



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년11월13일
(11) 등록번호 10-2178500
(24) 등록일자 2020년11월09일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
FO1N 3/035 (2006.01) FO1N 3/022 (2006.01)
FO1N 3/08 (2006.01) FO1N 3/10 (2006.01)
FO1N 3/20 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
FO1N 3/035 (2013.01)
FO1N 3/0222 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7013996
- (22) 출원일자(국제) 2013년10월31일
심사청구일자 2018년08월08일
- (85) 번역문제출일자 2015년05월27일
- (65) 공개번호 10-2015-0079869
- (43) 공개일자 2015년07월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/GB2013/052851
- (87) 국제공개번호 WO 2014/068321
국제공개일자 2014년05월08일
- (30) 우선권주장
1219600.2 2012년10월31일 영국(GB)
61/721,713 2012년11월02일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
W02011104666 A1*
KR1020070053331 A*
KR1011100066 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
존슨 맛셰이 퍼블릭 리미티드 컴파니
영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링던 스트리트 25
5티에이치 플로어
- (72) 발명자
브라운 개빈 마이클
영국 씨비10 2이에이치 에섹스 샤프론 윌든 슈럽
랜드 1
쉬피 앤드류 프란시스
영국 에스지12 9엘비 헐트포드셔 웨어 스프링 뷰
로드 8
마벨 데이비드
영국 에스지8 9유엘 헐트포드셔 로이스톤 벨담 애
버뉴 14
- (74) 대리인
양영준, 류현경

전체 청구항 수 : 총 33 항

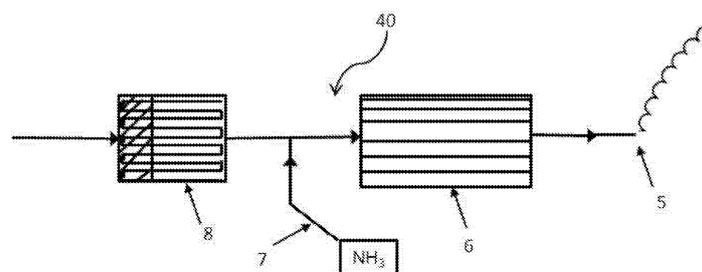
심사관 : 지항재

(54) 발명의 명칭 촉매 매연 필터

(57) 요약

촉매 매연 필터에 들어가는 배기 가스에서의 전체 NO_x 중 NO₂의 백분율에 비해 촉매 매연 필터를 빠져나온 배기 가스에서의 전체 NO_x 중 NO₂의 백분율을 증가시키기 위한 디젤 엔진용 촉매 매연 필터는, 유입 단부, 유출 단부, 유입 단부와 유출 단부 사이에서 연장되는 기재 축방향 길이, 및 벽 유동형 기재의 내벽에 의해 한정된 다수의 (뒷면에 계속)

대표도 - 도3



채널을 포함하는 벽 유동형 기재를 포함하며, 여기서 다수의 채널은 개방된 유입 단부 및 폐쇄된 유출 단부를 갖는 다수의 유입 채널 및 폐쇄된 유입 단부 및 개방된 유출 단부를 갖는 다수의 유출 채널을 포함하고, 여기서 다수의 유입 채널의 내벽의 표면은 1종 이상의 내화성 금속 산화물, 임의로 안정화된 희토류 금속 산화물 또는 1종 이상의 내화성 금속 산화물과 임의로 안정화된 희토류 금속 산화물의 혼합물, 및 백금, 팔라듐, 이리듐, 로듐, 은, 금 및 이들 중 임의의 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 촉매 활성 금속을 포함하는 하나 이상의 유입구 코팅 조성물의 위시코트를 포함하고, 상기 하나 이상의 유입구 코팅 조성물은 개방된 유입 단부로부터 하류 유입구 코팅 단부까지의 축방향 유입구 코팅 길이만큼 연장되고, 여기서 축방향 유입구 코팅 길이는 기재 축방향 길이보다 짧고, 여기서 다수의 유출 채널의 내벽의 외부 표면은 1종 이상의 내화성 금속 산화물, 임의로 안정화된 희토류 금속 산화물 또는 1종 이상의 내화성 금속 산화물과 임의로 안정화된 희토류 금속 산화물의 혼합물, 및 백금, 팔라듐, 이리듐, 로듐, 은, 금 및 이들 중 임의의 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 촉매 활성 금속을 포함하는 하나 이상의 벽-상 유출구 코팅 조성물의 위시코트를 포함하고, 상기 하나 이상의 벽-상 유출구 코팅 조성물은 4 내지 15 μm 의 평균 입자 크기 (D50)를 가지며 상류 유출 단부로부터 개방된 유출 단부까지의 축방향 유출구 코팅 길이만큼 연장되고, 여기서 축방향 유출구 코팅 길이는 기재 축방향 길이의 55 내지 90%이고, 여기서 축방향 유출구 코팅 길이는 축방향 유입구 코팅 길이보다 더 길다. 본 발명은 또한 본 발명에 따른 CSF (8)를 포함하는 배기 시스템 (40)을 포함한다. 바람직한 실시양태에서, CSF는 선택적 촉매적 환원 촉매를 포함하는 기재 모노리스 (6)의 상류에 배치된다.

(52) CPC특허분류

F01N 3/0814 (2013.01)

F01N 3/103 (2013.01)

F01N 3/106 (2013.01)

F01N 3/2066 (2013.01)

F01N 2510/06 (2013.01)

F01N 2510/068 (2013.01)

F01N 2510/0682 (2013.01)

F01N 2610/02 (2013.01)

Y02T 10/12 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

유입 단부, 유출 단부, 유입 단부와 유출 단부 사이에서 연장되는 기재 축방향 길이, 및 벽 유동형 기재의 내벽에 의해 한정된 다수의 채널을 포함하고, 4 내지 40 μm 의 평균 기공 크기를 갖고, 35 내지 75%의 기공률을 갖는 세라믹 벽 유동형 기재를 포함하는, 촉매 매연 필터에 들어가는 배기 가스에서의 전체 NO_x 중 NO_2 의 백분율에 비해 촉매 매연 필터를 빠져나온 배기 가스에서의 전체 NO_x 중 NO_2 의 백분율을 증가시키기 위한 디젤 엔진용 촉매 매연 필터이며, 여기서 다수의 채널은 개방된 유입 단부 및 폐쇄된 유출 단부를 갖는 다수의 유입 채널 및 폐쇄된 유입 단부 및 개방된 유출 단부를 갖는 다수의 유출 채널을 포함하고, 여기서 다수의 유입 채널의 내벽의 표면은 1종 이상의 내화성 금속 산화물, 임의로 안정화된 희토류 금속 산화물 또는 1종 이상의 내화성 금속 산화물과 임의로 안정화된 희토류 금속 산화물의 혼합물, 및 백금과 팔라듐 둘 다인 촉매 활성 금속을 포함하는 하나 이상의 유입구 코팅 조성물의 위시코트를 포함하고, 상기 하나 이상의 유입구 코팅 조성물은 개방된 유입 단부로부터 하류 유입구 코팅 단부까지의 축방향 유입구 코팅 길이만큼 연장되고, 여기서 축방향 유입구 코팅 길이는 기재 축방향 길이보다 짧고, 여기서 다수의 유출 채널의 내벽의 외부 표면은 1종 이상의 내화성 금속 산화물, 임의로 안정화된 희토류 금속 산화물 또는 1종 이상의 내화성 금속 산화물과 임의로 안정화된 희토류 금속 산화물의 혼합물, 및 백금과 팔라듐 둘 다인 촉매 활성 금속을 포함하는 하나 이상의 벽-상 유출구 코팅 조성물의 위시코트를 포함하고, 상기 하나 이상의 벽-상 유출구 코팅 조성물은 4 내지 15 μm 의 평균 입자 크기 (D50) 및 15 μm 초과인 D90 입자 크기를 가지며 상류 유출 단부로부터 개방된 유출 단부까지의 축방향 유출구 코팅 길이만큼 연장되고, 여기서 축방향 유출구 코팅 길이는 기재 축방향 길이의 55 내지 90%이고, 여기서 축방향 유출구 코팅 길이는 축방향 유입구 코팅 길이보다 더 길고, 상기 하나 이상의 벽-상 유출구 코팅 조성물은 5 내지 80 μm 의 두께를 갖고, 백금과 팔라듐 둘 다를 20:1 내지 1:1의 Pt:PtPd 중량비로 포함하고, 상기 하나 이상의 유입구 코팅 조성물은 백금과 팔라듐 둘 다를 20:1 내지 1:10의 Pt:PtPd 중량비로 포함하고, 상기 하나 이상의 유입구 코팅에서의 Pt:PtPd 중량비가 유출구 코팅에서의 Pt:PtPd 중량비보다 작은, 촉매 매연 필터.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, 하나 이상의 벽-상 유출구 코팅 조성물 중 촉매 활성 금속이 유출 채널 내벽의 외부 표면 상에 1 내지 150 g/ft^3 의 농도로 존재하는 것인 촉매 매연 필터.

청구항 6

제1항에 있어서, 하나 이상의 벽-상 유출구 코팅 조성물 중 내화성 금속 산화물이 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄, 알루미늄 실리케이트, 알루미늄-지르코니아, 알루미늄-크로미아, 티타니아, 티타니아-실리카 및 티타니아-지르코니아로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 촉매 매연 필터.

청구항 7

제6항에 있어서, 하나 이상의 벽-상 유출구 코팅 조성물 중 1종 이상의 내화성 금속 산화물의 로딩이 0.05 내지 1.0 g/in^3 인 촉매 매연 필터.

청구항 8

제1항에 있어서, 하나 이상의 벽-상 유출구 코팅 조성물 중 희토류 금속 산화물이 세륨, 프라세오디뮴, 란타넘, 네오디뮴 또는 사마륨의 산화물을 포함하는 것인 촉매 매연 필터.

청구항 9

제8항에 있어서, 하나 이상의 벽-상 유출구 코팅 조성물 중 희토류 금속 산화물의 농도가 50 내지 1000 g/ft³인 촉매 매연 필터.

청구항 10

제1항에 있어서, 하나 이상의 벽-상 유출구 코팅 조성물이 0.1 내지 2.0 g/in³의 위시코트 로딩으로 존재하는 것인 촉매 매연 필터.

청구항 11

삭제

청구항 12

제1항에 있어서, 하나 이상의 유입구 코팅 조성물이 다수의 유입 채널의 내벽의 외부 표면 상의 하나 이상의 벽-상 유입구 코팅 조성물인 촉매 매연 필터.

