

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국



(43) 국제공개일  
2010년 6월 17일 (17.06.2010)

PCT

(10) 국제공개번호  
WO 2010/068059 A2

- (51) 국제특허분류:  
B01J 21/06 (2006.01) B01D 53/94 (2006.01)  
B01J 23/652 (2006.01) B01D 53/56 (2006.01)  
B01J 23/89 (2006.01) F01N 3/20 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2009/007422
- (22) 국제출원일: 2009년 12월 11일 (11.12.2009)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2008-0126650 2008년 12월 12일 (12.12.2008) KR  
10-2009-0038462 2009년 4월 30일 (30.04.2009) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 한국에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) [KR/KR]; 대전 유성구 장동 71-2, 305-343 Daejeon (KR).
- (72) 발명자; 결
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 박종수 (PARK, Jong-Soo) [KR/KR]; 대전 서구 만년동 강변@ 110/1505, 302-150 Daejeon (KR). 황경란 (HWANG, Kyung-Ran) [KR/KR]; 대전 서구 월평 2동 백합@ 106/1501, 302-282 Daejeon (KR). 이영재 (LEE, Young-Jae) [KR/KR]; 대전 동구 용전동 한숲@ 103/1703, 300-200 Daejeon (KR). 정순환 (JEONG, Soon-Kwan) [KR/KR]; 대전 서구 둔산 2동 꿈나무@ 203/306, 302-122 Daejeon

(KR). 김동국 (KIM, Dong-Kook) [KR/KR]; 대전 유성구 어은동 한빛@ 132/606, 305-333 Daejeon (KR). 조성호 (CHO, Sung-Ho) [KR/KR]; 대전 유성구 송강동 그린@ 309/1304, 305-503 Daejeon (KR). 이춘부 (LEE, Chun-Boo) [KR/KR]; 대전 유성구 장동 71-2 한국에너지기술연구원 기숙사 110호, 305-343 Daejeon (KR). 유경선 (YOO, Kyung-Sun) [KR/KR]; 서울 강남구 대치 1동 선경 3차@ 301/805, 135-281 Seoul (KR). 최승훈 (CHOI, Seung-Hoon) [KR/KR]; 대전 유성구 신성동 럭키하나@ 105/407, 305-345 Daejeon (KR).

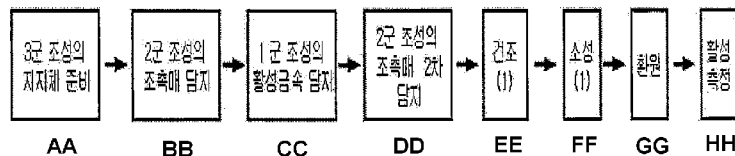
- (74) 대리인: 황이남 (HWANG, E-Nam); 서울 서초구 양재동 20-17 산기협빌딩 6층, 137-888 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: DUAL FUNCTIONAL CATALYSTS FOR DECOMPOSITION AND OXIDATION OF NITROGEN MONOXIDE, MIXED CATALYSTS FOR EXHAUST-GAS REDUCING DEVICE INCLUDING THE SAME, AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 발명의 명칭: 일산화질소 분해 및 산화를 위한 2원 기능 촉매, 이를 포함하는 배기가스 저감장치용 혼합촉매, 및 그의 제조방법

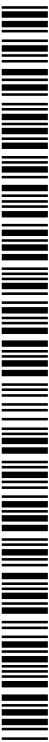
[Fig. 4]



AA ... Preparation of group 3 support  
 BB ... Loading of group 2 co-catalyst  
 CC ... Loading of group 1 active metal  
 DD ... Secondary loading of group 2 co-catalyst  
 EE ... Drying  
 FF ... Calcination  
 GG ... Reduction  
 HH ... Activity measurement

(57) Abstract: The present invention relates to: catalysts for simultaneous removal of nitrogen oxide and particulate material which have dual functions of decomposition and oxidation of nitrogen monoxide capable of preparation of nitrogen dioxide; mixed catalysts for a device for reducing exhaust-gas from diesel vehicles which include catalysts for simultaneous removal of nitrogen oxide and particulate material; and the preparation method thereof. The catalysts and mixed catalysts according to the invention are applicable to the device for reducing pollutants contained in the exhaust-gas from diesel vehicles and an exhaust-gas purifying system including the same.

(57) 요약서: 본 발명은 일산화질소 분해 및 일산화질소 산화반응을 통한 이산화질소 생성의 2원 기능을 지니며 질소 산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매, 상기 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매를 포함하는 디젤차량의 배기가스 저감장치용 혼합촉매, 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 의한 상기 촉매 및 혼합촉매는 디젤차량의 배기가스 오염물질 저감장치 및 상기 장치를 포함하는 배기가스 정화시스템에 이용될 수 있다.



WO 2010/068059 A2



유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**공개:**

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

## 명세서

### 발명의 명칭: 일산화질소 분해 및 산화를 위한 2원 기능 촉매, 이를 포함하는 배기가스 저감장치용 혼합촉매, 및 그의 제조방법

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 일산화질소 분해 및 일산화질소 산화반응을 통한 이산화질소 생성의 2원 기능을 지니며 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매, 상기 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매를 포함하는 디젤차량의 배기가스 저감장치용 혼합촉매 및 그의 제조방법에 관한 것이다.
- [2] 보다 상세하게는 금속의 산화물을 포함하는 지지체, 및 상기 지지체 위에 금속 또는 금속산화물의 조촉매가 담지되며, 상기 조촉매 상부에 금속 또는 금속산화물의 활성금속이 담지 되는 복합 활성금속을 포함하는 일산화질소 분해 및 이산화질소 생성의 2원 기능을 지닌 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매, 상기 촉매와 베타-제올라이트, 무기바인더 및 분산제를 포함하는 디젤 차량의 배기가스 저감장치용 혼합촉매, 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [3] 최근 산업 전반에 대한 이산화탄소(CO<sub>2</sub>) 배출량 규제 강화로 고 연비 차량에 대한 수요가 증가되고 있는 추세이며, 이러한 이유로 디젤엔진이나 종래의 가솔린 엔진에 비해 에너지 효율이 우수한 GDI(gas direct injection) 방식의 엔진을 탑재한 차량에 대한 수요가 증가되고 있는 추세이다. 상기 디젤엔진과 GDI 엔진의 경우, 엔진실 내에서 연료 연소 시, 연료를 이룬 공연비에 비해 과량의 산소를 이용하여 연소시키기 때문에 연료의 연소 효율이 높아 연비가 우수한 반면, 입자상 물질(particulate material, 이하 PM으로 표기) 및 질소산화물(여기서 질소산화물이라 함은 NO와 NO<sub>2</sub>를 모두 지칭하는 것으로써 이하에서는 NO<sub>x</sub>로 표기함)의 농도가 높다. 이러한 질소산화물 및 입자상 물질 등의 오염물질들은 대기질 오염이나 인체에 미치는 영향이 크므로, 세계적으로 질소산화물 및 입자상 물질에 대한 배출 규제가 강화되고 있는 실정이다.
- [4] 특히, 저층대기의 오존농도 증가 및 오존층 파괴, 산성비의 주원인인 NO<sub>x</sub>를 제거하기 위해 많은 노력이 이루어지고 있으며, 자동차 배기가스를 대상으로 한 시스템으로 NO<sub>x</sub> 흡착 트랩(Lean NO<sub>x</sub> Trap, LNT) 및 선택적 촉매 환원법(Selective Catalytic Reduction, SCR)이 NO<sub>x</sub>의 높은 분해효율을 나타내는 것으로 알려져 있다. 이중 선택적 촉매 환원법은 탄화수소(HC) 또는 암모니아(NH<sub>3</sub>) 또는 우레아(urea)와 같은 환원제를 사용하여 촉매상에서 NO<sub>x</sub>를 질소로 환원하는 반응으로써(반응식 (1) 참조), 이를 이용한 배기가스 후처리 시스템의 모식도는 도 1에서 보는 바와 같다.
- [5]  $\text{NO}_x + \text{HC}(\text{또는 Urea}) \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \dots \dots \text{반응식(1)}$
- [6] 도 1에서 보인 바와 같이, 엔진(100)으로부터 배출된 배기가스에 포함되어 있는

미연소 탄화수소 및 일산화탄소는 디젤산화촉매(600)상에서 산화되어 무해화되고, 입자상 물질(PM)은 디젤 입자 필터(300)에 포집되며, 배기가스에 포함되어 있는 질소산화물은 필터 후단에서 공급된 환원제와 선택적 환원촉매(500)상에서 환원반응과정을 거쳐 질소(N<sub>2</sub>)로 환원된다.

