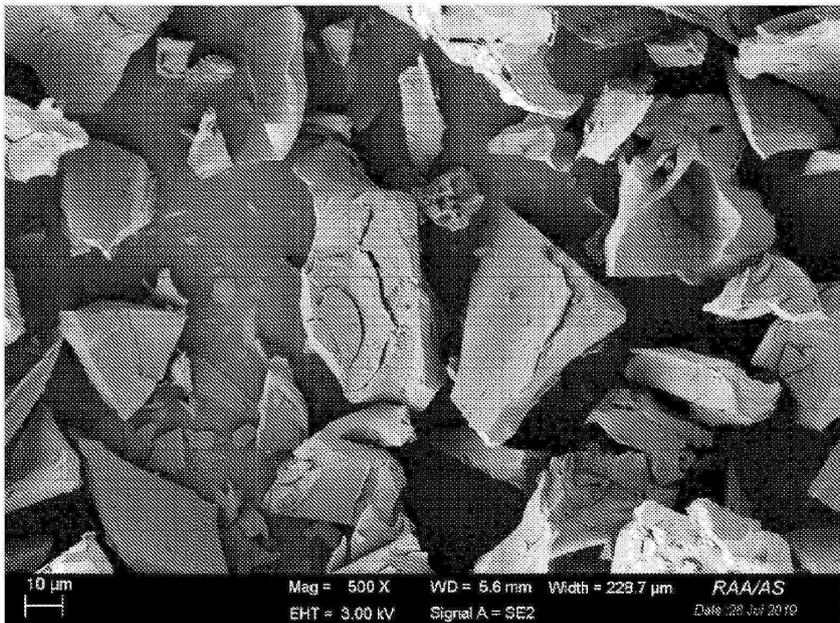
도면2b



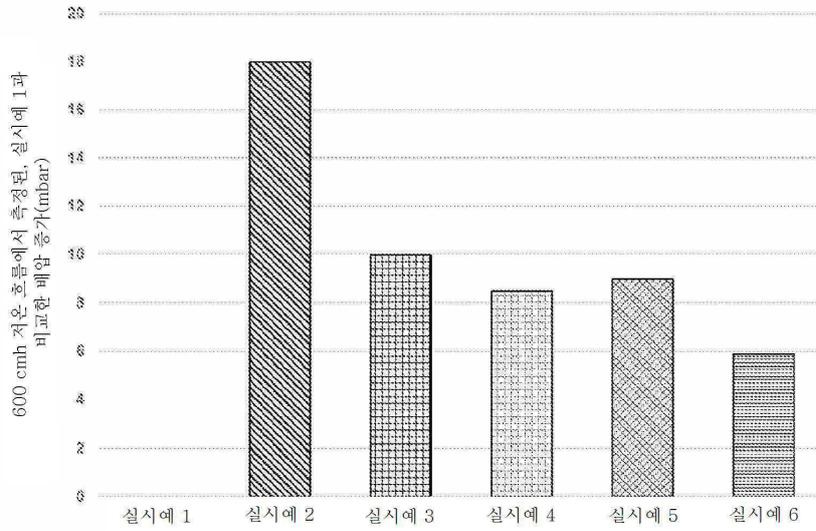
도면3a



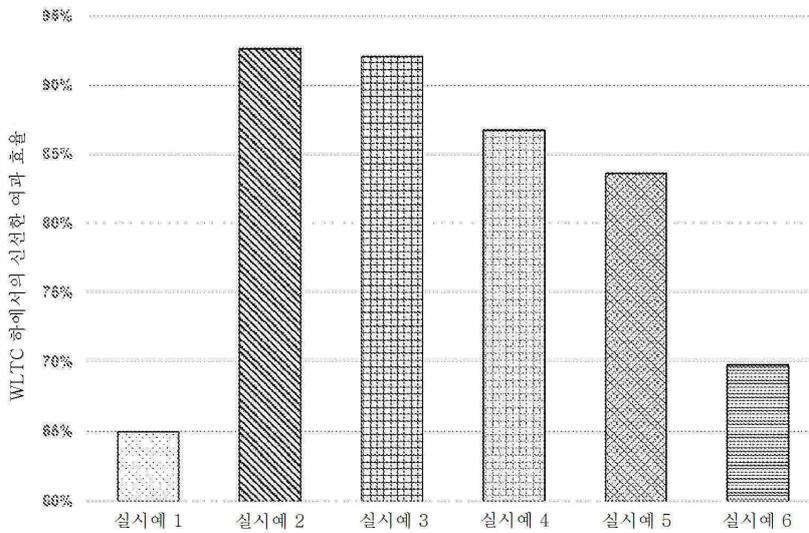
도면3b