청구항 13

제12항에 있어서, 하나 이상의 벽-상 유입구 코팅 조성물이 4 내지 15 μm의 평균 입자 크기 (D50)를 갖는 것인 촉매 매연 필터.

청구항 14

삭제

청구항 15

제1항에 있어서, 하나 이상의 유입구 코팅 조성물이 하나 이상의 벽-내 코팅 조성물인 촉매 매연 필터.

청구항 16

제15항에 있어서, 하나 이상의 벽-내 유입구 코팅 조성물이 1 내지 3 μm의 평균 입자 크기 (D50)를 갖는 것인 촉매 매연 필터.

청구항 17

제16항에 있어서, 하나 이상의 벽-내 유입구 코팅 조성물이 4 내지 6 μm의 D90 입자 크기를 갖는 것인 촉매 매연 필터.

청구항 18

제1항에 있어서, 축방향 유입구 코팅 길이가 기재 축방향 길이의 10 내지 45%인 촉매 매연 필터.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

제1항에 있어서, 촉매 활성 금속이 채널 벽 상의 유입구 코팅 조성물 중에 1 내지 150 g/ft³의 농도로 존재하는 것인 촉매 매연 필터.

청구항 23

제1항에 있어서, 하나 이상의 유입구 코팅 조성물 중 1종 이상의 내화성 금속 산화물이 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미나, 알루미늄 실리케이트, 알루미늄-지르코니아, 알루미늄-크로미아, 티타니아, 티타니아-실리카 및 티타니아-지르코니아로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 촉매 매연 필터.

청구항 24

제23항에 있어서, 하나 이상의 유입구 코팅 조성물 중 1종 이상의 내화성 금속 산화물의 로딩이 0.05 내지 1.0 g/in³인 촉매 매연 필터.

청구항 25

제1항에 있어서, 하나 이상의 유입구 코팅 조성물이 세륨, 프라세오디뮴, 란타넘, 네오디뮴 및 사마륨의 산화물로부터 선택되는 희토류 금속 산화물을 포함하는 것인 촉매 매연 필터.

청구항 26

제25항에 있어서, 하나 이상의 유입구 코팅 조성물 중 희토류 금속 산화물의 농도가 50 내지 1000 g/ft³인 촉매 매연 필터.

청구항 27

제1항에 있어서, 하나 이상의 유입구 코팅 조성물이 0.1 내지 2.0 g/in³의 위시코트 로딩으로 존재하는 것인 촉매 매연 필터.

청구항 28

제1항에 있어서, 유입 채널 내벽의 표면 상의 코팅 조성물이 유출 채널 내벽의 외부 표면 상의 코팅 조성물과 동일한 성분을 포함하는 것인 촉매 매연 필터.

청구항 29

제28항에 있어서, 이들 동일한 성분이 유입구 코팅 조성물 및 벽-상 유출구 코팅 조성물 중에 동일한 위시코트 로딩으로 존재하는 것인 촉매 매연 필터.

청구항 30

제1항에 있어서, 촉방향 유출구 코팅 길이가 전체 기재 촉방향 길이의 백분율로서 표현시에 촉방향 유입구 코팅 길이보다 10% 이상 더 긴 것인 촉매 매연 필터.

청구항 31

제1항에 있어서, 촉방향 유입구 코팅 길이와 촉방향 유출구 코팅 길이의 합계가 촉방향 기재 길이와 동일한 것인 촉매 매연 필터.

청구항 32

제1항에 있어서, 각각의 위시코트가 5 내지 80%의 평균 기공률 및 0.1 내지 1000 μm의 평균 공극 직경을 갖는 것인 촉매 매연 필터.

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

제1항에 있어서, 세라믹 벽 유동형 기체가 단면의 제곱 센티미터당 23.3 내지 62.0개의 채널을 함유하고, 세라믹 벽 유동형 기체의 내벽이 0.0152 내지 0.0559 센티미터의 벽 두께를 갖는 것인 촉매 매연 필터.

청구항 37

제1항에 따른 촉매 매연 필터, 및 촉매 매연 필터의 하류에 배치된 선택적 촉매적 환원 촉매를 포함하는 디젤 엔진용 배기 시스템.

청구항 38

제37항에 있어서, 암모니아를 N_2 로 산화시키기 위한 산화 촉매가 선택적 촉매적 환원 촉매의 하류에 배치된 디젤 엔진용 배기 시스템.

청구항 39

제1항에 따른 촉매 매연 필터, 및 촉매 매연 필터의 하류에 배치된 NO_x 흡수 촉매를 포함하는 디젤 엔진용 배기 시스템.

청구항 40

제37항에 있어서, 디젤 산화 촉매가 촉매 매연 필터의 상류에 배치된 디젤 엔진용 배기 시스템.

청구항 41

제40항에 있어서, 촉매 매연 필터에서의 촉방향 유입구 코팅 길이가 기재 촉방향 길이의 10 내지 30%인 디젤 엔진용 배기 시스템.

청구항 42

배기 가스를 제1항에 따른 촉매 매연 필터와 접촉시키는 것을 포함하는, 하류 공정을 위해 NO_x 를 포함하는 디젤 배기 가스에서의 NO_2/NO_x 비율 %를 증가시키는 방법.

청구항 43

제42항에 있어서, 사용시에, 촉매 매연 필터를 빠져나온 배기 가스의 전체 NO_x 함량 중 $NO_2:NO$ 비가 10:90 내지 90:10인 방법.

청구항 44

제42항에 있어서, 하류 공정이 SCR 촉매 및 질소계 환원제를 사용한 질소 산화물의 선택적 촉매적 환원을 포함하는 것인 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 미립자 물질 (PM), 탄화수소 (HC) 및 일산화탄소 (CO)를 배기가스 배출물로부터 제거하고, 동시에 디젤 엔진으로부터 배출된 질소 산화물 (NO_x) 중 이산화질소 (NO_2) 농도를 농후화하여 상기 질소 산화물을 더 효율

[0001]

적으로 처리할 수 있게 하는, 디젤 엔진 배기가스 배출물의 처리를 위한 촉매 매연 필터에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 공중 보건 및 자연 환경에 부정적인 영향을 미치는 주요 오염물질인 차량 배출물은 일반적으로 일산화탄소, 탄화수소, 질소 산화물 (NO_x) 및 미립자 물질인 것으로 인지된다.
- [0003] 디젤 엔진은 연료가 매우 희박한 조건 하에 높은 공기 대 연료 비에서 가동된다. 이 때문에, 이들은 정부간 기구에 의해 지정된 현행의 및 합의된 미래의 배출 규제에 비해, 낮은 수준의 기체 상 탄화수소 및 일산화탄소의 배출을 갖는 대신에, 상대적으로 높은 수준의 NO_x 및 미립자 물질의 배출을 갖는 것을 특징으로 한다. 미립자 물질 배출물의 제어와 NO_x의 제어는 서로 반대로 연관되어 있기 때문에, 디젤 엔진 제조업체에게는 중대한 도전과제를 제시한다. 현대의 승용차는 배기 가스 재순환부를 포함한다. 엔진은 더 차갑게 작동되면, NO_x를 더 적게 생성하지만 미립자 물질을 더 많이 생성하고, 반대로 더 높은 온도에서는, 연소가 더 완전하여 미립자 물질을 더 적게 생성하지만 NO_x를 더 많이 생성한다. 따라서 이들 유해한 오염물질의 대기로의 배출을 제한하기 위해, 엔진 설계의 변경은 효과적인 포획 및 처리 공정과 조합될 필요가 있다.
- [0004] 2014년 9월 1일부터 유럽의 배출법 (유로(Euro) 6)에서는, 미립자 측정 프로그램 절차에 의해 측정시 4.5 mg/km의 디젤 승용차로부터 배출된 일단의 미립자 물질에 대해 유로 5 (차량의 승인에 대해서는 2009년 9월에 시행되고, 신규한 유형의 자동차의 등록 및 판매에 대해서는 2011년 1월부터 적용됨)에서 지정된 허용 제한치가 유지된다.
- [0005] 그러나, 유로 6에 대해, 디젤 엔진이 장착된 모든 차량은 유로 6이 시행되자마자 실질적으로 질소 산화물의 배출을 저감시키는 것을 필요로 할 것이다. 예를 들어 승용차로부터의 배출은 유로 5 기준에 비해 50% 초과인 저감인 80 mg/km로 제한될 것이다. 더욱이, 디젤 차량으로부터의 탄화수소 및 질소 산화물의 총 배출이 또한 저감될 것이다. 예를 들어, 이들은 승용차에 대해 170 mg/km로 제한될 것이다.
- [0006] 따라서, 신규한 유로 6 배출 기준은, 디젤 배출 기준을 충족시키기 위한 수많은 도전과제인 설계 문제를 야기한다. 특히, 특히 예를 들어 EU 운전 사이클에서의 최대 온-사이클 배압에 의해 측정시에 허용되는 배압에서 PM 오염물질 및 CO에 대한 배출 기준을 모두 충족시킴과 동시에 NO_x 및 총 NO_x 및 탄화수소 배출을 저감시키기 위해, 필터 또는 필터를 포함하는 배기 시스템을 어떻게 설계할 것인가이다.
- [0007] 주위 미립자 물질은 전형적으로 그의 공기역학 직경 (공기역학 직경은 측정된 입자와 동일한 공기 중 침강 속도를 갖는 1 g/cm³ 밀도의 구체의 직경으로서 정의됨)을 기준으로 하여 하기 카테고리로 나누어진다:
- [0008] (i) 10 μm 미만의 공기역학 직경을 갖는 입자 (PM-10);
- [0009] (ii) 2.5 μm 미만의 직경을 갖는 미세 입자 (PM-2.5);
- [0010] (iii) 100 nm 미만의 직경을 갖는 초미세 입자; 및
- [0011] (iv) 50 nm 미만의 직경을 갖는 나노입자.
- [0012] 1990년대 중반 이후, 미세 및 초미세 입자가 건강에 미칠 수 있는 악영향 때문에, 내연 엔진으로부터 배출된 미립자의 입자 크기 분포가 점점 더 많은 주목을 받아 왔다. 주위 공기 중 PM-10 미립자의 농도는 미국에서 법률에 의해 규제된다. 인간 사망률과 2.5 μm 미만의 미세 입자의 농도 사이의 강한 상관관계를 보여주는 건강 연구의 결과로서, PM-2.5에 대한 신규한 추가의 주위 공기 품질 기준이 1997년 미국에 도입되었다.
- [0013] 현재는 디젤 및 가솔린 엔진에 의해 생성되는 초미세 입자 및 나노입자는 더 큰 크기의 미립자보다 인간의 폐 내로 더 깊이 침투하는 것으로 이해되고, 결과적으로 더 큰 입자보다 더 유해한 것으로 여겨지기 때문에, 이들을 고려하는 것으로 관심이 이동되었다. 이러한 확신은 2.5 내지 10.0 μm 범위의 미립자에 대한 연구의 발견으로부터 유추된다.
- [0014] 디젤 미립자의 크기 분포는 입자 핵형성 및 응집 메카니즘에 상응하는 확립된 이중모드 특성을 갖고, 상기 상응하는 입자 유형은 각각 핵 모드 및 축적 모드로서 지칭된다.
- [0015] 핵 모드에서, 디젤 미립자는 매우 작은 질량을 보유하는 수많은 작은 입자로 구성된다. 거의 모든 핵 모드 디젤 미립자는 1 μm보다 훨씬 더 작은 크기를 가지며, 즉 미세 입자와 초미세 입자와 나노입자의 혼합물을 포함한

다. 핵 모드 입자는 대부분 휘발성 응축물 (탄화수소, 황산, 질산 등)로 구성되고, 고체 물질, 예컨대 회분 (ash) 및 탄소는 거의 함유하지 않는 것으로 여겨진다.