- [7] 이때 우레아를 이용한 SCR 촉매로 제올라이트 지지체에 귀금속 또는/동시에 전이금속으로 구성된 활성금속을 담지 또는 이온교환 하여 사용되기도 한다(JP2008-212799, WO2004/045766). 또는 촉매의 지지체로서 티탄과 텅스텐 복합산화물을 사용하고 활성금속으로 세륨, 란타넘, 프라세오디움, 니오디움, 니켈 및 주석으로부터 선택된 성분의 사용을 개시하고 있다(USP 5,658,546). 또한, 탄화수소를 이용한 NO<sub>x</sub> 환원반응(HC-SCR)에 대하여 Zr-Ti 복합 산화물에 텅스텐을 담지하고, 이의 외표면에 Pt를 담지할 때 우수한 성능을 얻을 수 있음을 개시하고 있다(일본 공개특허 2004-105964).
- [8] 그러나, 상기도 1과 같이, 환원제를 이용한 NO<sub>x</sub> 제거 시스템은 환원제를 공급하기 위한 장치와 별도의 NO<sub>x</sub> 제거를 위한 환원촉매(SCR)(500)를 설치해야 하므로, 이에 따른 초기 투자비와 환원제 공급으로 유지비가 증가되는 문제가 있다.
- [9] 이와 달리, NO<sub>x</sub> 직접 분해 촉매를 사용할 경우, 상기 환원제를 이용한 SCR 시스템에서 수반되는 문제, 즉 환원제 저장/공급을 위한 부가적 시스템 설치, SCR 촉매, 시스템 구동을 위한 제어 로직 및 이에 따른 초기 투자비 및 차량 운행비용 상승 등의 문제를 극복할 수 있다.
- [10] NO<sub>x</sub> 직접분해 촉매는 NO<sub>x</sub>를 여타의 환원제가 공급되지 않은 상태에서 질소와 산소로 분해하는 반응으로써 산업적 적용을 위해 많은 연구가 진행되고 있으며, 현재까지 연구결과로 볼 때, 전이금속이 담지된 제올라이트나 페롭스카이트계 촉매가 NO<sub>x</sub> 직접 분해반응에 활성이 있음이 보고된 바 있다.
- [11] 그러나, 이러한 촉매는 작동온도가 500°C 이상의 고온으로 이에 비해 온도 분포가 매우 낮은 배기가스 정화용 촉매시스템으로 사용하기에는 그 활성이 매우 미흡할 뿐만 아니라 내구성이 미비하다. 이 뿐만 아니라, 차량 배기가스에 포함되어 있는 다량의 산소, 수분 및 황에 의해서도 촉매의 활성이 큰 폭으로 감소함으로 이에 대한 보강이 필요하다.
- [12] 본 발명에 의한 이원기능 촉매는 차량용 배기가스 온도분포인 250~500°C에서 질소산화물(NO<sub>x</sub>)의 분해 효율성이 우수할 뿐만 아니라, 반응시간에 따른 활성 감소현상이 없으며, 차량용 배기가스내에 존재하는 산소, 수분 및 황에 대한 내구성도 우수하다. 뿐만 아니라, 본 발명에 의한 이원기능 촉매는 질소산화물 특히 일산화질소(NO)를 분해시킴과 동시에 부산물으로써 일부의 NO가 NO<sub>2</sub>로 산화되는데, 이 NO<sub>2</sub>를 후단의 디젤 필터에 공급하여 적용할 경우, 필터에 포집되어 있는 입자상 물질(PM)의 산화에 핵심적인 역할을 한다.
- [13] 자동차 배기가스에 포함되어 있는 입자상 물질(PM)을 제거하기 위해, 현재 관련업계에서 가장 많이 채택되고 있는 방법으로 배기가스를 실리콘

카바이드(SiC), 근청석(cordierite), 금속(metal)의 군으로부터 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 필터 시스템을 통과시켜 필터에 PM을 포집한 후 제거하는 방법으로, 필터에 PM의 축적량이 증가될수록 엔진 과부하 현상 등의 문제를 야기할 수 있으므로, 이를 열에너지 및 산화제를 사용하여 산화/제거한다. 이때 필터에 포집된 PM을 제거하는 공정을 재생이라 한다.

- [14] 일반적으로 필터에 포집된 PM을 산화시키기 위한 산화제로 산소를 이용할 경우 필터의 재생은 500°C 이상의 온도에서 진행되며, 실제 차량의 주행조건에서는 이러한 고온의 배기가스가 형성될 확률이 매우 미미하므로 산소보다 산화력이 우수한 산화제를 사용하여 보다 저온에서 PM을 산화시키는 자연 재생시스템, 외부에 장착되어 있는 열에너지 공급 장치를 이용하여 강제적으로 배기가스의 온도를 증가시켜 PM을 산화시키는 강제 재생시스템의 적용이 필요하다.
- [15] 여기서 후자인 강제 재생시스템의 경우에는 배기가스 온도를 재생온도인 500°C 이상까지 상승시키는데 필요한 다량의 에너지 소모, 즉 연료소모가 수반되고, 또한 잦은 재생이나 PM에 의한 배압 증가로 인해 연비 악화의 문제점이 있다. 따라서 산소(O<sub>2</sub>) 보다 우수한 산화제를 적용하여 보다 낮은 온도에서 PM을 산화시키는 시스템 구성이 운전비용 측면에서 가장 합리적이다.
- [16] 앞서 언급한 바와 같이, 필터에 포집되어 있는 PM이 산소(O<sub>2</sub>)에 의해 산화될 경우, 산화 개시 온도는 약 300°C이며, 배기가스 내 존재하는 산소농도, 수분, 황 및 탄화수소(HC)의 영향으로 400°C 이상에서만 급격한 산화가 진행되는 반면, NO<sub>2</sub>를 산화제로 사용할 경우에는 PM 산화개시온도가 약 100°C로, NO<sub>2</sub>를 PM 산화에 적용함으로써 필터의 재생온도를 매우 낮출 수 있다. NO<sub>2</sub>를 산화제로 이용하여 PM을 산화, 제거하는 필터 재생 시스템의 모식도를 도 2에 간략히 나타내었다.
- [17] 이러한 공정은 엔진(100)에서 발생한 배기가스 내 NO<sub>x</sub> 성분 중 90% 이상을 차지하는 NO를 귀금속 촉매(600)상에서 NO<sub>2</sub>로 전환(하기 반응식(2) 참조)시킨 후, 생성된 NO<sub>2</sub>에 의해 PM이 필터(300)에서 산화(하기 반응식(3) 참조)되도록 유도하는 방법이다.
- [18] 앞서 언급한 바와 같이, 상기 도 2의 자연 재생 배기가스 처리 시스템은 구조가 간단하고, 별도의 에너지원 공급이 불필요하여 열효율이 우수하나, 이러한 개념으로 적용되고 있는 차량의 경우에는, 현재까지 개발된 촉매 시스템의 NO 이용률이 비교적 낮아 배기가스 내 NO<sub>x</sub>/PM 농도비가 20 이상이고, 배기가스 온도가 250°C 이상의 구간이 전체 운행구간의 50% 이상인 차량에만 적용해야 한다.
- [19]  $\text{NO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$ .....반응식(2)
- [20]  $\text{NO}_2 + \text{C}(\text{입자상 물질}) \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO} + \text{CO}(\text{또는 CO}_2)$ .....반응식(3)
- [21] 한편, 도 2의 자연 재생 배기가스 처리 시스템을 적용하기 힘든 차량, 즉 도심지 저속운전 차량 등의 경우에는 도 3의 강제 재생 배기가스 후처리장치의 적용이

반드시 필요하다.

- [22] 이러한 강제 재생 배기가스 후처리 시스템의 가장 큰 특징은 PM 산화를 위해 엔진(100)에서 발생한 배기가스를 열에너지 공급용 가열수단(400)을 이용하여 재생온도인 500°C 이상으로 가열하는 방법으로써, 이는 도 2의 자연 재생 배기가스 처리장치에 비하여 열에너지 공급용 가열수단(400) 구동에 따른 유지비가 상승하는 문제점이 있다. 특히, 재생 주기가 짧은 경우에는 배기가스 가열을 위한 유지비가 매우 상승됨으로, 강제 재생 배기가스 시스템에도 재생주기를 감소시킬 수 있는 자연재생 촉매 시스템을 적용함으로써 재생주기를 늘려 연료소비율을 감소시켜야만 한다.
- [23] 또한, 최근 디젤 차량의 배기가스 배출기준 강화에 대응하기 위하여 후처리 기술로 매연 여과필터에 관한 연구가 활발하고, 상기 매연 여과필터가 입자상 물질의 제거효율을 높일 수 있는 디젤 차량의 배출가스 저감장치용 혼합촉매에 관한 연구도 활발히 진행되고 있는 실정이다.

### 발명의 상세한 설명

- [24] 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 종래의 배기가스 후처리용 촉매의 단점을 보완한 산소농도가 높은(>4% O<sub>2</sub>) 배기가스 조건에서 환원제를 공급하지 않고 일산화질소(NO) 분해 및 일산화질소(NO) 산화반응을 통한 이산화질소(NO<sub>2</sub>) 생성 등의 2원 기능을 통해 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거하기 위한 촉매를 제공하는 것이다.
- [25] 본 발명의 다른 목적은 종래의 배기가스 후처리용 촉매의 단점을 보완한 산소농도가 높은(>4% O<sub>2</sub>) 배기가스 조건에서 환원제를 공급하지 않고 일산화질소(NO) 분해 및 일산화질소(NO) 산화반응을 통한 이산화질소(NO<sub>2</sub>) 생성 등의 2원 기능을 통해 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거하기 위한 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [26] 본 발명의 또 다른 목적은 디젤 차량의 배출가스 저감장치에 코팅되어 인체에 유해한 미연소탄화수소, 일산화탄소, 질소산화물 및 PM(배기가스 중의 입자상 물질)의 산화효율성 및 30nm이하의 나노탄소입자의 포집효율성을 증진시킬 수 있는 디젤 차량의 배출가스 저감장치용 혼합촉매를 제공하는 것이다.
- [27] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 디젤 차량의 배출가스 저감장치용 혼합촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [28] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 일산화질소 분해 및 일산화질소 산화반응을 통한 이산화질소 생성의 2원 기능을 지닌 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매 또는 디젤 차량의 배출가스 저감장치용 혼합촉매를 포함함으로써, 질소산화물 저감능력이 향상된 배기가스 오염물질 저감장치 및 상기 저감장치를 포함하는 배기가스 정화시스템을 제공하는 것이다.
- [29] 본 발명은 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 실리콘(Si), 알루미늄(Al) 및 세륨(Ce)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느

하나 이상의 원소의 산화물을 포함하는 지지체; 및 상기 지지체 위에 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 코발트(Co), 망간(Mn), 구리(Cu) 및 철(Fe)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 금속 또는 금속산화물의 조촉매가 담지되며, 상기 조촉매 상부에 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 루테튬(Ru) 및 은(Ag)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 금속 또는 금속산화물의 활성금속이 담지되는 복합 활성금속; 을 포함하는 일산화질소 분해 및 일산화질소 산화반응을 통한 이산화질소 생성의 2원 기능을 지닌 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매를 제공한다.