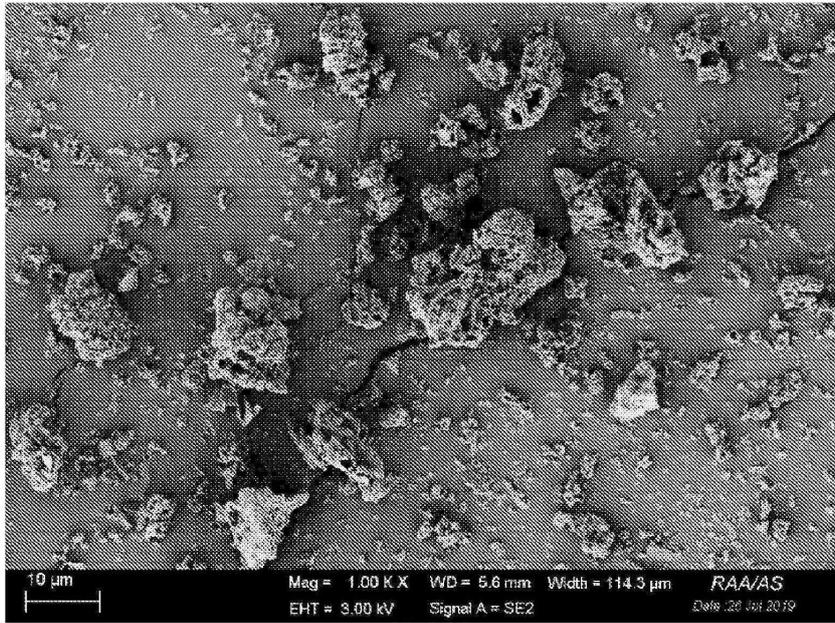
도면4



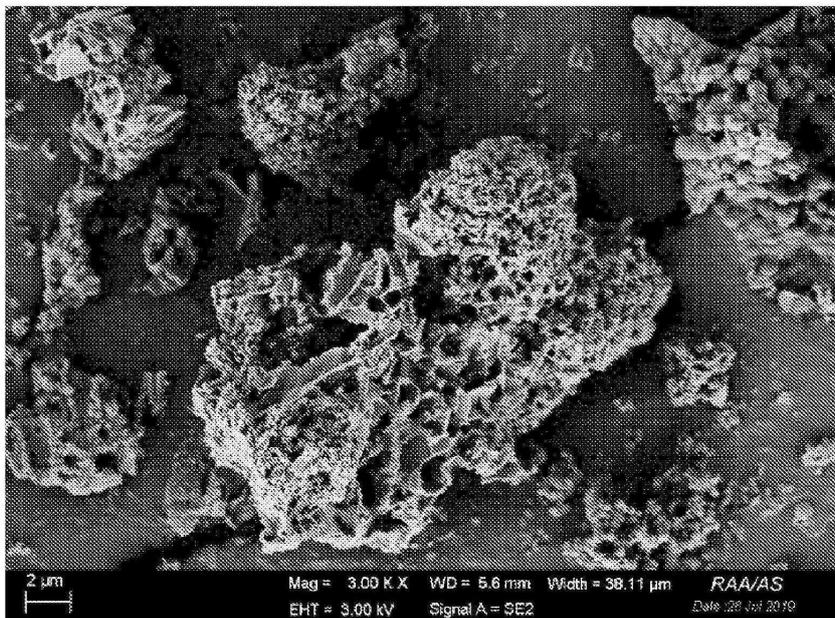
도면5



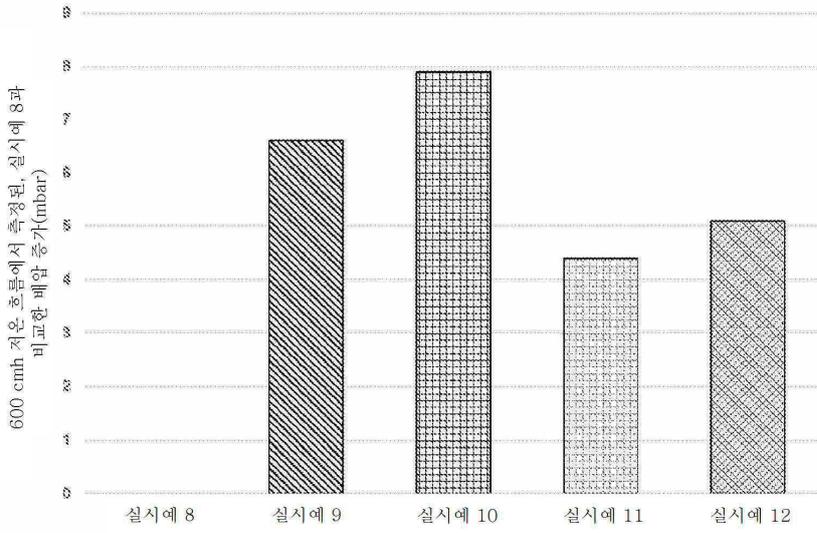
도면6a



도면6b



도면7



도면8