- [0016] 축적 모드 입자는 응축물 및 흡착된 물질 (중질 탄화수소, 황 중, 질소 산화물 유도체 등)과 혼합된 고체 (탄소, 금속성 회분 등)를 포함하는 것으로 이해된다. 조대(coarse) 모드 입자는 디젤 연소 공정에서 생성되는 것으로 여겨지지는 않으며, 엔진 실린더의 벽, 배기 시스템 또는 미립자 샘플링 시스템으로부터의 미립자 물질의 침착 및 후속적인 재-동반(re-entrainment)과 같은 메카니즘을 통해 형성될 수 있다.
- [0017] 핵형성 입자의 조성은 엔진 작동 조건, 환경적 조건 (특히 온도 및 습도), 회석 및 샘플링 시스템 조건에 따라 변할 수 있다. 실험실 연구 및 이론에 의하면 대부분의 핵 모드 형성 및 성장은 낮은 회석비 범위에서 일어나는 것으로 확인되었다. 이러한 범위에서, 중질 탄화수소 및 황산과 같은 휘발성 입자 전구체의 기체로부터 입자로의 전환은, 동시적인 핵 모드의 핵형성 및 성장, 및 축적 모드에서의 기존 입자 상으로의 흡착으로 이어진다. 실험실 시험 (예를 들어 SAE 980525 및 SAE 2001-01-0201 참조)에 의하면, 핵 모드 형성은 공기 회석 온도가 하강함에 따라 크게 증가하지만, 습도가 영향을 미치는지의 여부에 대해서는 상반된 증거가 존재하는 것으로 확인되었다.
- [0018] 일반적으로, 낮은 온도, 낮은 회석비, 높은 습도 및 긴 체류 시간이 나노입자 형성 및 성장에 유리하다. 연구에 의하면, 나노입자는 주로 중질 탄화수소 및 황산과 같은 휘발성 물질로 이루어지고, 매우 높은 부하에서만 고체 분획물의 증거를 갖는 것으로 확인되었다.
- [0019] 디젤 미립자 필터에서의 디젤 미립자의 미립자 포집은 다공성 장벽을 사용하여 가스 상으로부터 가스계 미립자를 분리하는 원리를 기반으로 한다. 디젤 미립자 필터는 심층(deep-bed) 필터 및/또는 표면형(surface-type) 필터로서 정의될 수 있다. 심층 필터에서, 필터 매체의 평균 기공 크기는 포집된 입자의 평균 직경보다 더 크다. 입자는 확산 침착 (브라운 운동(Brownian motion)), 관성 침착 (충돌) 및 유동선 차단(flow-line interception) (브라운 운동 또는 관성)을 포함하는 심층 여과 메카니즘의 조합을 통해 매체 상에 침착된다.
- [0020] 표면형 필터에서는, 필터 매체의 기공 직경이 미립자 물질의 직경보다 더 작아서, 미립자 물질은 체질(sieving)에 의해 분리된다. 분리된 포집된 디젤 미립자 물질 자체의 빌드-업(build-up)에 의해 행해지고, 상기 빌드-업은 통상적으로 "여과 케이크"로서 지칭되고, 그 공정은 "케이크 여과"로서 지칭된다.
- [0021] 디젤 미립자 필터, 예컨대 세라믹 벽 유동형 모노리스(wallflow monolith)는 심층 여과와 표면 여과의 조합을 통해 작용할 수 있는 것으로 이해되는데, 여과 케이크는 더 높은 매연 부하에서 심층 여과 용량이 포화되어 미립자 층이 여과 표면을 덮기 시작할 때에 성장한다. 심층 여과는 케이크 여과보다 다소 더 낮은 여과 효율 및 더 낮은 압력 강하를 특징으로 한다.
- [0022] 디젤 미립자 필터는 전체 입자 크기 범위에 걸쳐 미립자 물질의 제거에 매우 효과적인 것으로 확인되었다. 그러나, 이들 필터는 압력 강하가 과도하게 되기 전에는 미립자 물질의 포획에 대해 제한된 용량을 가지며, 따라서 디젤 미립자 필터를 주기적으로 재생시키는 것이 필요하다. 산소의 존재 하의 보유된 미립자 물질의 연소는 디젤 엔진 배기 장치에 의해 전형적으로 제공되는 온도보다 더 높은 온도를 필요로 하기 때문에, 수동적 재생은 용이하게 일어나지는 않는다. 디젤 미립자 필터 상의 포획된 미립자 물질의 연소 온도를 하강시키는 하나의 효과적인 방법은 촉매 워시코트를 필터 벽에 첨가하는 것이다. 사용되는 촉매 워시코트의 조성물은 디젤 산화 촉매에 사용되는 것과 유사하고, 전형적으로 1종 이상의 백금족 금속을 포함한다. 촉매 디젤 미립자 필터 상에서의 반응은, 산소의 존재 하에서보다 훨씬 더 낮은 온도에서의 미립자 물질의 연소를 가능하게 하는, CO 및 HC의 산화 및 NO의 NO₂로의 산화를 포함한다.
- [0023] WO 2006/031600에는, 디젤 배기 가스 중 CO 및 HC 기체 성분 및 미립자 물질을 동시에 처리하는 촉매 매연 필터가 개시되어 있다. 촉매 매연 필터는, 유입 단부, 유출 단부, 유입 단부와 유출 단부 사이에서 연장되는 기재 축방향 길이, 및 벽 유동형 기재의 내벽에 의해 한정된 다수의 통로를 포함하는 벽 유동형 기재를 포함하며; 여기서 다수의 통로는 개방된 유입 단부 및 폐쇄된 유출 단부를 갖는 유입 통로, 및 폐쇄된 유입 단부 및 개방된 유출 단부를 갖는 유출 통로를 포함하고; 여기서 유입 통로의 내벽은, 유입 단부로부터 제1 유입구 코팅 단부까지 연장됨으로써 제1 유입구 코팅 길이를 한정하는 제1 유입구 코팅을 포함하고, 여기서 제1 유입구 코팅 길이는 기재 축방향 길이보다 짧고; 여기서 유출 통로의 내벽은, 유출 단부로부터 유출구 코팅 단부까지 연장됨으로써 유출구 코팅 길이를 한정하는 유출구 코팅을 포함하고, 여기서 유출구 코팅 길이는 기재 축방향 길이보다 짧고; 여기서 제1 유입구 코팅 길이와 유출구 코팅 길이의 합계는 기재 축방향 길이와 실질적으로 동일하고; 여기서 제1 유입구 코팅 길이는 상류 대역을 한정하고, 유출구 코팅 길이는 하류 대역을 한정하고; 여기서 제1 유입

구 코팅은 1종 이상의 제1 유입구 백금족 금속 성분을 포함하고; 여기서 백금족 금속 성분의 적어도 50%가 상류 대역에 존재한다. 실시양태에서, 촉매 매연 필터의 유입구 코팅 및 유출구 코팅 둘 다는 백금족 금속 성분을 위한 지지체로서 내화성 금속 산화물, 예를 들어 알루미늄을 함유한다. 유입구 및 유출구 코팅에 사용되는 내화성 금속 산화물 지지체는 입자의 95%가 5 마이크로미터 미만, 바람직하게는 3 마이크로미터 미만의 직경을 갖도록 분쇄된다. 벽 유동형 기체는 60%의 기공률 및 약 15 내지 25 마이크로미터의 평균 기공 직경을 가질 수 있다. 또한, 코팅은 벽 유동형 기체의 내벽의 표면 상에 얇은 코팅으로서 배치될 수 있고/거나 다공성 벽을 어느 정도 침투할 수 있는 것으로 개시되어 있다. 그러나, 개시된 CSF를 획득하기 위한 어떠한 코팅 방법에 대해서도 개시되지 않았다.

[0024] WO 00/29726에는, 직경 11.25 인치 x 길이 14.0 인치의 치수를 갖고 제곱 인치당 100개의 셀의 셀 밀도를 갖는 코닝(Corning) 코디어라이트 벽 유동형 기체를 기재로 하는 CSF #6 매연 필터가 개시되어 있다. CSF #6 매연 필터는 5.0 g/ft³ Pt, 500 g/ft³ CeO₂ 및 150 g/ft³ ZrO₂를 사용하여 촉매화되었다. 이들 성분은 가용성 전구체를 사용한 용액 함침을 통해 매연 필터 기재에 적용되었다. 또한, 워시코트 슬러리는 매연 필터 기재의 한 면으로부터 안쪽으로 약 4 인치 깊이 (길이)로 상기 기재의 한 단부에 적용되었다. 이러한 워시코트는 12.4 중량%의 감마-알루미나 상 Pt로 구성되었으며, 60.6 g/ft³ 당량의 Pt 로딩을 생성하도록 필터 기재의 한 단부 상에 침착되었다. 따라서 CSF 상의 총 Pt 로딩은 65.6 g/ft³였다.

[0025] 디젤 배기 시스템으로부터 배출된 NO_x를 대기로의 방출을 위한 환경적으로 허용되는 질소로 환원시키기 위해 다양한 기술이 탐색되어 왔다. 차내용 디젤 연료 또는 유도체를 사용하여 HC 및 NO_x의 CO₂, H₂O 및 N₂로의 산화를 선택적으로 촉매화하는 선택적 NO_x 환원 (회박 NO_x 촉매)이 광범위하게 연구되었고, 2가지의 주요 후보 물질이 선택적 촉매로서 확인되었다. 그러나 문헌에는, 이러한 시스템은 유로 6의 엄격한 요건을 충족시키기에 충분하지는 않을 것으로 생각된다고 기재되어 있다.