- [30] 본 발명에서 상기 조촉매는 상기 지지체 중량대비 0.1~30 중량%로 담지되고, 상기 활성금속이 상기 지지체 중량대비 0.1~10 중량%로 담지 될 수 있다.
- [31] 본 발명에서 상기 활성금속의 외표면에 상기 조촉매가 담지될 수 있는데, 상기 활성금속의 외표면에 상기 조촉매가 지지체 중량대비 0.1~10 중량%로 담지되는 것이 바람직하다.
- [32] 본 발명에서 상기 지지체의 평균입경은 상기 복합 활성금속의 평균입경보다 큰 것이 바람직한데, 평균입경이 서로 다르기 때문에 본원발명의 혼합촉매가 디젤 차량의 배출가스 저감장치에 코팅되면 상기 혼합촉매와 배출가스 간의 접촉면적을 향상시킬 수 있다.
- [33] 그 결과, 상기 혼합촉매로 코팅된 디젤 차량의 배출가스 저감장치는 인체에 유해한 PM(Particulate Matter, 배기가스 중의 입자상 물질)의 산화효율성 및 30nm이하의 나노탄소입자의 포집효율성을 증진시킬 수 있게 된다.
- [34] 본 발명에서 상기 지지체의 평균입경은 0.01 ~ 20 $\mu$ m, 바람직하게는, 0.03 ~ 10 $\mu$ m 일 수 있다.
- [35] 상기 복합 활성금속의 평균입경은 1 ~ 100nm, 바람직하게는, 3 ~ 20nm 일 수 있다.
- [36] 본 발명은 또한, (a) 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 실리콘(Si), 알루미늄(Al), 세륨(Ce)의 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 원소의 산화물을 포함하는 지지체 위에 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 코발트(Co), 망간(Mn), 구리(Cu) 및 철(Fe)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 금속 또는 금속산화물의 조촉매를 담지하는 단계; (b) 상기 조촉매 상부에 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 루테튬(Ru) 및 은(Ag)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 금속 또는 금속산화물의 활성금속을 담지하는 단계; 및 (c) 상기 조촉매 및 활성금속을 담지한 후, 건조, 소성 및 환원하는 단계; 를 포함하는 일산화질소 분해 및 일산화질소 산화반응을 통한 이산화질소 생성의 2원 기능을 지닌 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [37] 본 발명에서 상기 (a) 단계의 조촉매가 상기 지지체 중량대비 0.1~30 중량%로 담지되고, 상기 (b) 단계의 활성금속이 상기 지지체 중량대비 0.1~10 중량%로 담지될 수 있다.
- [38] 또한, 상기 (c) 단계에서 상기 조촉매 및 활성금속을 동시에 또는 순차적으로

담지할 수도 있다.

- [39] 본 발명에서 상기 (c) 단계는 상기 조촉매 및 활성금속을 동시에 또는 순차적으로 담지한 후, 소성하여 제조된 입자상 촉매 상에 상기 활성금속의 외표면에 상기 조촉매를 담지하는 단계; 및 상기 활성금속의 외표면에 조촉매를 담지한 후 건조, 소성 및 환원 공정을 순차적으로 실시하는 단계를 포함할 수 있는데, 상기 활성금속의 외표면에 상기 조촉매를 지지체 중량대비 0.1~10 중량%로 담지하는 것이 바람직하다.
- [40] 상기에서 건조는 100~110°C에서 10~15시간, 바람직하게는 105°C에서 12시간 동안 실시할 수 있다.
- [41] 상기에서 소성은 공기분위기하에서 500~600°C에서 3~7시간, 바람직하게는 공기분위기에서 550°C에서 5시간 동안 실시할 수 있다.
- [42] 상기에서 환원은 수소분위기 하에서 200~400°C에서 0.5~5시간, 바람직하게는 수소분위기에서 300°C에서 1시간 동안 실시할 수 있다.
- [43] 상기에서 언급한 방법에 의해 파우더(powder) 형태의 일산화질소 분해 및 일산화질소 산화반응을 통한 이산화질소 생성의 2원 기능을 지닌 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매를 제조할 수 있다.
- [44] 한편, 본 발명의 파우더 형태의 일산화질소 분해 및 일산화질소 산화반응을 통한 이산화질소 생성의 2원 기능을 지닌 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매는 촉매의 사용량 감소, 기계적 안정성 확보 및 내구성 향상을 위하여 구조체에 코팅하여 사용할 수 있다. 여기서 구조체라 함은 기계적 안정성, 열적 내구성 및 넓은 비표면적을 제공하기 위해 사용되는 있는 것을 말하며, 예를 들어 금속 및 무기물로 구성된 모노리스 또는 폼(foam) 형 구조체를 의미하며, 이는 어떠한 구조체를 사용하여도 본 발명의 촉매를 코팅 시, 촉매 효과에 의한 성능을 확보할 수 있으므로 구조체의 성상이나 구조가 본 발명의 범주를 제한하는 것은 아니다.
- [45] 상기의 구조체에 촉매를 코팅하는 방법에는 다양한 방법이 있다.
- [46] 일 예로, 상기에서 언급한 방법에 의해 제조된 2원 기능 촉매를 습식 밀링에 의한 촉매 슬러리를 제조하고, 제조된 촉매 슬러리를 모노리스(monolith), 하니컴(honeycom) 또는 DPF(Diesel Particulate Filter trap)에 코팅한 후, 상기 파우더 형태의 촉매 제조시 사용한 조건과 같은 건조, 소성, 환원의 공정을 거쳐 상기 촉매가 모노리스, 하니컴 또는 DPF에 코팅된 코팅촉매를 얻고, 이를 캐닝(canning)하여 차량 등에 이용하여 차량에서 발생하는 질소산화물과 입자상 물질을 동시 제거할 수 있다 (도 5 참조). 상기의 촉매 코팅 방법은 본 발명의 2원 기능 촉매를 구조체에 코팅하기 위한 방법의 일 예로써, 코팅을 위한 방법이나 절차가 본 발명의 범주를 제한하는 것은 아니다.
- [47] 본 발명은 또한, 상기 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매를 포함하는 디젤 차량의 배기가스 저감장치용 혼합촉매를 제공한다.
- [48] 본 발명의 상기 배기가스 저감장치용 혼합촉매는 베타-제올라이트,

무기바인더 및 분산제를 포함하는 것이 바람직하다.

- [49] 본 발명에서 상기 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매를 전체 혼합촉매 중량대비 5~95 중량% 함유할 수 있다. 바람직하게는 30~60 중량% 함유할 수 있다. 더욱 바람직하게는 40~50 중량% 함유할 수 있다.
- [50] 본 발명에서 상기 무기바인더는 알루미늄, 티타니아 및 실리콘으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나로서, 상기 혼합촉매 전체 중량대비 0.5~5 중량%를 함유할 수 있다.
- [51] 본 발명에서 상기 분산제는 물 또는 알코올인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [52] 본 발명은 또한, (a) 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 실리콘(Si), 알루미늄(Al), 세륨(Ce)의 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 원소의 산화물을 포함하는 지지체 위에 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 코발트(Co), 망간(Mn), 구리(Cu) 및 철(Fe)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 금속 또는 금속산화물의 조촉매를 담지하는 단계; (b) 상기 조촉매 상부에 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 루테튬(Ru) 및 은(Ag)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 금속 또는 금속산화물의 활성금속을 담지하는 단계; (c) 상기 조촉매 및 활성금속을 담지한 후, 건조, 소성 및 환원하여 촉매 분말을 얻는 단계; 및 (d) 상기 촉매 분말을 베타-제올라이트, 무기바인더 및 분산제와 혼합하여 혼합촉매를 얻는 단계; 를 포함하는 디젤 차량의 배기가스 저감장치용 혼합촉매의 제조방법을 제공한다.
- [53] 본 발명에서 상기 (a)내지 (c) 단계에 대해서는 상기한 바와 같다.
- [54] 상기 (d) 단계에서, 상기 촉매 분말을 전체 혼합촉매 중량대비 40~60 중량% 혼합하고, 상기 무기바인더는 알루미늄, 티타니아 및 실리콘으로 구성된 그룹에서 선택된 어느 하나이며, 상기 분산제는 물 또는 알코올인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [55] 본 발명은 또한, 상기 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매 또는 상기 배기가스 저감장치용 혼합촉매를 포함하는 배기가스 오염물질 저감장치를 제공한다.
- [56] 본 발명에서 상기 배기가스 오염물질 저감장치는, 상기 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매 또는 배기가스 저감장치용 혼합촉매가 하니컴에 코팅된 촉매코팅 하니컴; 및 필터가 연결되어 구비되는 배기가스 오염물질 저감장치일 수 있다.
- [57] 본 발명에서 상기 배기가스 오염물질 저감장치는, 상기 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매 또는 배기가스 저감장치용 혼합촉매가 하니컴에 코팅된 촉매코팅 하니컴; 입자상 물질 포집용 필터; 및 상기 촉매코팅 하니컴이 연결되어 구비되는 배기가스 오염물질 저감장치일 수 있다.
- [58] 본 발명에서 상기 배기가스 오염물질 저감장치는, 상기 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매 또는 배기가스 저감장치용 혼합촉매가 하니컴에 코팅된

촉매코팅 하니컴; 상기 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매 또는 배기가스 저감장치용 혼합촉매가 DPF(Diesel Particulate Filter trap) 내부에 코팅된 촉매 코팅 DPF; 및 상기 촉매코팅 하니컴이 연결되어 구비되는 배기가스 오염물질 저감장치일 수 있다.

- [59] 본 발명은 또한, 상기 배기가스 오염물질 저감장치를 포함하는 배기가스 정화시스템을 제공한다.
- [60] 본 발명에서 상기 배기가스 정화시스템은 환원제 공급장치를 추가적으로 구비할 수 있다.
- [61] 본 발명의 배기가스 정화시스템의 일 예를 간략히 도 6에 나타내었다. 질소산화물의 환원력과 동시에 NO<sub>2</sub>를 다량 생성하는 촉매제는 도 5의 순서로 제조된 하니컴 또는 모노리스 형태의 지지체에 코팅된다. 여기서, 하니컴 또는 모노리스는 세라믹 또는 금속으로 구성될 수 있다.
- [62] 이러한 시스템 구성은, 엔진(100)에서 배출된 배기가스가 하니컴 코팅 촉매(200) 표면에서 반응식(4)와 같이 NO의 분해반응과 동시에 NO<sub>2</sub>를 생성하고, 생성된 NO<sub>2</sub>는 필터(300)에 포집된 PM을 산화하면서 N<sub>2</sub> 또는 NO로 환원된다. 이러한 과정에 의해 배기가스에 함유된 질소산화물은 촉매에 의해 NO의 분해반응과 동시에 NO<sub>2</sub>를 생성함과 동시에 질소산화물을 저감시키고, 생성된 NO<sub>2</sub>가 PM 제거를 위한 산화제로 사용되어 필터에 포집된 PM을 연속적으로 제거할 수 있다. 이때 필터(300)는 세라믹 또는 금속제로 구성된 어떠한 형태도 사용될 수 있다.
- [63] 본 발명에 따른 배기가스 정화시스템의 구성은 도 7과 같은 구성 또한 가능하다.
- [64] 도 5의 구성은 NO<sub>x</sub>/PM의 비가 20 이상으로 매우 높은 엔진 배기가스에 적용이 가능하나, NO<sub>x</sub>/PM의 비율이 낮을 경우, 하니컴 코팅 촉매(200)에 의해서 질소산화물의 분해가 진행되고 NO<sub>2</sub> 선택도는 통상 40% 이하로서, PM 산화에 필요한 충분한 산화제(NO<sub>2</sub>)의 공급이 불가능하기 때문에, DPF(310)의 내부에 본 발명의 촉매를 코팅, 일 예로 본 발명의 촉매를 하니컴의 표면에 코팅시킨 촉매 코팅 하니컴을 이용한 NO의 활용(상기 반응식(1), 반응식(2)의 참조)을 향상함과 동시에 DPF가 고온에 노출될 때 촉매와 접촉된 PM을 직접 산화(반응식(4) 참조)함과 동시에 반응식(3)에 의하여 초기 형태로 환원된 NO를 다시 반응식(2)를 진행하여 NO<sub>2</sub>를 형성하는 역할을 한다. 따라서, NO의 이용효율을 향상하여 PM 제거량을 증진시킨다.

[65]

[66] C(입자상 물질) + O<sub>2</sub> → CO<sub>2</sub> (또는 CO).....반응식(4)

[67]

- [68] 본 발명에 따른 배기가스 정화시스템은 또 다른 구성으로도 도 8의 구성도 가능하다. 도 8의 구성을 따를 경우 도 7의 구성에 비해서 질소산화물의 분해율을 향상시킬 수 있다. 엔진(100)에서 배출된 배기가스에 포함된 전체

NO<sub>x</sub>의 부피 중 10~30%의 NO가 하니컴 코팅 촉매(200)에서 N<sub>2</sub>로 분해되고, 10~40%의 NO는 NO<sub>2</sub>로 산화된다. NO<sub>2</sub>는 DPF(310)에서 PM을 산화하면서 대부분 NO로 환원되기 때문에, DPF로부터 배출되는 배기가스 중에는 초기 NO<sub>x</sub>농도 대비 65~85%가 잔류한다.

- [69] 이를 후단 하니컴 코팅 촉매(210)를 통과함으로써 질소산화물의 10~30%를 추가적으로 저감하게 된다. 따라서 전체적인 NO<sub>x</sub> 분해율을 20~50%로 얻을 수 있고, 이는 NO<sub>x</sub>/PM비가 높은 차량에 적용 시, 효과적이다.

### 도면의 간단한 설명

- [70] 도 1은 PM 및 질소산화물 정화시스템의 간략 구성도이다.
- [71] 도 2는 자연재생형(CRT) 배기가스 정화시스템의 간략 구성도이다
- [72] 도 3은 강제재생형 배기가스 정화시스템의 간략 구성도이다.
- [73] 도 4는 본 발명에 따른 파우더 촉매 제조 순서도이다.
- [74] 도 5는 본 발명에 따른 차량테스트를 위한 배기가스 오염물질 저감장치 제작순서도이다.
- [75] 도 6은 본 발명에 따른 배기가스 정화시스템 구성예(1)이다.
- [76] 도 7은 본 발명에 따른 배기가스 정화시스템 구성예(2)이다.
- [77] 도 8은 본 발명에 따른 배기가스 정화시스템 구성예(3)이다.
- [78] 도 9 및 도 10은 각각 실시예 1-3, 비교예 1에 따른 실험결과로서, 도 9는 NO<sub>x</sub> 분해효율을 나타낸 것이고, 도 10은 NO<sub>2</sub> 생성효율을 나타낸 것이다.
- [79] 도 11은 실시예 4에 따른 촉매/필터 장착 사진이다.
- [80] 도 12는 실시예 1의 촉매를 부착한 차량 운행 자료(차량속도, 배기가스온도, DOC+DPF 차압)이다.
- [81] 도 13은 차량 운행에 따른 PM 축적량 변화이다.
- [82] 도 14는 본원발명의 디젤 차량의 배출가스 저감장치용 혼합촉매로 코팅된 DOC 지지체/세라믹 필터의 모식도를 나타낸 것이다.
- [83] 도 15는 실시예 5의 본원발명의 혼합촉매로 코팅된 DOC 지지체/세라믹 필터의 표면을 SEM 사진으로 나타낸 것이다.
- [84] 도 16은 실시예 5의 본원발명의 혼합촉매로 코팅된 DOC 지지체/세라믹 필터의 표면의 단면을 SEM 사진으로 나타낸 것이다.
- [85] 도 17은 실시예 6의 Pt-W/TiO<sub>2</sub>로 코팅된 DOC 지지체/세라믹 필터의 모식도를 나타낸 것이다.
- [86] 도 18은 실시예 6의 Pt-W/TiO<sub>2</sub>로 코팅된 DOC 지지체/세라믹 필터의 표면을 SEM 사진으로 나타낸 것이다.
- [87] 도 19는 실시예 6의 Pt-W/TiO<sub>2</sub>로 코팅된 DOC 지지체/세라믹 필터의 표면의 단면을 SEM 사진으로 나타낸 것이다.
- [88] <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>
- [89] 100 : 엔진 200 : 하니컴 코팅 촉매

- [90] 210 : 후단 하니컴 코팅 촉매 300 : 필터  
 [91] 310 : DPF 400 : 가열수단  
 [92] 500 : SCR 촉매 600 : 상용산화촉매 코팅 모노리스(DOC)

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [93] 이하 본 발명의 내용을 실시예 및 시험예를 통하여 구체적으로 설명한다. 그러나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로 본 발명의 권리범위가 이들에 의해 한정되는 것은 아니다.

### 발명의 실시를 위한 형태

- [94] <실시예 1>  
 [95] 본 발명에 따른 파우더 촉매는 다음과 같은 방법을 통하여 제조하였다.  
 [96] 이산화티탄(TiO<sub>2</sub>) 파우더에 활성금속과 조촉매 성분이 용해되어 있는 수용액을 incipient-wetness 방법으로 담지하였다. 이때 사용된 활성금속과 조촉매 성분으로 각각 백금(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·xH<sub>2</sub>O, Aldrich Co.)과 텅스텐을 사용하였으며, 담지된 백금과 텅스텐(Ammonium Tungstate, Aldrich Co.)의 함량은 각각 지지체 중량대비 2.0중량%와 5.0중량%가 되도록 각 성분의 전구체 물질을 증류수에 용해하여 사용하였다.  
 [97] 이후 백금과 텅스텐이 담지된 촉매성분은 105°C에서 12시간(hr) 동안 공기분위기에서 건조한 후에, 550°C의 공기분위기에서 소성하였으며, 이를 분쇄하여 NO<sub>x</sub> 분해에 대한 성능을 측정하였다. 촉매는 KOC-1으로 표기하였다.  
 [98] 상기에서 제조한 KOC-1 촉매는 NO<sub>x</sub> 분해 실험을 진행하기 전에 환원가스(10vol% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)를 이용하여 300°C에서 30분간 환원한 후 실험을 진행하였으며, NO<sub>x</sub> 분해반응은 린번 차량의 배기가스 조건과 유사하게, 산소 12.5%, 질소산화물(NO<sub>x</sub>) 300ppm, 수분 5%, 이산화탄소 5%, GHSV=50,000/hr 조건에서 NO<sub>x</sub> 분해효율 및 NO<sub>2</sub> 생성효율의 실험을 진행하고 이를 각각 도 9 및 도 10에 나타내었다. 도 9는 NO<sub>x</sub> 분해효율을, 도 10은 NO<sub>2</sub> 생성효율을 나타낸다.  
 [99] 실험결과 기존 디젤자동차 배기가스 정화용 산화촉매(DOC)로 널리 사용되는 Pt[5]/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(비교예 1)의 결과에 비해서 NO<sub>x</sub> 분해력 및 NO<sub>2</sub> 생성에 대한 선택도가 매우 향상(200~450°C범위)된 결과를 얻었다.  
 [100] 이 때 NO<sub>x</sub> 제거율은 하기의 수학적식(1), NO<sub>2</sub>의 선택도는 하기의 수학적식(2)로 정의하였다.  
 [101] NO<sub>x</sub> 제거율=[촉매층 배출 NO<sub>x</sub> 농도/촉매층 공급 NO<sub>x</sub> 농도]×100...수학적식(1)  
 [102] NO<sub>2</sub> 선택도=[촉매층내 생성 NO<sub>2</sub> 농도/촉매층 공급 NO 농도]×100..수학적식(2)  
 [103] <실시예 2>  
 [104] 촉매의 지지체로 ZrO<sub>2</sub>를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하였다(KOC-2로 표기),  
 [105] 상기에서 제조한 KOC-2 촉매에 대해 NO<sub>x</sub> 분해실험을 진행하기 전에 환원가스(10vol% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)를 이용하여 300°C에서 30분간 환원한 후 성능을