[0026] 회박 NO_x 트랩 (NO_x 흡착 촉매로서도 공지되어 있음)은 회박 작동 모드 동안에 NO_x를 흡착하기 위해 염기성 금속 산화물을 사용한다. NO가 농후한 배기 가스는 백금족 금속-함유 촉매 상에서 NO₂로 전환되고, NO₂는 포획되어, 예를 들어 백금족 금속-함유 촉매 내에 도입된 알칼리성 금속 산화물 상에서 저장된다. 이어서, NO₂는 농후 조건 하에 탈착되고, 촉매 상에 또한 도입된 로듐을 사용하여 환원된다.

[0027] SCR은 적합한 촉매의 존재 하에 암모니아를 사용하는 것을 수반하며, 상기 암모니아는 NO_x를 위한 선택적인 환원제로서 작용한다. 전형적으로 우레아는 암모니아의 공급원이며, 배기 시스템 내에서 약 200°C에서 가수분해된다. 적합한 촉매는 금속 교환된 제올라이트 및 바나듐 및 티타늄 디옥사이드의 혼합 촉매를 포함한다. 상기 기술은 잠재적으로는 90% 초과와 NO_x 저감을 가능하게 하며, 따라서 디젤 엔진에 대한 신규한 엄격한 NO_x 요건을 충족시키는 우수한 후보인 것으로 보인다. 그러나, 상기 SCR은 그의 효력을 저감시키는 HC, CO 및 미립자로 인해 오염되는 경향이 있다. 더욱이, 많은 디젤 엔진의 경우에, 배기 시스템으로부터 배출된 대부분의 NO_x는 NO의 형태를 갖는 반면에, 더 빠른 SCR 반응은 NO 및 NO₂의 혼합물로부터 진행된다. NO₂는 NO보다 더 반응성인 화합물이고 더 빠른 SCR 반응은 SCR 공정의 작동 온도를 더 낮은 온도까지 확장시킬 수 있다. 그러나, NO₂ 환원 그 자체는 NO 그 자체보다 더 느리게 일어난다. 따라서, NO:NO₂의 혼합물, 특히 NO:NO₂의 1:1 혼합물이 효율적인 NO_x 환원을 위해 가장 바람직하다.

[0028] WO 02/14657에는, 단독의 SCR 촉매보다 실질적으로 더 우수한 NO_x 전환 성능을 생성하기 위해 제올라이트 SCR의 상류에 촉매 매연 필터를 갖도록 구성된 회박 연소 디젤 응용을 위한 후처리 시스템이 개시되어 있다. 촉매 매연 필터는 필터 기재의 내벽 상에 용액 함침에 의해 적용된 촉매가 코팅된 것이다. 이러한 적용 기술은 촉매에 의해 유발되는 배기 가스 배압의 상승을 가능한 한 최소화시키기 위해 촉매가 실질적으로 기재의 내벽의 기공 내에 존재하는 것을 암시한다. 촉매는 필터 기재의 유입 채널 내벽 및 유출 채널 내벽 둘 다의 전체 길이를 따라 코팅된다. 페이지 31, 라인 28-29에는, 채널의 일부를 선택적으로 코팅할 수 있다는 것이 언급되어 있지만, 추가의 예는 제공되지 않았다.

[0029] GB 2481057 A에는, 산화망간 및 1종 이상의 백금족 금속을 포함하는 촉매 조성물을 사용하여 일산화질소 NO를 이산화질소 NO₂로 촉매적으로 전환시키는 단계, NO 및 NO₂의 혼합물을 선택적 촉매적 환원 SCR 촉매의 존재 하에

질소계 환원제와 접촉시킴으로써 NO_x를 질소 N₂로 전환시키는 단계, 및 PM을 여과하여 NO₂ 중에서 연소시키는 단계를 포함하는, 질소 산화물 NO_x 및 미립자 물질 PM을 처리하는 방법이 개시되어 있다. 또한 기재의 일부가 촉매화되고 하류에 SCR을 갖는 촉매 매연 필터 CSF를 포함하며, 여기서 기재 상의 촉매는 산화망간 및 1종 이상의 백금족 금속을 포함하는 것인, 배기 시스템이 청구되어 있다. SCR 촉매가 CSF로부터 하류에 있는 기재 상에 배치되는 경우에, CSF의 유출 대역은 필터 기재의 전체 촉방향 길이의 45% 미만이다.

발명의 내용

[0030] 본 발명자들은 본원에 이르러 PM, HC 및 CO를 배기가스 배출물로부터 제거하고, 동시에 디젤 엔진으로부터 배출된 NO_x 중 NO₂ 농도를 농후화하여, 예를 들어 SCR 촉매를 사용하여 하류에서 NO_x를 더 효율적으로 처리할 수 있게 하는, 디젤 엔진 배기가스 배출물의 처리를 위한 신규한 촉매 매연 필터를 설계하였다. 촉매 매연 필터는 벽 유동형 기재를 기재로 하고, 적어도 하류 채널 상의 촉매가 실질적으로 필터 기재의 내벽 내가 아니라 내벽 위에, 유입 채널과 유출 채널이 상이한 촉방향 코팅 길이를 갖도록 코팅되도록 설계되며, 이러한 배열은 코팅 로딩 및 매연 포획 및 재생과 관련하여 허용되는 배기 가스 배압을 유지하는 것으로 밝혀졌고, 또한 실질적으로 또는 부분적으로 "벽-내(in-wall)" 코팅을 갖는 필터, 예컨대 상기 논의된 종래 기술의 촉매 필터에 비해 향상된 NO₂ 농후화를 제공하는 것으로 밝혀졌다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 본 발명의 제1 측면에 따라, 유입 단부, 유출 단부, 유입 단부와 유출 단부 사이에서 연장되는 기재 촉방향 길이, 및 벽 유동형 기재의 내벽에 의해 한정된 다수의 채널을 포함하는 벽 유동형 기재를 포함하는, 촉매 매연 필터에 들어가는 배기 가스에서의 전체 NO_x 중 NO₂의 백분율에 비해 촉매 매연 필터를 빠져나온 배기 가스에서의 전체 NO_x 중 NO₂의 백분율을 증가시키기 위한 디젤 엔진용 촉매 매연 필터이며, 여기서 다수의 채널은 개방된 유입 단부 및 폐쇄된 유출 단부를 갖는 다수의 유입 채널 및 폐쇄된 유입 단부 및 개방된 유출 단부를 갖는 다수의 유출 채널을 포함하고, 여기서 다수의 유입 채널의 내벽의 표면은 1종 이상의 내화성 금속 산화물, 임의로 안정화된 희토류 금속 산화물 또는 1종 이상의 내화성 금속 산화물과 임의로 안정화된 희토류 금속 산화물의 혼합물, 및 백금, 팔라듐, 이리듐, 로듐, 은, 금 및 이들 중 임의의 2종 이상의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 이상의 촉매 활성 금속을 포함하는 하나 이상의 유입구 코팅 조성물의 위시코트를 포함하고, 상기 하나 이상의 유입구 코팅 조성물은 개방된 유입 단부로부터 하류 유입구 코팅 단부까지의 촉방향 유입구 코팅 길이만큼 연장되고, 여기서 촉방향 유입구 코팅 길이는 기재 촉방향 길이보다 짧고, 여기서 다수의 유출 채널의 내벽의 외부 표면은 1종 이상의 내화성 금속 산화물, 임의로 안정화된 희토류 금속 산화물 또는 1종 이상의 내화성 금속 산화물과 임의로 안정화된 희토류 금속 산화물의 혼합물, 및 백금, 팔라듐, 이리듐, 로듐, 은, 금 및 이들 중 임의의 2종 이상의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 이상의 촉매 활성 금속을 포함하는 하나 이상의 벽-상(on-wall) 유출구 코팅 조성물의 위시코트를 포함하고, 상기 하나 이상의 벽-상 유출구 코팅 조성물은 4 내지 15 μm, 예컨대 7 내지 12 μm 또는 8 내지 10 μm의 평균 입자 크기 (D50)를 가지며 상류 유출 단부로부터 개방된 유출 단부까지의 촉방향 유출구 코팅 길이만큼 연장되고, 여기서 촉방향 유출구 코팅 길이는 기재 촉방향 길이의 55 내지 90%이고, 여기서 촉방향 유출구 코팅 길이는 촉방향 유입구 코팅 길이보다 더 긴 것인, 촉매 매연 필터가 제공된다.

[0032] 본 발명에 따른 벽 유동형 필터 기재의 코팅 방법은, 본 출원인의 WO 99/47260에 개시된 방법, 즉 (a) 후에 (b) 또는 (b) 후에 (a)의 순서인, (a) 격납 수단을 지지체 상에 위치시키는 단계, (b) 미리 결정된 양의 액체 성분을 상기 격납 수단에 투입하는 단계, 및 (c) 압력 또는 진공을 적용함으로써 상기 액체 성분을 지지체의 적어도 일부 내로 인입시키고, 실질적으로 모든 상기 양을 지지체 내에 보유시키는 단계를 포함하는, 모노리식 지지체를 코팅하는 방법; 및 WO 2011/080525에 개시된 방법, 즉 (i) 벌집형 모노리식 기재를 실질적으로 수직방향으로 보유지지하는 단계; (ii) 미리 결정된 부피의 액체를, 기재의 하부 단부에 있는 채널의 개방된 단부를 통해 기재 내에 도입시키는 단계; (iii) 도입된 액체를 기재 내에 밀봉 보유시키는 단계; (iv) 보유된 액체를 함유하는 기재를 뒤집어 놓는 단계; 및 (v) 기재의 뒤집어진 하부 단부에 있는 기재의 채널의 개방된 단부에 진공을 적용하여 액체를 기재의 채널을 따라 인입시키는 단계를 포함하는, 다수의 채널을 포함하는 벌집형 모노리식 기재를, 촉매 성분을 포함하는 액체로 코팅하는 방법을 포함한다.

[0033] 모노리식 기재 내에서의 위시코트 위치는 수많은 인자에 의해 영향받을 수 있다. 하나의 이러한 인자는 위시코트의 물 함량이다. 매우 일반적으로, 위시코트 내의 고체 함량이 높을수록, 고체를 수송하는데 이용가능한 캐

리어 매체는 더 적고, 워시코트는 측방으로, 즉 다공성 벽 내로 이동하기보다는, 선형으로, 즉 기재 모노리스의 벽 표면 상에 및 벽 표면을 따라 코팅될 가능성이 더 높다.

- [0034] 유사한 이유로, 모노리스 기재를 위한 기공률의 선택은 또한 워시코트의 위치에 영향을 미칠 수 있다. 일반적으로, 주어진 워시코트에 있어서, 기재 모노리스의 기공률이 높을수록, 액체 캐리어의 이동이 존재하는 공간은 더 크며, 따라서 액체 캐리어는 워시코트 내의 고체로부터 더 쉽게 제거될 수 있고, 고체는 우선적으로 벽 표면에 위치할 수 있다.
- [0035] 워시코트 고체를 다공성 벽 내로 수송하는 워시코트 내의 캐리어 매체의 이용가능성은 또한 레올로지 개질제에 의해 영향받을 수 있다. 레올로지 개질제, 즉 크산탄 검과 같은 증점제는 캐리어 매체가 코팅 동안에 얼마나 이동가능한지에 영향을 미친다. 레올로지 개질제의 첨가에 의해 점도가 증가된, 상대적으로 더 점성인 워시코트는, 모노리스 기재의 벽 표면에 남아있을 가능성이 더 높은데, 이는 캐리어 매체가 우선적으로 워시코트 내에 결합되어, 워시코트 고체를 다공성 벽 내로 수송하는데 이용가능한 것이 더 적기 때문이다.
- [0036] 워시코트 고체 위치는 또한 평균 입자 크기 (부피 기준) (D50으로서도 공지됨) 또는 D90 (워시코트 내의 입자의 90%가 상기 미만의 입자 크기를 가짐)에 의해 표현되는 바와 같은 워시코트의 입자 크기에 의해 영향받을 수 있는데, 일반적으로 기공률 "x" 및 평균 기공 크기 "y"를 갖는 주어진 필터의 경우에, 워시코트의 입자 크기가 작을수록, 워시코트 고체가 다공성 벽 내로 수송될 수 있는 가능성이 더 높다.
- [0037] 필터 특성의 선택은 또한 위치에 영향을 미칠 수 있다. 상기 언급된 바와 같이, 기공률이 감소하면 일반적으로 벽-내 코팅보다는 벽-상 코팅의 경향이 있다. 또한 상기 언급된 바와 같이, 주어진 고체 함량 "a", 부피 평균 입자 크기 "b", 부피 D90 "c" 및 레올로지 "d"를 갖는 워시코트의 경우에, 모노리스 기재의 평균 기공 크기가 증가함으로써, 워시코트는 그의 다공성 벽 내로 들어갈 가능성이 더 높다.
- [0038] 본원에서 "D50" 또는 "D90" 또는 미립자 워시코트 성분의 입자 크기를 나타내는 유사 언급은 말번 마스터사이저 (Malvern Mastersizer) 2000을 사용하는 레이저 회절 입자 크기 분석에 따르며, 이는 부피 기준 기술 (즉, D50 및 D90은 또한 Dv50 및 Dv90 (또는 D(v,0.50) 및 D(v,0.90))로서도 지칭될 수 있음)이고, 수학적 미이(Mie) 이론 모델을 적용하여 입자 크기 분포를 결정한다. 회석된 워시코트 샘플은 계면활성제 없이 35 와트에서 30초 동안 증류수에서 초음파처리함으로써 제조되어야 한다.
- [0039] 유출 채널의 내벽 표면은, 유출 단부로부터 유출구 코팅 단부까지 연장되는 하나 이상의 벽-상 유출구 코팅 조성물을 포함하며, 여기서 측방향 유출구 코팅 길이는 기재 측방향 길이보다 짧다. "벽-상"이란 코팅 조성물이 내벽의 표면을 실질적으로 코팅하고, 내벽의 기공 내로 실질적으로 침투하지 않음을 의미한다. 상기 논의에 덧붙여, 벽-상 코팅된 다공성 필터 기재를 제조하는 방법은, 중합체를 다공성 구조체 내로 도입시키고, 워시코트를 기재 및 중합체에 적용하고, 이어서 코팅된 기재를 건조 및 소성시켜 중합체를 연소 제거하는 것을 포함한다. 또한 방법은 워시코트 입자의 입자 크기를 기재의 기공 크기에 근접하거나 또는 그보다 더 크도록 제어하는 것을 포함한다. 상기 방법은 분쇄, 및 화학적 첨가제의 첨가를 통한 입자 크기 응집을 포함한다. 따라서, 실시양태에서, 하나 이상의 유출구 코팅 조성물의 워시코트 로딩의 D50은 4 내지 15 μm , 예컨대 5 내지 12 μm 또는 7 내지 10 μm 이다. 추가의 실시양태에서, 하나 이상의 벽-상 유출구 코팅 조성물의 D90 입자 크기는 15 μm 초과, 예컨대 18 내지 40 μm , 예를 들어 20 내지 35 μm 또는 25 내지 30 μm 이다. 특정 실시양태에서, D50 입자 크기는 5 μm 이고 상응하는 D90은 약 15 μm 이다. 또 다른 실시양태에서, D50 입자 크기는 7 내지 10 μm , 예를 들어 7 내지 8 μm 이고, D90 입자 크기는 약 20 μm 이다.
- [0040] 측방향 유출구 코팅 길이는 기재 측방향 길이보다 짧고, 기재 측방향 길이의 55 내지 90%, 더 바람직하게는 기재 측방향 길이의 60 내지 85%이다. 측방향 유출구 코팅 길이는 측방향 유입구 코팅 길이보다 더 길다. 예를 들어, 전체 기재 측방향 길이의 백분율로서 표현시에, 측방향 유출구 코팅 길이는 측방향 유입구 코팅 길이보다 적어도 10% 더 길 수 있다. 실시양태에서, 측방향 유입구 코팅 길이와 측방향 유출구 코팅 길이의 합계는 측방향 기재 길이와 동일하다.
- [0041] 하나 이상의 벽-상 유출구 코팅 조성물은 1종 이상의 촉매 활성 금속을 촉매로서 포함한다. 1종 이상의 촉매 활성 금속은 백금, 팔라듐, 이리듐, 로듐, 은, 금 및 이들 중 임의의 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더 바람직하게는 백금, 팔라듐 또는 그의 혼합물이다. 팔라듐은 백금의 소결을 방지하거나 저감시키기 때문에 백금과 팔라듐의 혼합물이 특히 바람직하다. NO의 NO₂로의 산화를 촉진하여 NO₂:NO_x 비를 증가시키기 위해, Pt-농후 Pt:Pd 중량비, 예컨대 20:1 내지 1:1, 임의로 15:1 내지 2:1이 매우 바람직하고, 10:1 내지 4:1이 가장 바람직하다.

- [0042] 1종 이상의 촉매 활성 금속은 유출구 벽 상에 1 내지 150 g/ft³, 더 바람직하게는 5 내지 100 g/ft³의 농도로 존재할 수 있다. 하나 이상의 유출구 코팅 조성물은 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄, 알루미늄-실리케이트, 알루미늄-지르코니아, 알루미늄-크로미아, 티타니아, 티타니아-실리카, 티타니아-지르코니아 및 티타니아-알루미늄으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있는 내화성 금속 산화물을 포함할 수 있다. 상기 내화성 금속 산화물의 농도는 0.05 내지 1.0 g/in³, 더 바람직하게는 0.1 내지 0.8 g/in³ 범위일 수 있다. 본 발명에 사용하기 위한 내화성 금속 산화물은 20 m²/g 이상, 예를 들어 50 m²/g 이상의 BET 표면적을 가질 수 있다.
- [0043] 실시양태에서, 하나 이상의 유출구 코팅 조성물은 세륨, 프라세오디뮴, 란타넘, 네오디뮴 및 사마륨의 산화물로부터 선택되는 임의로 안정화된 희토류 금속 산화물을 포함할 수 있다. 세륨의 산화물이 특히 바람직하다. 바람직한 희토류 금속 산화물 안정화제는 지르코늄을 포함한다. 상기 희토류 금속 산화물의 농도는 존재한다면, 50 내지 1000 g/ft³, 더 바람직하게는 100 내지 600 g/ft³ 범위이다. 본 발명에 사용하기 위한 상기 희토류 금속 산화물은 존재한다면, 20 m²/g 이상, 예를 들어 50 m²/g 이상의 BET 표면적을 가질 수 있다.
- [0044] 별도의 실시양태에서, 하나 이상의 유출구 코팅 조성물은 1종 이상의 내화성 금속 산화물과 임의로 안정화된 희토류 금속 산화물의 조합을 포함할 수 있다.
- [0045] 하나 이상의 벽-상 유출구 코팅 조성물은 바람직하게는 0.1 내지 2.0 g/in³, 더 바람직하게는 0.2 내지 1.0 g/in³의 위시코트 로딩으로 존재한다.
- [0046] 실시양태에서, 하나 이상의 벽-상 유출구 코팅 조성물의 두께는 5 내지 80 μm, 바람직하게는 10 내지 50 μm이다.
- [0047] 실시양태에서, 하나 이상의 유입구 코팅 조성물은 다수의 유입 채널의 내벽의 외부 표면 상의 하나 이상의 벽-상 유입구 코팅 조성물; 또는 하나 이상의 벽-내 코팅 조성물일 수 있다.
- [0048] 하나 이상의 유입구 코팅 조성물이 다수의 유입 채널의 내벽의 외부 표면의 하나 이상의 벽-상 유입구 코팅 조성물인 실시양태에서, 하나 이상의 벽-상 유입구 코팅 조성물은 4 내지 15 μm, 예컨대 5 내지 12 μm 또는 7 내지 10 μm의 평균 입자 크기 (D50)를 가질 수 있다. 실시양태에서, 하나 이상의 벽-상 유출구 코팅 조성물은 15 μm 초과, 예컨대 18 내지 40 μm, 예를 들어 20 내지 35 μm 또는 25 내지 30 μm의 D90 입자 크기를 갖는다. 특정 실시양태에서, D50 입자 크기는 5 μm이고 상응하는 D90은 약 15 μm이다. 또 다른 실시양태에서, D50 입자 크기는 7 내지 10 μm, 예를 들어 7 내지 8 μm이고, D90 입자 크기는 약 20 μm이다.
- [0049] 대안적으로, 하나 이상의 유입구 코팅 조성물이 하나 이상의 벽-내 코팅 조성물인 실시양태에서, 하나 이상의 벽-내 유입구 코팅 조성물은 1 내지 3 μm의 평균 입자 크기 (D50)를 갖는다. 상기 실시양태에서, 하나 이상의 벽-내 유입구 코팅 조성물은 4 내지 6 μm의 D90 입자 크기를 갖는다.
- [0050] 축방향 유입구 코팅 길이는 기재 축방향 길이와 축방향 유출구 코팅 길이 둘 다보다 짧다. 바람직하게는, 축방향 유입구 코팅 길이는 기재 축방향 길이의 10 내지 45%, 더 바람직하게는 기재 축방향 길이의 15 내지 40%이다. 실시양태에서, 축방향 유입구 코팅 길이는 기재 축방향 길이의 10 내지 30%이다.
- [0051] 하나 이상의 유입구 코팅 조성물은 1종 이상의 촉매 활성 금속을 포함한다. 1종 이상의 촉매 활성 금속은 백금, 팔라듐, 이리듐, 로듐, 금, 은 및 이들 중 임의의 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 1종 이상의 촉매 활성 금속은 더 바람직하게는 백금, 팔라듐, 가장 바람직하게는 백금과 팔라듐 둘 다의 혼합물이다. 팔라듐이 존재하면 백금 성분의 소결이 저감될 수 있다. 본 발명에 따르면, 유입구 코팅 조성물이 NO를 NO₂로 산화시키는 것은, 유출구 코팅 조성물이 이러한 목적을 위해 설계되었기 때문에 덜 중요하다. 따라서, 비록 유입구 코팅 조성물 상에서 생성된 일부 NO₂는 유입 채널 내에 포획된 매연의 수동적 연소 후에 다시 NO로 환원될 수는 있지만 (NO₂ + C → NO + CO), 매연 연소에 기여하는 촉매 조성물이 유입구 코팅 조성물, 예를 들어 임의로 안정화된 희토류 금속 산화물, 예컨대 지르코늄을 사용하여 안정화된 산화세륨을 포함하는 조성물에 바람직하다. 그러나, 유입구 코팅 조성물에서의 NO 산화에 기여하는 촉매 조성물은 유출구 코팅 조성물 내의 Pt:Pd 중량비를 저감시킬 수 있다. 따라서, 유입구 코팅 조성물에 적합한 Pt:Pd 중량비는 유출구 코팅 조성물에 대한 것보다 작으며, 예컨대 20:1 내지 1:10, 예컨대 15:1 내지 1:2, 가장 바람직하게는 10:1 내지 2:1의 Pt:Pd 중량비이다.