- 측정하였다. 도 9는 NO<sub>x</sub> 분해효율을, 도 10은 NO<sub>2</sub> 생성효율을 나타낸다.
- [106] 촉매 활성 측정결과, Pt[5]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 대비 NO<sub>x</sub>의 분해력에서 상용촉매 대비 NO<sub>x</sub> 분해력 및 NO<sub>2</sub> 생성에 대한 선택도가 매우 향상된 결과를 얻었다.
- [107] <실시예 3>
- [108] 상기 실시예 1에서 보인 방법으로 활성금속 및 조촉매 성분을 담지, 건조, 소성하여 제조된 Pt[2]-W[5]/TiO<sub>2</sub>에 NO<sub>x</sub> 분해력 및 내구성 향상을 목적으로 제2군 조촉매 성분 중, 텅스텐을 지지체 중량대비 1.0중량%를 추가로 담지하여 건조, 소성, 환원하는 과정으로 촉매를 제조하였으며, 이러한 방법을 통해 제조된 촉매를 KOC-3으로 표기하였다.
- [109] 상기에서 제조한 KOC-3 촉매에 대해 NO<sub>x</sub> 분해실험을 진행하기 전에 환원가스(10vol% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)를 이용하여 300°C에서 30분간 환원한 후 촉매의 활성을 측정하였다. 도 9는 NO<sub>x</sub> 분해효율을, 도 10은 NO<sub>2</sub> 생성효율을 나타낸다.
- [110] 촉매활성 측정결과, Pt[5]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, KOC-1 대비 NO<sub>x</sub> 분해력과 NO<sub>2</sub> 생성 활성이 크게 향상된 결과를 얻었다.
- [111] <실시예 4>
- [112] 실시예 1에 따른 촉매(KOC-1) 파우더를 습식 밀링하여 슬러리 용액을 제조하였다. 이에 세라믹 모노리스(400cpi)를 침지하여 촉매성분을 모노리스의 표면에 코팅 하였다. 촉매 코팅량은 60g/L에 이르도록 침지, 건조를 반복하였다. 건조 후에 550°C 공기분위기에서 4시간 소성하고, 300°C 10부피% 수소/질소 분위기에서 1시간 환원하여 DOC를 제조하였다.
- [113] 완성된 DOC(직경 14cm, 길이 7.3cm, 400cpi)는 세라믹 DPF(직경 14cm, 길이 23cm, 200cpi)와 일체형 캔을 구성하여 오염물질 저감장치를 구성하였다.
- [114] 저감장치는 카니발 차량(TCI엔진, 기아자동차 제품, 대한민국)에 장착(도 11)하고 시간에 따른 PM 포집량을 측정하였다.
- [115] 상기 차량을 평균속도 60km/hr 이하로 운행(도 12 참조)하면서 일정 시간 간격으로 필터의 중량을 측정하여 PM 포집량을 산출하고, 그 결과를 도 13에 나타내었다.
- [116] 일반적으로 강제재생시스템을 장착한 디젤 차량의 경우에는 DPF내 PM의 축적량을 5g/L(20g/4LDPF)로 제안하는데, 이는 그 이상의 PM이 포집 될 경우 강제재생시스템으로부터 제공되는 열에너지와 PM 산화에 의해 생성되는 열에너지에 의해 DPF 망실 우려가 있기 때문이다.
- [117] 본 발명에 따른 촉매를 장착한 디젤 차량을 대상으로 PM 축적량을 실험한 결과, DOC/cDPF(후술하는 비교예 1의 촉매) 장착 대비, 단위 시간당 PM 축적량이 50%로 감소하였다. 이는 DPF내 20g의 PM이 축적시 강제재생 시스템을 가동할 경우, 상용 DOC/cDPF(Pt[5]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 장착한 시스템의 경우에는 4시간마다 주기적으로 재생하여야 하나, 본 KOC-1 촉매를 사용할 경우 재생주기를 8시간으로 확대할 수 있음을 의미하는 것이다.
- [118] 따라서, 도 2와 같이 강제재생장치를 구비한 배기가스 정화장치의 사용 시 연료

사용량을 50% 이하로 절감할 수 있는 결과로 평가할 수 있다. 특히, 이와 같이 재생 주기가 길어짐에 따라서 강제재생장치용 주변기기인 공기압축기, 연료펌프, 배터리, 연료공급용 밸브 등의 수명 확대에도 도움이 된다.

[119] <비교예 1>

[120] 상용적으로 널리 사용되고 있는 산화촉매 Pt[5]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 실시예 1에서 보인 방법으로 제조하고, 실시예 1과 동일한 조건에서 촉매의 활성을 측정하였다.

[121] 이때 촉매의 지지체는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하고 촉매의 활성성분은 백금(Pt)를 지지체 중량대비 5중량%를 사용하였다.

[122] <비교예 2>

[123] 비교예 1에 따른 촉매를 실시예 4와 동일한 방법으로 세라믹 하니컴과 필터(DPF; 직경 14cm, 길이 23cm, 200cpi)에 코팅하여 DOC/cDPF를 완성하고, 이의 성능을 측정하였다. 이 때 필터에 촉매 코팅량은 20g/L가 되도록 하였으며, 건조 조성, 환원 과정은 DOC 제조과정과 동일하게 유지하였다.

[124] 실험결과 도 13에 나타낸 바와 같다. DOC/cDPF의 PM 포집량은, 40km/hr 도심주행(○), 60km/hr 도심주행(△), 80km/hr 지방도로 주행(▽) 및 100km/hr 고속도로 주행(□)을 진행하면서 일정 시간 간격으로 DOC/cDPF의 중량 변화를 측정하여 산정하였다.

[125] 실험결과, 운행패턴에 무관하게 20g의 PM 축적에 4시간이 소요되는 것으로 나타났다. DPF에 촉매를 코팅하였음에도 불구하고, 실시예 4 대비 PM 축적량은 2배로 나타났다.

[126] 이러한 점으로 볼 때, 기존 상용 산화촉매를 코팅한 "DOC/cDPF" 는 배기가스 온도가 상대적으로 낮은 차량에 적용은 불가능한 것을 알 수 있다. 또한, 강제재생 장치와 연계 시 연료 소모가 많은 문제점이 예상된다.

[127] <실시예 5>

[128] 상기 실시예 1에 따른 파우더 촉매와 평균입경 400nm의 베타-제올라이트(45중량%)와 바인더로서 알루미늄 졸(5중량%)을 혼합하여 습식 분쇄하여 본원 발명의 디젤차량용 배출가스 저감장치용 혼합촉매를 얻었다.

[129] <실시예 6>

[130] 본 실시예에서는, 상기 실시예 5에서 제조한 본원발명의 디젤 차량의 배출가스 저감장치용 혼합촉매를 실시예 4와 동일한 방법으로 DOC/DPF를 코팅, 건조, 소성 및 환원을 진행하였다. 혼합촉매는, DOC에 60g/L, DPF에 20g/L을 코팅하였다.

[131] 그 결과, 본원발명의 혼합촉매로 코팅된 DOC/cDPF를 얻었고, 그 모식도를 도 14에 나타냈다. 상기 모식도에 나타난 바와 같이, 본원발명의 혼합촉매로 코팅된 DOC/cDPF에는, 입경이 큰 베타-제올라이트의 외표면에 입경이 작은 본원발명의 혼합촉매가 고르게 분산되어 있음을 알 수 있다.

[132] 또한, 도 15에서는, 상기 본원발명의 혼합촉매로 코팅된 DOC의 표면 SEM

사진을 나타냈다. 도 16에서는, 상기 본원발명의 혼합촉매로 코팅된 DOC의 단면 SEM 사진을 나타냈다.

[133] 상기 도 15와 도 16에서 볼 수 있는 바와 같이, 입경이 큰 베타-제올라이트가 다공성 구조를 형성하고, 베타-제올라이트의 외표면에 입경이 작은 본원발명의 혼합촉매가 고르게 분산되어 디젤 차량의 배출가스와 반응할 수 있는 촉매면적이 넓다는 것을 알 수 있다.

[134] 상기 DOC/cDPF의 PM 제거효율을 실시예 4와 동일한 방법으로 측정하였다. 다만, 실험조건을 60km/hr, 100km/hr 두 가지 모드에 대하여 측정하였다.

[135] 실험결과는 하기의 표 1에 나타냈다.

[136] 하기 표 1에서 볼 수 있듯이, 본원발명의 혼합촉매가 코팅된 DOC/cDPF를 사용하였을 때의 PM 누적속도는 60km/hr 저속모드에서 1.0g/hr, 100km/hr 고속모드에서 -6.0g/hr로 나타났다. 반면, 대조군의 DOC/cDPF 사용시 PM 누적속도는 운행 모거효율이 우수한 결과를 볼 수 있었다.

[137] 표 1

촉매 성능 비교

구분	주행모드	PM 누적속도 (g/hr)	PM 제거효율 (%)
실시예 6에 따른 DOC/cDPF	60km/hr	1.0	77.8
	100km/hr	-6.0	230.0
실시예 7에 따른 DOC/cDPF	60km/hr	2.0	55.5
	100km/hr	-2.0	144.0
대조군 (비교예 2)	60km/hr	4.5	-
	100km/hr	4.5	-

[138] <실시예 7>

[139] 본 실시예에서는, 실시예 4에서 제시한 Pt-W/TiO<sub>2</sub>을 이용하여 실시예 6과 동일한 방법으로 DOC/cDPF를 코팅하였다. 다만, 베타-제올라이트를 포함하지 않고 Pt-W/TiO<sub>2</sub> 성분과 바인더가 포함되도록 코팅하였다.

[140] 그 모식도를 도 17에 나타냈다.

[141] 상기 모식도에 나타난 바와 같이, DOC/cDPF는 입경이 균일한 미세 촉매 Pt-W/TiO<sub>2</sub>에 의해 코팅되어, 디젤 차량의 배출가스와 반응할 수 있는 촉매표면적이 좁다.

[142] 도 18에서는 상기의 코팅된 DOC 표면을 SEM 사진으로 나타냈다. 도 19에서는 상기의 코팅된 DOC 단면을 SEM 사진으로 나타냈다.

[143] 상기 도 18 및 도 19에서 나타나는 바와 같이, 미세입경을 가지는 Pt-W/TiO<sub>2</sub>만을 DOC/cDPF에 코팅할 경우, 촉매 Pt-W/TiO<sub>2</sub> 층 내의 기공율이

낮아서 차량 배기가스와의 접촉에 문제가 있다는 것을 알 수 있다.

- [144] 상기 실시예 6과 동일한 방법으로 DOC/cDPF의 성능을 측정하였다.
- [145] 실험 결과 표 1과 같다.
- [146] 제올라이트를 포함하지 않은 DOC/cDPF(실시예 6)에 비해서 다소 낮은 활성을 보였다. 반면, 대조군(비교예 2)의 결과에 비하면 매우 우수한 활성을 얻을 수 있었다.
- [147] 상술한 바와 같이, 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만 해당 기술 분야의 숙련된 당업자라면 하기의 특허청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

### 산업상 이용가능성

- [148] 본 발명에 따른 NO 직접분해와 NO<sub>2</sub> 생성에 대한 활성이 동시에 발현되는 2원 기능촉매 또는 상기 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매를 포함하는 디젤차량의 배기가스 저감장치용 혼합촉매의 개발로 배기가스 후처리 시스템 구성 시, 별도의 환원제 공급 없이 질소산화물 저감할 수 있을 뿐만 아니라, 필터에 포집되어 있는 PM을 보다 낮은 배기가스 조건에서도 동시 저감이 가능한 배기가스 정화시스템을 제공할 수 있다.
- [149] 또한, 본 발명에 따른 NO 직접분해와 NO<sub>2</sub> 생성에 대한 고효성이 동시에 발현되는 2원 기능촉매 또는 상기 혼합촉매를 기존 SCR촉매 시스템과 연계 시 환원제의 공급량을 최소화시킴과 동시에 효율성을 극대화시킬 수 있는 배기가스 정화장치 시스템을 제공할 수 있다.
- [150] 또한, 열원 공급에 의한 강제재생장치와 연계할 때 재생 주기를 기존 시스템에 비해 장기간의 재생 주기를 적용할 수 있기 때문에, 열효율이 우수한 후처리 장치를 제공할 수 있으며, 이와 동시에 일부의 질소산화물을 직접 분해하는 효과 또한 제공할 수 있다.

## 청구범위

- [청구항 1] 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 실리콘(Si), 알루미늄(Al) 및 세륨(Ce)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 원소의 산화물을 포함하는 지지체; 및  
상기 지지체 위에 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 코발트(Co), 망간(Mn), 구리(Cu) 및 철(Fe)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 금속 또는 금속산화물의 조촉매가 담지되며, 상기 조촉매 상부에 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 루테튬(Ru) 및 은(Ag)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 금속 또는 금속산화물의 활성금속이 담지 되는 복합 활성금속; 을 포함하는 일산화질소 분해 및 일산화질소 산화반응을 통한 이산화질소 생성의 2원 기능을 지닌 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 조촉매가 상기 지지체 중량대비 0.1~30 중량%로 담지되고, 상기 활성금속이 상기 지지체 중량대비 0.1~20 중량%로 담지 되는 것을 특징으로 하는 일산화질소 분해 및 일산화질소 산화반응을 통한 이산화질소 생성의 2원 기능을 지닌 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 활성금속의 외표면에 상기 조촉매가 담지되는 것을 특징으로 하는 일산화질소 분해 및 일산화질소 산화반응을 통한 이산화질소 생성의 2원 기능을 지닌 질소산화물과 입자상 물질 제거용 촉매.
- [청구항 4] 제3항에 있어서, 상기 활성금속의 외표면에 상기 조촉매가 지지체 중량대비 0.1~5 중량%로 담지되는 것을 특징으로 하는 일산화질소 분해 및 일산화질소 산화반응을 통한 이산화질소 생성의 2원 기능을 지닌 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 지지체의 평균입경은 상기 복합 활성금속의 평균입경보다 큰 것을 특징으로 하는 일산화질소 분해 및 일산화질소 산화반응을 통한 이산화질소 생성의 2원 기능을 지닌 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 지지체의 평균입경은 0.02 ~ 10 $\mu$ m인 것을 특징으로 하는 일산화질소 분해 및 일산화질소 산화반응을 통한 이산화질소 생성의 2원 기능을 지닌 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매.
- [청구항 7] 제5항에 있어서, 상기 복합 활성금속의 평균입경은 0.001 ~ 0.1 $\mu$ m인 것을 특징으로 하는 일산화질소 분해 및 일산화질소

산화반응을 통한 이산화질소 생성의 2원 기능을 지닌 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매.

[청구항 8]

(a). 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 실리콘(Si), 알루미늄(Al), 세륨(Ce)의 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 원소의 산화물을 포함하는 지지체 위에 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 코발트(Co), 망간(Mn), 구리(Cu) 및 철(Fe)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 금속 또는 금속산화물의 조촉매를 담지하는 단계;  
 (b). 상기 조촉매 상부에 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 루테튬(Ru) 및 은(Ag)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 금속 또는 금속산화물의 활성금속을 담지하는 단계; 및  
 (c). 상기 조촉매 및 활성금속을 담지한 후, 건조, 소성 및 환원하는 단계; 를 포함하는 일산화질소 분해 및 일산화질소 산화반응을 통한 이산화질소 생성의 2원 기능을 지닌 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매의 제조방법.

[청구항 9]

제8항에 있어서, 상기 (a) 단계의 조촉매가 상기 지지체 중량대비 0.1~20 중량%로 담지되고, 상기 (b) 단계의 활성금속이 상기 지지체 중량대비 0.1~10 중량%로 담지되는 것을 특징으로 하는 일산화질소 분해 및 일산화질소 산화반응을 통한 이산화질소 생성의 2원 기능을 지닌 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매의 제조방법.

[청구항 10]

제8항에 있어서, 상기 (c) 단계에서 상기 조촉매 및 활성금속을 동시에 또는 순차적으로 담지하는 것을 특징으로 하는 일산화질소 분해 및 일산화질소 산화반응을 통한 이산화질소 생성의 2원 기능을 지닌 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매의 제조방법.

[청구항 11]

제8항에 있어서, 상기 (c) 단계가 상기 조촉매 및 활성금속을 동시에 또는 순차적으로 담지한 후, 소성하여 제조된 입자상 촉매 상에 상기 활성금속의 외표면에 상기 조촉매를 담지하는 단계; 및 상기 활성금속의 외표면에 조촉매를 담지한 후 건조, 소성 및 환원 공정을 순차적으로 실시하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 일산화질소 분해 및 일산화질소 산화반응을 통한 이산화질소 생성의 2원 기능을 지닌 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매의 제조방법.

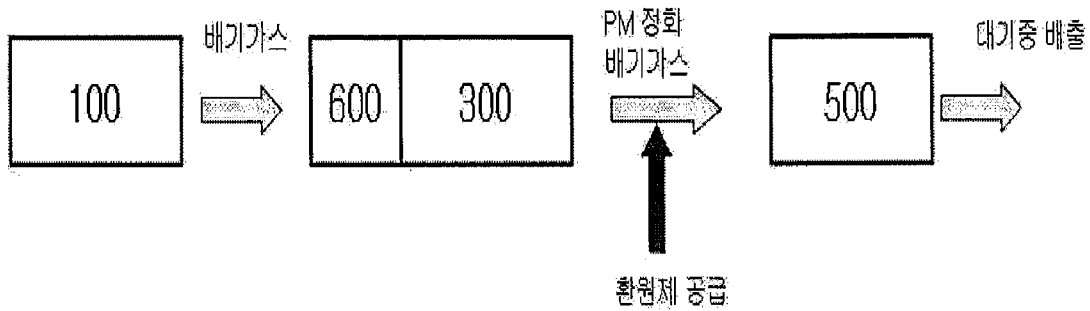
[청구항 12]

제11항에 있어서, 상기 활성금속의 외표면에 상기 조촉매를 지지체 중량대비 0.1~10 중량%로 담지하는 것을 특징으로 하는 일산화질소 분해 및 일산화질소 산화반응을 통한 이산화질소 생성의 2원 기능을 지닌 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매의 제조방법.

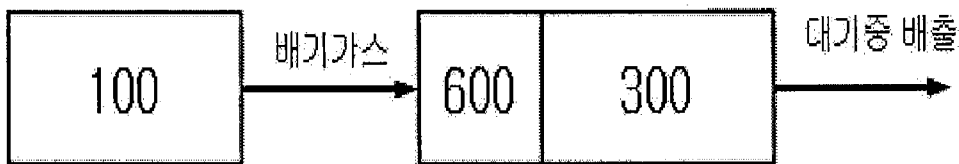
- [청구항 13] 제1항에 의한 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매를 포함하는 디젤 차량의 배기가스 저감장치용 혼합촉매.
- [청구항 14] 제13항에 있어서, 베타-제올라이트, 무기바인더 및 분산제를 포함하는 것을 특징으로 하는 디젤 차량의 배기가스 저감장치용 혼합촉매.
- [청구항 15] 제13항에 있어서, 상기 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매를 전체 혼합촉매 중량대비 30~95중량% 함유하는 것을 특징으로 하는 디젤 차량의 배기가스 저감장치용 혼합촉매.
- [청구항 16] 제14항에 있어서, 상기 무기바인더는 알루미늄, 티타니아 및 실리콘으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나로서, 상기 혼합촉매 전체 중량대비 0.5~5 중량%를 함유하는 것을 특징으로 하는 디젤 차량의 배기가스 저감장치용 혼합촉매.
- [청구항 17] 제14항에 있어서, 상기 분산제는 물 또는 알코올인 것을 특징으로 하는 디젤 차량의 배기가스 저감장치용 혼합촉매.
- [청구항 18] (a). 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 실리콘(Si), 알루미늄(Al), 세륨(Ce)의 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 원소의 산화물을 포함하는 지지체 위에 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 코발트(Co), 망간(Mn), 구리(Cu) 및 철(Fe)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 금속 또는 금속산화물의 조촉매를 담지하는 단계;  
 (b). 상기 조촉매 상부에 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 루테튬(Ru) 및 은(Ag)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 금속 또는 금속산화물의 활성금속을 담지하는 단계;  
 (c). 상기 조촉매 및 활성금속을 담지한 후, 건조, 소성 및 환원하여 촉매 분말을 얻는 단계; 및  
 (d). 상기 촉매 분말을 베타-제올라이트, 무기바인더 및 분산제와 혼합하여 혼합촉매를 얻는 단계; 를 포함하는 디젤 차량의 배기가스 저감장치용 혼합촉매의 제조방법.
- [청구항 19] 제18항에 있어서, 상기 촉매 분말을 전체 혼합촉매 중량대비 30~95중량% 혼합하고, 상기 무기바인더는 알루미늄, 티타니아 및 실리콘으로 구성된 그룹에서 선택된 어느 하나이며, 상기 분산제는 물 또는 알코올인 것을 특징으로 하는 디젤 차량의 배기가스 저감장치용 혼합촉매의 제조방법.
- [청구항 20] 제1항에 의한 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매 또는 제13항에 의한 배기가스 저감장치용 혼합촉매를 포함하는 배기가스 오염물질 저감장치.
- [청구항 21] 제20항에 있어서, 상기 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매 또는 배기가스 저감장치용 혼합촉매가 하니컴에 코팅된 촉매코팅 하니컴; 및