- [0052] 1종 이상의 촉매 활성 금속은 유입구 벽 상에 1 내지 150 g/ft³, 더 바람직하게는 5 내지 100 g/ft³의 농도로 존재할 수 있다.
- [0053] 하나 이상의 유입구 코팅 조성물은 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄, 알루미늄-실리케이트, 알루미늄-지르코니아, 알루미늄-크로미아, 티타니아, 티타니아-실리카, 티타니아-지르코니아 및 티타니아-알루미늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 내화성 금속 산화물을 포함할 수 있다. 상기 내화성 금속 산화물의 농도는 존재한다면, 0.05 내지 1.0 g/in³, 더 바람직하게는 0.1 내지 0.8 g/in³ 범위이다. 상기 내화성 금속 산화물은 존재한다면, 20 m²/g 이상, 예를 들어 50 m²/g 이상의 BET 표면적을 갖는다.
- [0054] 대안적 실시양태에서 하나 이상의 유입구 코팅 조성물은 세륨, 프라세오디뮴, 란타넘, 네오디뮴 및 사마륨의 산화물로부터 선택되는 임의로 안정화된 희토류 금속 산화물을 포함할 수 있다. 세륨의 산화물이 특히 바람직하다. 바람직한 희토류 금속 산화물 안정화제는 지르코늄을 포함한다. 상기 희토류 금속 산화물의 농도는 존재한다면, 50 내지 1000 g/ft³, 더 바람직하게는 100 내지 600 g/ft³ 범위일 수 있으며, 20 m²/g 이상, 예를 들어 50 m²/g 이상의 BET 표면적을 갖는다.
- [0055] 별도의 실시양태에서, 하나 이상의 유입구 코팅 조성물은 1종 이상의 내화성 금속 산화물과 임의로 안정화된 희토류 금속 산화물 둘 다의 조합을 포함할 수 있다.
- [0056] 하나 이상의 벽-상 유입구 코팅 조성물은 바람직하게는 0.1 내지 2.0 g/in³, 더 바람직하게는 0.2 내지 1.0 g/in³의 위시코트 로딩으로 존재한다.
- [0057] 한 실시양태에서, 유입구 벽 상의 코팅 조성물은 유출구 벽 상의 코팅 조성물과 동일한 성분을 포함한다. 하나의 경우에서, 이들 동일한 성분은 각각의 코팅 조성물 중에 동일한 농도로 존재한다.
- [0058] 모든 실시양태에서, 위시코트의 표면 기공률은 위시코트에 공극을 포함시킴으로써 증가될 수 있다. "공극"이란 본원에서는 고체 위시코트 물질에 의해 한정되는 층 내에 존재하는 공간을 의미한다. 공극은 임의의 공백, 미세 기공, 터널-상태, 슬릿을 포함할 수 있으며, 다공성 기재 상에 코팅하기 위한 위시코트 조성물 중에, 코팅된 다공성 필터 기재의 소성 동안에 연소되는 물질, 예를 들어 초핑된 코튼, 또는 분해 또는 연소시에 가스의 형성에 의해 만들어지는 기공을 발생시키는 물질을 포함시킴으로써 도입될 수 있다. 위시코트의 평균 공극률은 5 내지 80%일 수 있으며, 평균 공극 직경은 0.1 내지 1000 μm일 수 있다. 공극의 포함은, 코팅이 벽-상에 존재함에 따른 배압의 임의의 증가를 보상하기 위해 사용된다.
- [0059] 본 발명에 사용하기 위한 벽 유동형 기체는 바람직하게는 세라믹 또는 세라믹-유사 물질, 또는 내화성 금속으로 구성된다. 세라믹 또는 세라믹-유사 물질의 예는 코디어라이트, α-알루미늄, 탄화규소, 질화규소, 지르코니아, 멀라이트, 스포듀멘, 알루미늄-실리카-마그네시아 또는 규산지르코늄을 포함한다. 내화성 금속의 예는 스테인레스 강을 포함한다. 가장 바람직하게는 벽 유동형 기체는 세라믹 또는 세라믹-유사 물질, 특히 코디어라이트 및 탄화규소로 구성된다.
- [0060] 벽 유동형 기체는 평균 기공 크기의 표면 기공을 갖는 다공성 기재이다. 평균 기공 크기는 수는 기공측정법에 의해 결정될 수 있다. 평균 기공 크기는 4 내지 40 μm, 예를 들어 6 내지 35 μm, 7 내지 30 μm 또는 9 내지 25 μm이다. 기공률은 다공성 기재 내의 빈 공간의 백분율이고, 배기 시스템 내의 배압과 관련되어 있으며, 일반적으로 기공률이 낮을수록 배압은 더 높다. 본 발명의 세라믹 또는 세라믹-유사 물질은 35 내지 75%, 바람직하게는 38 내지 70%, 특히 40 내지 65%의 기공률을 갖는다.
- [0061] 벽 유동형 기체는, 기재의 종방향 축을 따라 연장되는, 다수의 미세한, 실질적으로 평행한 가스 유동 채널을 갖는다. 각각의 채널은 기재의 한 단부에서 막혀 있고, 교대하는 채널은 기재의 반대쪽 단부에서 막혀 있다. 벽 유동형 기체는 500개 이하의 채널 (셀)/제곱 인치 단면 (cpsi)을 함유할 수 있다. 바람직하게는 기체는 직사각형, 정사각형, 원형, 타원형, 삼각형 또는 육각형일 수 있는 단면의 150 내지 400 cpsi를 갖는다. 바람직하게는 단면은 정사각형이다. 기체는 6 내지 22 mil (1/1000 인치), 바람직하게는 8 내지 18 mil의 벽 두께를 가질 수 있다.
- [0062] 촉매 매연 필터를 빠져나온 NO_x 배기 가스는 촉매 매연 필터에 들어가는 NO_x 가스에 비해 증가된 NO₂의 백분율을 갖는다. 디젤 엔진으로부터의 배기가스 배출물의 경우에, 촉매 매연 필터에 들어갈 때의 NO₂:NO의 비는 전형적으로 5:95 내지 40:60이다. 촉매 매연 필터를 빠져나올 때의 NO₂:NO의 비는 유입구에 들어갈 때의 것에 비해

증가하며, 바람직하게는 10:90 내지 90:10, 예컨대 30:70 내지 70:30, 가장 바람직하게는 40:60 내지 60:40이다. 이는 1:1의 NO₂:NO 비가 상기 기재된 빠른 NO_x 환원 반응을 촉진하기에 바람직하기 때문이다.

[0063] 이론에 얽매이기를 원하지는 않지만, 유입구 코팅 및 유출구 벽-상 코팅을 신중하게 선택하고 배치하면, 디젤 엔진으로부터 배출된 실질적으로 모든 매연/PM이 유입구 벽 상의 벽 유동형 필터 기재와 벽-상 유입구 코팅 둘다에 의해 포획되는 것으로 여겨진다. 유입구 벽 상의 촉매 코팅 조성물은 디젤 엔진으로부터 배출된 NO의 일부를 NO₂로 산화시킨다. NO₂의 존재 하에는 필터의 수동적 재생이 일어난다. 재생 공정 동안에 미립자 물질은 산화되고, NO₂는 다시 NO로 전환된다. 이러한 NO 및 임의의 잔류 NO₂는 다공성 기재 및 유출구 벽 코팅을 통과하며, 여기서 NO의 일부가 NO₂로 산화된다. 유출구 벽 상에는 무시할 수 있는 정도의 PM이 존재하며, 따라서 이러한 NO₂는 임의의 추가의 수동적 재생에 필요하지 않고 잔류 NO와 함께 유출구 벽을 통과한다. 따라서 시스템을 빠져나온 NO_x는 시스템에 들어가는 NO_x보다 더 높은 NO₂의 백분율을 갖는다. 코팅 조성물은 또한 배기 시스템으로부터 배출된 소량의 CO 및 HC를 산화시킨다. CO 및 HC는 NO 이전에 우선적으로 산화된다. 따라서, 유입구 코팅 조성물보다 유출구 코팅 조성물에 대해 더 높은 Pt:Pd 중량비를 사용함으로써, NO 산화가 더 효율적으로 일어나는데, 이는 훨씬 더 적은 HC, CO 및 PM이 촉매 매연 필터의 유출 채널 내에 존재하는 배기 가스에 존재하기 때문이다. 유입구 코팅 조성물에 대해 더 높은 Pt:Pd 중량비에서 NO 산화 활성을 촉진하는 것은, 백금 및 팔라듐과 같은 값비싼 귀금속을 덜 효율적으로 사용하는 것이다.

[0064] 상기 논의된 바와 같이, SCR은 NO_x를 위한 선택적 환원제로서 작용하는 적합한 촉매의 존재 하에 암모니아를 사용하는 것을 수반한다. 처리로서의 SCR은 그의 효력을 저감시키는 HC, CO 및 PM으로 인해 오염되는 경향이 있다. 종종 배기 시스템으로부터 배출된 대부분의 NO_x는 NO인 반면에, 예전에는 SCR 반응을 위한 빠른 반응 역학은 50:50 비의 NO 및 NO₂의 조합에 대한 것으로 확인되었다. NO₂는 NO_x로부터의 더 반응성인 화합물이고, 따라서 이의 존재는 SCR의 작동 온도를 더 낮은 온도까지 확장시킬 수 있다.

[0065] 디젤 엔진으로부터의 배출물을 본 발명의 촉매 매연 필터에 의해 처리하면, PM, HC 및 CO의 제거, 및 엔진으로부터 배출된 NO_x 중 NO의 일부의 NO₂로의 전환을 유발할 수 있다. 따라서, 촉매 매연 필터로부터 배출된 배기 가스는 SCR 반응을 촉진시켜, NO_x를 저감시키고, 보다 엄격한 유로 6 NO_x 배출 규제를 충족시킬 수 있다.

[0066] 제2 측면에 따르면, 본 발명은 본 발명의 촉매 매연 필터, 및 촉매 매연 필터의 하류에 배치된 선택적 촉매적 환원 촉매를 포함하는 디젤 엔진용 배기 시스템을 제공한다.

[0067] 암모니아가 전형적으로 SCR 반응에서 환원제로서 사용된다. 제2 측면에 따른 배기 시스템은 바람직하게는 사용시에, 환원제 전구체를 SCR 촉매의 상류에서 배기 가스 내로 도입시키기 위한 수단을 포함한다. 예를 들어 우레아수가 전형적으로 환원제 전구체로서 사용되고, 노즐을 통해 SCR 촉매의 상류에서 배기 가스 내로 분무될 수 있다. 이어서 이는 열적으로 또는 가수분해에 의해 분해되어 암모니아를 유리시킨다. 바람직한 실시양태에서, 환원제 전구체를 SCR 촉매의 상류에서 배기 가스 내로 도입시키기 위한 수단은 암모니아의 공급원, 예컨대 우레아의 탱크를 포함한다.

[0068] 바람직한 실시양태에서 SCR 촉매는 관통형 기재 상에 코팅된다. 본 발명에서 SCR 촉매와 함께 사용하기 위한 관통형 기재는 바람직하게는 세라믹 또는 세라믹-유사 물질, 또는 내화성 금속으로 구성된다. 세라믹 또는 세라믹-유사 물질의 예는 코디어라이트, α-알루미나, 탄화규소, 질화규소, 지르코니아, 멀라이트, 스포듀멘, 알루미나-실리카-마그네시아 또는 규산지르코늄을 포함한다. 내화성 금속의 예는 스테인레스 강을 포함한다. 가장 바람직하게는 관통형 기재는 세라믹 또는 세라믹-유사 물질, 특히 코디어라이트 및 탄화규소로 구성된다.

[0069] 관통형 기재는 바람직하게는, 기재를 통해 축방향으로 놓이고 기재 전체에 걸쳐, 즉 개방된 유입 단부로부터 개방된 유출 단부까지 연장되는, 다수의 작은, 평행한 얇은 벽의 채널을 갖는 벌집형 구조를 갖는 관통형 모노리스이다. 기재의 채널 단면은 임의의 형상을 가질 수 있지만, 바람직하게는 정사각형, 사인꼴, 삼각형, 직사각형, 육각형, 사다리꼴, 원형 또는 타원형이다.

[0070] SCR 촉매는 바람직하게는 이산화티타늄, 오산화바나듐, 삼산화텅스텐, 삼산화몰리브덴, 이산화규소, 제올라이트, Fe 또는 바람직하게는 Cu와 같은 비금속 성분과 조합된, 예를 들어 이온-교환된 제올라이트, 및 그의 조합을 포함한다. 특히 바람직한 SCR 촉매는 구리-교환된 CHA 제올라이트를 포함한다.

- [0071] SCR 촉매 조성물은 0.5 g/in^3 이상, 바람직하게는 1.0 내지 3.0 g/in^3 의 농도로 코팅될 수 있다.
- [0072] SCR 촉매는 배기 가스 중에 함유된 NO_x 를 선택적으로 환원시키고 피정하여, 이를 환경에 영향을 덜 주는 질소 및 물로 변환시킨다.
- [0073] 본 발명에 따른 배기 시스템의 추가의 실시양태에서는, 산화 촉매가 SCR 촉매의 하류에 배치되어 임의의 암모니아 슬립(ammonia slip)을 방지한다. "하류"란 산화 촉매가 SCR 촉매의 관통형 기재의 후단 예지 상에 코팅되거나, 또는 산화 촉매가 SCR 촉매와는 별도의 기재 모노리스 상에 코팅되는 것을 의미한다.
- [0074] 대안적 실시양태에서, 본 발명의 제2 측면에서는 본 발명의 촉매 매연 필터, 및 촉매 매연 필터의 하류에 배치된 희박 NO_x 트랩 (LNT) 촉매를 포함하는 디젤 엔진용 배출물 처리 시스템이 제공된다.
- [0075] 전형적인 LNT 촉매는 관통형 모노리스 기재 상에 코팅된다. LNT 촉매는 전형적으로 NO_x 의 저장/포획을 위한 NO_x 흡착제, 통상적으로는 알칼리토금속 산화물 및 산화/환원 촉매를 포함한다. 산화/환원 촉매는 일반적으로 1종 이상의 귀금속, 바람직하게는 백금, 팔라듐 및/또는 로듐을 포함한다. 전형적으로, 백금은 산화 기능을 수행하기 위해 포함되고, 로듐은 환원 기능을 수행하기 위해 포함된다.
- [0076] 본 발명의 추가의 실시양태에서, 디젤 산화 촉매 (DOC)는 본 발명의 제1 측면의 촉매 매연 필터의 상류에 배치된다.
- [0077] DOC 조성물은 전형적으로 지지체로서의 내화성 금속 산화물, 환원성 금속 산화물 또는 이들 중 2종 이상의 임의의 조합 상에 분산된 1종 이상의 백금족 금속을 포함한다. 상기 DOC는, 하나 이상의 촉매 코팅 조성물이 침착되어 있을 수 있는 세라믹 또는 금속성 모노리스 기재 상에, 대역화 배열, 즉 제1 DOC 촉매 조성물의 제1 상류 대역 및 제2 DOC 촉매 조성물의 제2 하류 대역으로, 또는 적층 배열로 형성된다.
- [0078] 이러한 실시양태에서, DOC는 배기가스 배출물이 촉매 매연 필터에 들어가기 전에, 디젤 엔진으로부터 배출된 NO_x 중에 존재하는 NO를 NO_2 로 산화시킬 수 있다. 따라서, 이러한 실시양태에서, 유입구 코팅 길이는 촉매 매연 필터 내에서, 예를 들어 기재 축방향 코팅 길이의 10 내지 30% 로 상당히 감소될 수 있다.
- [0079] 추가의 측면에 따르면, 본 발명은, 배기 가스를 본 발명의 제1 측면에 따른 촉매 매연 필터 또는 본 발명의 제2 측면에 따른 배기 시스템과 접촉시키는 것을 포함하는, 하류 공정을 위해 NO_x 를 포함하는 디젤 배기 가스 중 NO_2/NO_x 비율 %를 증가시키는 방법을 제공한다.
- [0080] 바람직한 실시양태에서, 하류 공정은 SCR 촉매 및 질소계 환원제를 사용한 질소의 산화물의 선택적 촉매적 환원을 포함한다.
- [0081] 본 발명을 더 잘 이해할 수 있도록, 이제 하기 실시양태 및 실시예는 단지 예시로서 첨부된 도면과 관련하여 기술될 것이다.
- [0082] 도 1은 시간이 경과하면서 촉매 매연 필터 상의 매연 로딩이 증가함에 따라 본 발명의 촉매 매연 필터 (여기서, 대부분의 촉매 코팅 조성물은 유출구 벽 상에 존재함) 및 비교용 촉매 매연 필터 (여기서, 대부분의 촉매 코팅은 유입구 벽 상에 존재함)로부터 배출된 NO_x 중 NO_2 의 백분율을 보여주는 그래프이다.
- [0083] 도 2는 촉매 코팅 조성물이 벽-상에 존재하는 본 발명에 따른 촉매 매연 필터 (CSF) 및 촉매 코팅 조성물이 벽-내에 존재하는 비교용 촉매 매연 필터로부터 배출된 NO_x 중 NO_2 의 백분율을 보여주는 그래프이며, 둘 다의 경우에 촉매 매연 필터의 상류에 배치된 별도의 모노리스 기재 상에 DOC가 코팅되어 있다.
- [0084] 도 3은 본 발명에 따른 배기 시스템의 개략도를 보여준다.
- [0085] 도 3에는, 개방된 유입 채널 단부로부터 전체 축방향 기재 길이의 35% 만큼 축방향으로 연장되는 Pt/Pd 유입 채널 코팅 및 개방된 유출 채널 단부로부터 65% 만큼 연장되는 유입 채널과 동일한 Pt/Pd 코팅의 축방향 유출 채널 코팅을 갖는 본 발명에 따른 촉매 매연 필터 (8)를 포함하는 본 발명에 따른 디젤 엔진용 배기 시스템 (40)이 도시되어 있다. 촉매 매연 필터의 유출 단부의 하류에는, 질소계 환원제 (암모니아에 대한 화학적 명명법에 의해 나타내어짐, 즉 NH_3), 예를 들어 암모니아 전구체 우레아를 SCR 촉매 (6)의 상류에서 배기 가스 내로 주입시키기 위한 수단이 존재한다. SCR 촉매 (6)는, 관통형 기재 모노리스 상에 코팅된 CuCHA SCR 촉매이다. SCR 촉

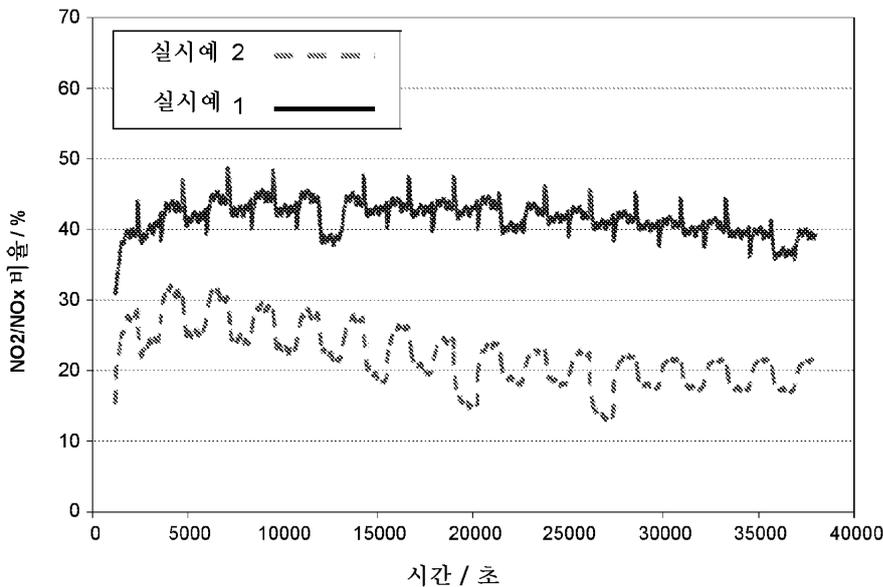
매를 포함하는 관통형 기재 모노리스의 유출구 표면은, SCR 촉매를 거쳐 슬립한 NH₃을 N₂로 산화시키기 위한 촉매, 예컨대 CuCHA 촉매 아래의 층 내에 배치된 3 g/ft³ Pt/알루미나 촉매를 포함할 수 있다. SCR 관통형 기재 모노리스의 하류 단부로부터 배출된 배기 가스는 말단 파이프 (5)에서 대기로 배출된다.