- 필터가 연결되어 구비되는 것을 특징으로 하는 배기가스 오염물질 저감장치.
- [청구항 22] 제20항에 있어서, 상기 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매 또는 배기가스 저감장치용 혼합촉매가 하니컴에 코팅된 촉매코팅 하니컴; 입자상 물질 포집용 필터; 및 상기 촉매코팅 하니컴이 연결되어 구비되는 것을 특징으로 하는 배기가스 오염물질 저감장치.
- [청구항 23] 제20항에 있어서, 상기 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매 또는 배기가스 저감장치용 혼합촉매가 하니컴에 코팅된 촉매코팅 하니컴;  
상기 질소산화물과 입자상 물질 동시 제거용 촉매 또는 배기가스 저감장치용 혼합촉매가 DPF(Diesel Particulate Filter trap) 내부에 코팅된 촉매 코팅 DPF; 및  
상기 촉매코팅 하니컴이 연결되어 구비되는 것을 특징으로 하는 배기가스 오염물질 저감장치.
- [청구항 24] 제20항에 의한 배기가스 오염물질 저감장치를 포함하는 배기가스 정화시스템.
- [청구항 25] 제24항에 있어서, 환원제 공급장치를 추가적으로 구비하는 것을 특징으로 하는 배기가스 정화시스템.

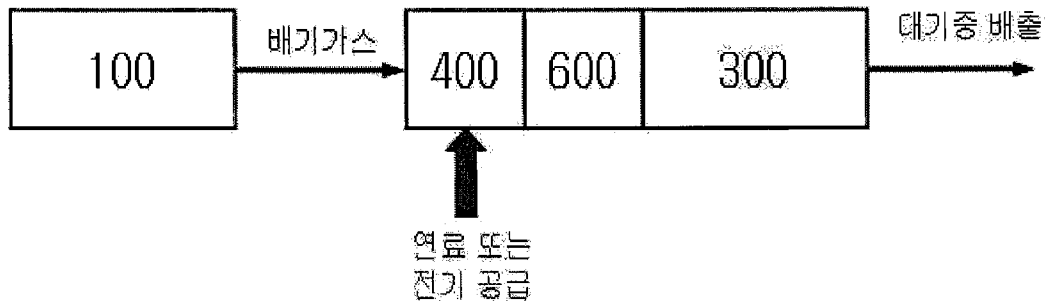
[Fig. 1]



[Fig. 2]



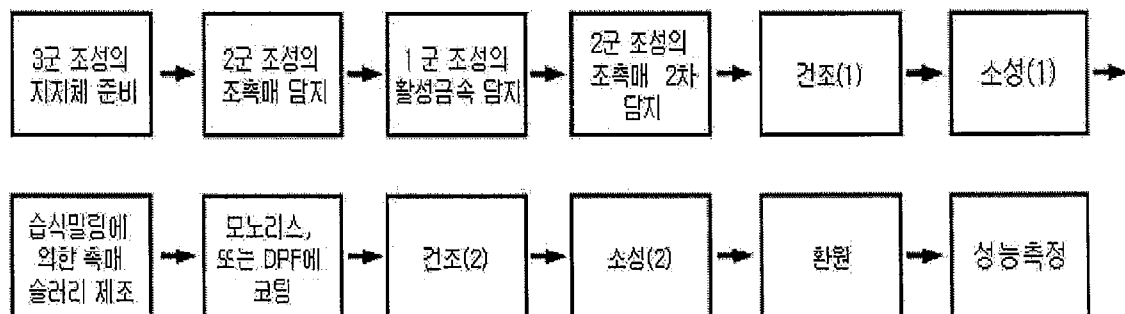
[Fig. 3]



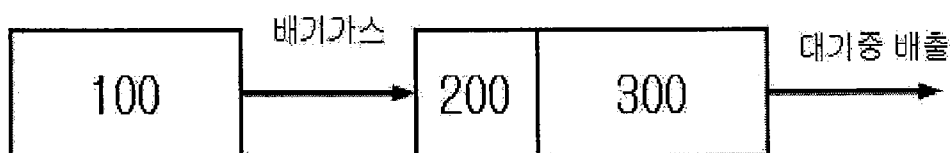
[Fig. 4]



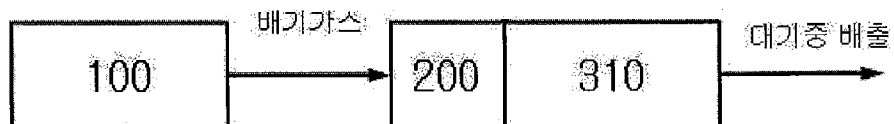
[Fig. 5]



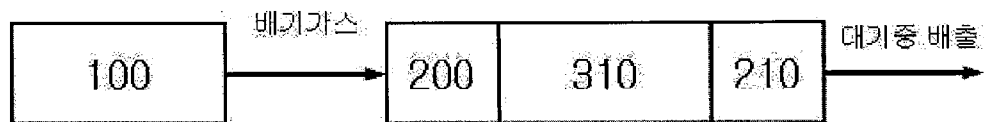
[Fig. 6]



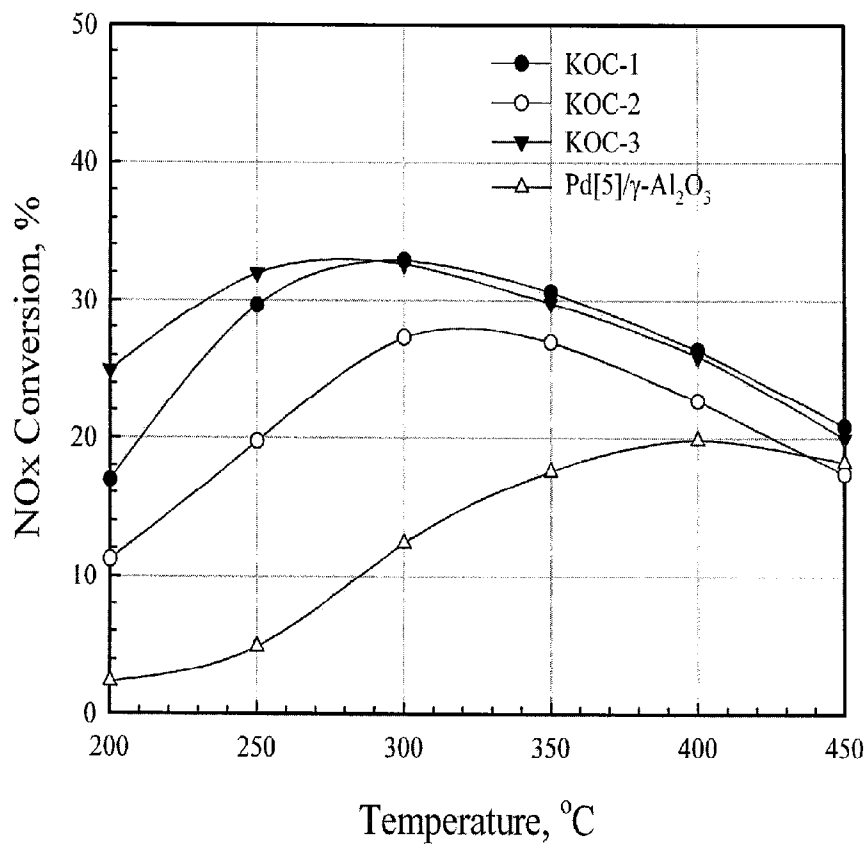
[Fig. 7]



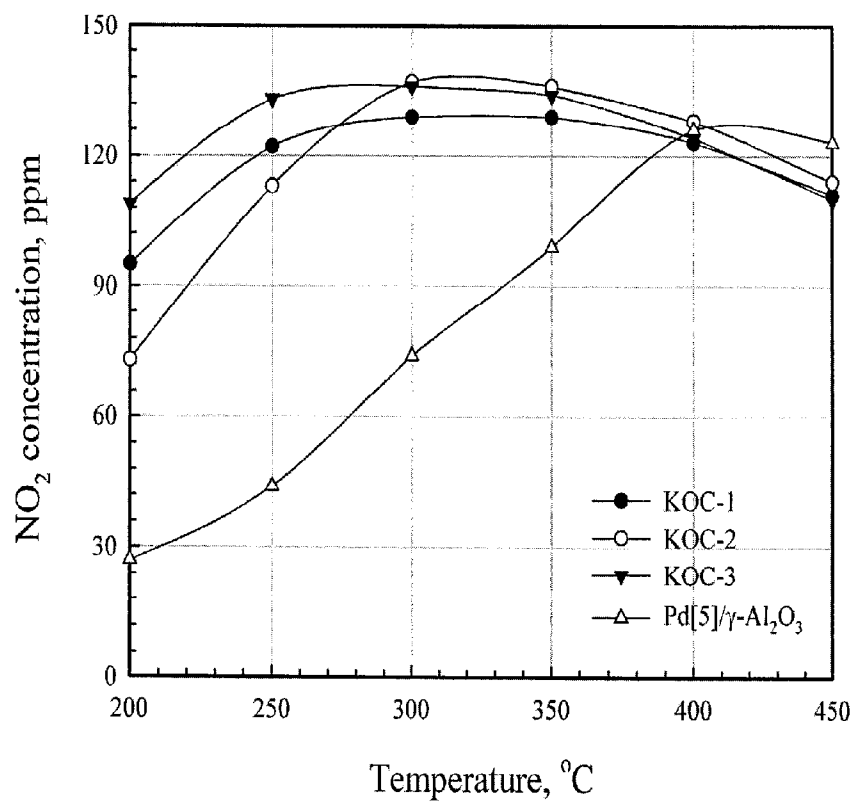
[Fig. 8]