- [0086] <실시예>
- [0087] 실시예 1
- [0088] 300개의 셀/제곱 인치 (cpsi), 58%의 기공률 및 22 μm의 기공 크기를 갖는 직경 5.66 인치 (14.38 cm) x 길이 8 인치 (20.32 cm)의 탄화규소 벽 유동형 기재를 코팅함으로써, 본 발명에 따른 촉매 매연 필터를 제조하였다. 확립된 CSF 코팅 기술을 사용하여, 코팅의 80%를 유출 채널의 유출 단부로부터 기재의 축방향 길이의 80%에 걸쳐 적용하고, 코팅의 20%를 유입 채널의 유입 단부로부터 기재의 축방향 길이의 20%에 걸쳐 적용하였다. 코팅 슬러리는 알루미나 캐리어 상에 지지된 10:1의 중량비의 백금 및 팔라듐으로 구성되었다. 이어서 필터를 공기 중에서 750℃에서 5시간 동안 오븐-노화시켰다.
- [0089] 백금/팔라듐은 10 g/ft³의 농도로 존재하고, 벽-상 코팅 조성물은 유입구 및 유출구 둘 다에 대해 0.55 g/in³의 워시코트 로딩을 갖고, 10 μm 이하의 D50을 갖는다.
- [0090] 실시예 2
- [0091] 코팅의 80%를 유입 채널의 유입 단부로부터 그의 기재의 축방향 길이의 80%에 걸쳐 적용하고, 코팅의 20%를 유출 채널의 유출 단부로부터 기재의 축방향 길이의 20%에 걸쳐 적용했다는 것을 제외하고는, 실시예 1에서 사용된 바와 동일한 탄화규소 벽 유동형 기재를 실시예 1에서 기술된 바와 동일한 코팅으로 코팅함으로써 비교용 촉매 매연 필터를 제조하였다.
- [0092] 실시예 3
- [0093] 실시예 1의 촉매 매연 필터 및 실시예 2의 촉매 매연 필터 둘 다를, 약 310 내지 315℃의 최대 촉매 매연 필터 유입구 온도를 사용하는, 10시간의 기간에 걸쳐 반복되는 일시적 사이클로 구동한 50 ppm의 황 함량을 갖는 디젤 연료를 사용하는 2.0 리터 터보 과급 디젤 벤치 엔진으로부터의 배기가스 배출물에 노출시켰다.
- [0094] 도 1은 실시예 1 및 실시예 2의 촉매 매연 필터로부터 배출된 NO_x 중 NO₂의 백분율을 보여준다. 실시예 1에 대해 도시된 결과를 보아, 코팅 조성물이 대부분 유출구 벽 상에 존재하는 경우에는 촉매 매연 필터를 빠져나온 NO_x 중 NO₂의 백분율이 더 높다는 것은 분명하다. 더욱이, 촉매 매연 필터를 빠져나온 NO₂의 백분율은 코팅 조성물이 대부분 유입구 벽 상에 존재하는 경우에서보다 훨씬 더 안정하다.
- [0095] 도 1은, 본 발명의 촉매 매연 필터를 빠져나온 디젤 배기 가스가 예를 들어 하류 SCR 촉매에 의한 NO_x 배출물의 효과적인 처리에 바람직한 전체 NO_x 중 NO₂/NO의 조성을 갖는다는 것을 분명히 보여준다.
- [0096] 실시예 4
- [0097] 300 cpsi, 42%의 기공률 및 14 μm의 기공 크기를 갖는 부피 3.0 리터의 탄화규소 벽 유동형 기재를, 알루미나 코팅 조성물 상에 지지된 10:1의 중량비의 백금/팔라듐으로 코팅함으로써, 본 발명에 따른 촉매 매연 필터를 제조하였다. 이어서 필터를 공기 중에서 750℃에서 10시간 동안 오븐-노화시켰다.
- [0098] 백금/팔라듐은 유입 단부로부터 유입 채널 벽의 축방향 길이의 30%에 걸쳐 50 g/ft³의 농도, 0.35 g/in³의 워시코트 로딩 및 7 내지 8 μm의 D50으로 존재한다. 유출 채널 벽은, 유출 단부로부터 그의 축방향 길이의 70%를 따라, 0.20 g/in³의 워시코트 로딩 및 7 내지 8 μm의 D50으로, 50 g/ft³의 농도의 백금/팔라듐 코팅 조성물로 코팅된다.
- [0099] 실시예 5
- [0100] 직경 4.66 인치 (11.84 cm) x 길이 5.7 인치 (14.48 cm)의 세라믹 관통형 기재를, 알루미나 코팅 조성물 상에 지지된 2:1의 중량비의 백금/팔라듐으로 코팅함으로써, 디젤 산화 촉매를 제조하였다. 이어서 디젤 산화 촉매를 공기 중에서 750℃에서 25시간 동안 오븐-노화시켰다.
- [0101] 백금/팔라듐은 60 g/ft³의 농도 및 3.1 g/in³의 워시코트 로딩으로 존재한다.

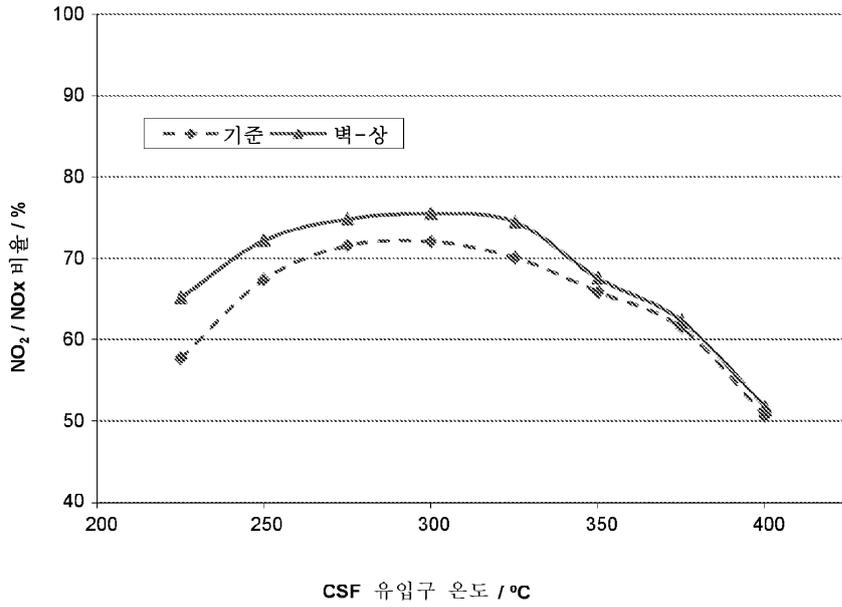
- [0102] 실시예 6
- [0103] 실시예 1에 따른 탄화규소 벽 유동형 기재를, 알루미늄 코팅 조성물 상에 지지된 10:1의 중량비의 백금/팔라듐으로 코팅함으로써, 비교용 촉매 매연 필터를 제조하였다. 유입 채널을 기재의 유입 단부로부터 기재의 축방향 길이의 80%에 걸쳐 코팅 조성물의 80%로 코팅하였고, 유출 단부로부터 기재의 축방향 길이의 20%에 걸쳐 코팅 조성물의 20%를 코팅하였다. 이어서 필터를 750℃에서 10시간 동안 오븐-노화시켰다.
- [0104] 백금/팔라듐은, 유입구 코팅 조성물 및 유출구 코팅 조성물 둘 다에 대해, 50 g/ft³의 농도, 0.35 g/in³의 워시 코트 로딩, 약 2.5 μm의 D50으로 존재하였다. 2.5 μm의 D50은 벽-내 코팅의 지표이다.
- [0105] 실시예 7
- [0106] 실시예 4의 촉매 매연 필터 및 실시예 6의 촉매 매연 필터 둘 다를 2.4 리터 터보 과급 디젤 벤치 엔진 시험으로부터의 배기가스 배출물에 노출시켰다. 둘 다의 경우에, 실시예 5의 DOC를 촉매 매연 필터의 상류에 배치하였다. 엔진을 225℃로부터 25℃의 간격으로 400℃까지의 순차적 온도 상승을 얻고 온도를 각각의 온도 상승 후에 각각의 단계에서 10분 동안 유지하도록 하는 방식으로 구동시켰다. 배출 측정값을 각각의 온도에서 CSF의 하류에서 기록하였고 그 결과가 도 2에 도시되어 있다.
- [0107] 도 2는 실시예 4의 본 발명에 따른 촉매 매연 필터를 포함하는 배기 시스템에 비해, 실시예 6의 비교용 촉매 매연 필터를 포함하는 배기 시스템 (도면에서 "기준"으로 표시되어 있음)은 약 350℃ 이하에서 더 낮은 NO₂/NO_x 비율 %를 갖는다는 것을 보여준다. 약 350℃ 및 그 초과에서는, 관련 기술분야에 널리 공지되어 있는 바와 같이, NO의 NO₂로의 산화는 열역학적으로 제한된다. 이에 따라, 증가된 NO₂/NO_x 비율 %를 필요로 하는 응용에서는, 실시예 6의 매연 필터를 포함하는 배기 시스템이 바람직하다.
- [0108] 의심의 여지를 피하기 위해, 본원에서 인용된 임의의 및 모든 종래 기술 문헌의 전체 내용은 본원에 참조로 포함된다.

도면

도면1



도면2



도면3