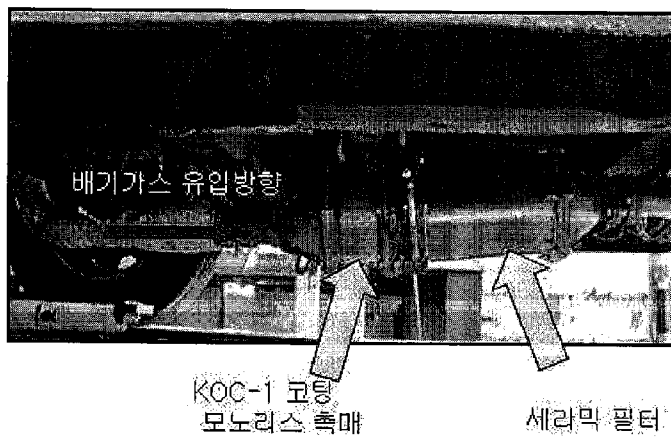
[Fig. 9]



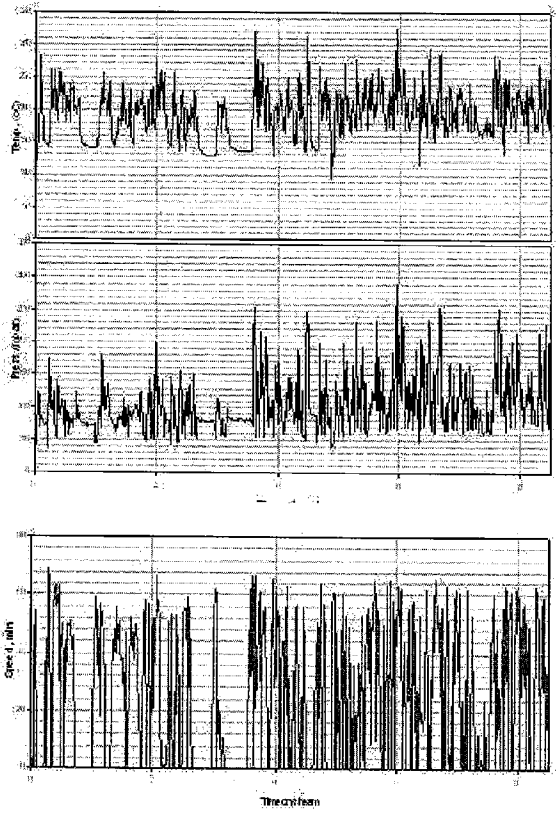
[Fig. 10]



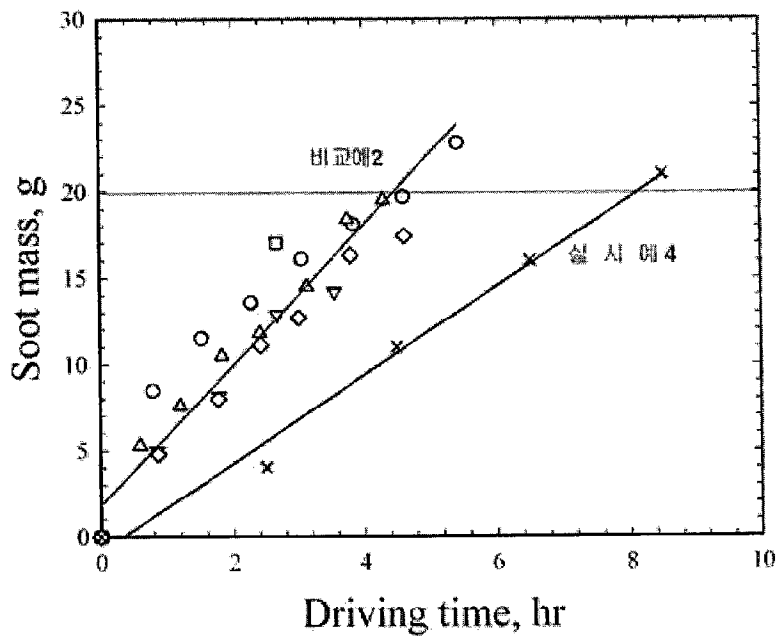
[Fig. 11]



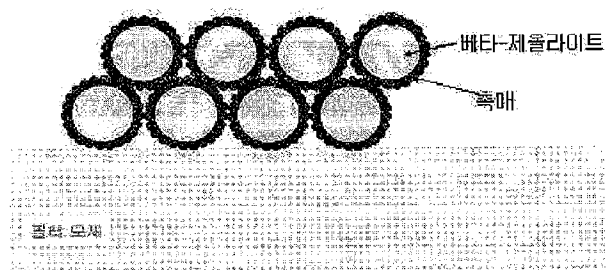
[Fig. 12]



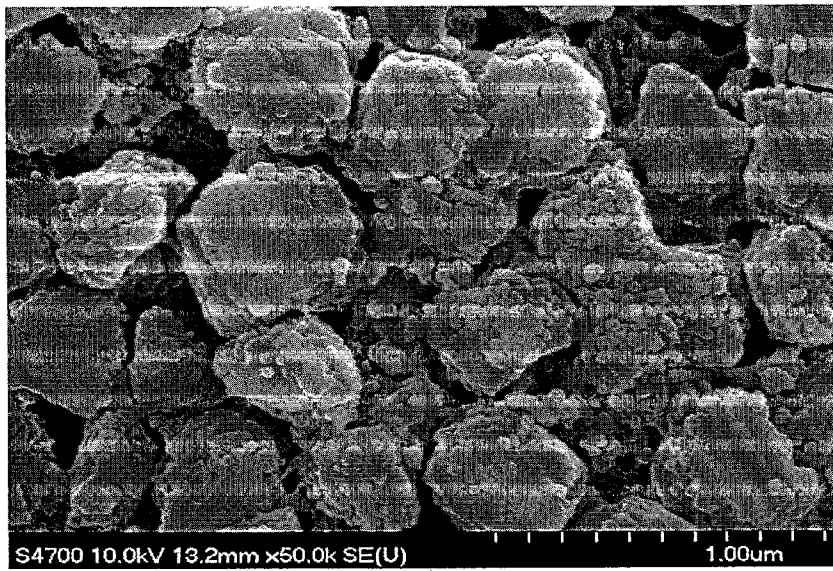
[Fig. 13]



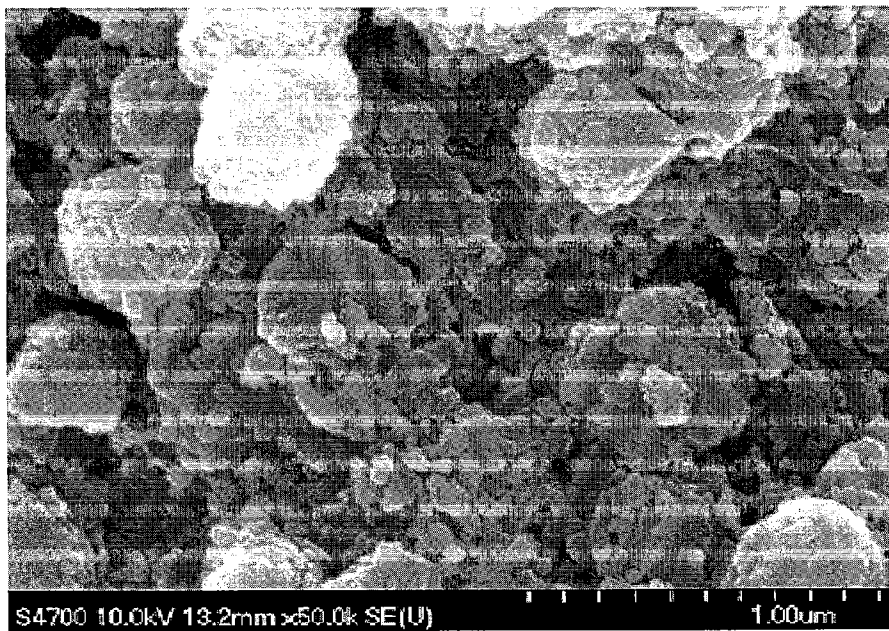
[Fig. 14]



[Fig. 15]



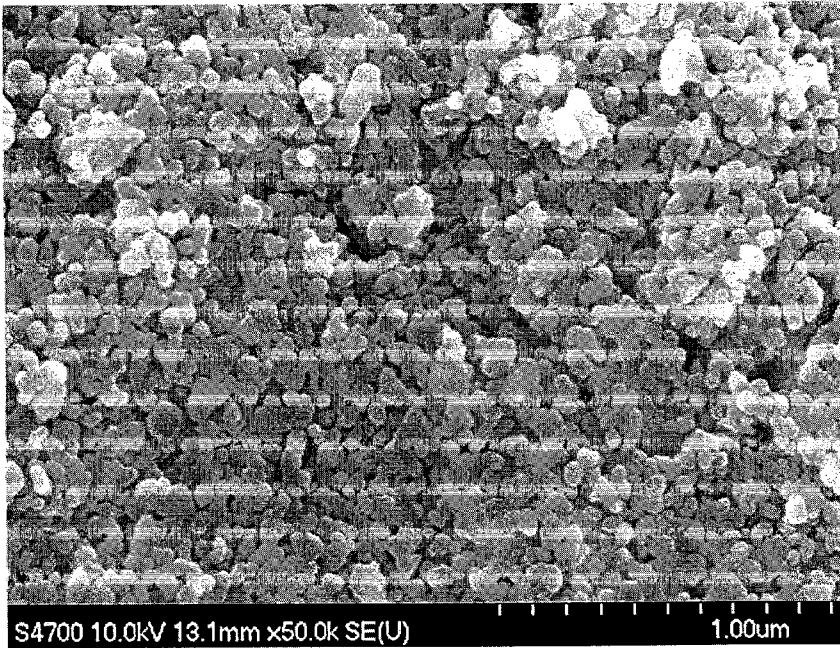
[Fig. 16]



[Fig. 17]



[Fig. 18]



[Fig. 19]

