



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0012208
 (43) 공개일자 2014년01월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01J 37/02 (2006.01) B05D 5/00 (2006.01)
 B01D 53/86 (2006.01) F01N 3/021 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7000308(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2005년08월13일
 심사청구일자 없음
- (62) 원출원 특허 10-2007-7006476
 원출원일자(국제) 2005년08월13일
 심사청구일자 2010년08월10일
- (85) 번역문제출일자 2014년01월06일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2005/008826
- (87) 국제공개번호 WO 2006/021339
 국제공개일자 2006년03월02일
- (30) 우선권주장
 10 2004 040 551.4 2004년08월21일 독일(DE)

- (71) 출원인
 우미코레 아게 운트 코 카게
 독일 63457 하나우-볼프강 로텐바허 샤우제 4
- (72) 발명자
 메르그너 베른트
 독일 79618 라인펠덴 북타이슈트라쎄 28
 하셀만 볼프강
 독일 79618 라인펠덴 하르트슈트라쎄 65
- (74) 대리인
 장훈

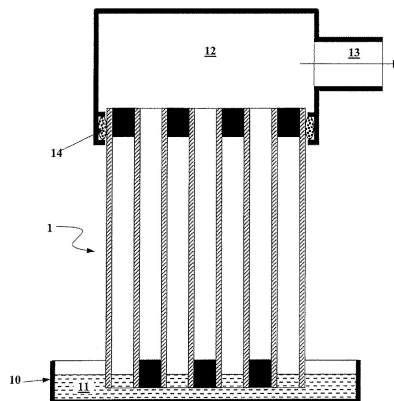
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 벽 유동형 필터를 피복 조성물로 피복하는 방법

(57) 요약

본 발명은 소정량의 피복 조성물을 부착시키고 피복 조성물을 유입 채널의 개구를 통하여 필터 본체로 흡인시켜 재생 가능한 방식으로 촉매 활성 피막을 갖는 벽 유동형 필터에 관한 것이다. 피복 조성물의 흡인은 벽 유동형 필터의 배출 채널의 개구를 감압시켜 수행한다. 피복 조성물의 유형(고체 미립자의 현탁액, 촉매 활성 성분의 콜로이드성 용액 또는 가용성 전구체의 용액)에 따라, 내부 표면(기공 표면) 위의 피복량과 외부 표면(채널 벽의 기하 표면) 위의 피복량의 상이한 비가 수득된다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

벽 유동형 입자 필터를 피복 조성물로 피복하는 방법으로서, 상기 필터가 개방형 기공 재료로 제조되고, 길이 L의 원주 형상이며, 유입 말단 면으로부터 배출 말단 면에 이르는 다수의 유동 통로를 갖고 있으며, 상기 다수의 유동 통로의 면들이 교대로 차단되어 있고, 상기 방법이,

상기 벽 유동형 필터의 유동 통로를, 제1 말단 면이 기저에 존재하고 제2 말단 면이 최상부에 존재하도록 수직으로 배향시키는 단계(a),

상기 벽 유동형 필터의 하부 말단 면을, 목적하는 피복 농도 및 피복 두께에 따라 선택된 소정량의 상기 피복 조성물에 침지시키는 단계(b), 및

대기압 미만의 압력(subatmospheric pressure)을 상기 상부 말단 면의 배출 통로의 개구에 적용하고 상기 피복 조성물 모두를 상기 하부 말단 면의 유입 통로의 개구를 통하여 유입 및 배출 통로로 흡인시키는 단계(c)를 포함하는, 벽 유동형 입자 필터를 피복 조성물로 피복하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 벽 유동형 필터(wall-flow filter)로서 고안된 입자 필터를 피복 조성물로 피복하는 방법에 관한 것이다. 특히, 디젤 엔진의 배기 가스 정제 시스템에 대한 이러한 유형의 필터를 촉매 활성 도로로 피복하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 벽 유동형 필터로 공지된 제품은 디젤 엔진의 배기 가스에서 발생한 그을음을 제거하는 데 점점 더 사용되고 있다. 이는 일반적으로 2개의 말단 면과 측 표면을 갖는 원주 형상이고, 디젤 엔진의 배기 가스를 위한 다수의 유동 통로를 가지는데, 상기 유동 통로는 원주 축에 실질적으로 평행하게 위치하고 있으며 하부 말단 면에서 상부 말단 면까지 이른다. 벽 유동형 필터의 횡단면 형상은 자동차에 대한 설치 요건에 좌우된다. 횡단면이 원형, 타원형 또는 삼각형인 필터 본체가 널리 보급되어 있다. 유동 통로는 일반적으로 횡단면이 정사각형이고 필터 본체의 전체 횡단면에 걸쳐 밀집된 패턴으로 배열되어 있다. 유동 통로의 통로 또는 셀 밀도는 특정한 적용에 따라, 10 내지 140cm⁻²로 다양하다. 2개의 인접한 유동 통로 사이의 통로 벽의 두께는 셀 밀도에 따라, 통상적으로 0.1 내지 0.3mm이다.

[0003] 필터 작용을 생성하기 위하여, 유동 통로들은 하부 말단 면 및 상부 말단 면에서 교대로 밀봉된다. 디젤 엔진의 배기 가스 스트림에서의 필터 배열에 따라, 배기 가스에 대해서 하부 말단 면은 유입 말단 면을 형성하고 상부 말단 면은 배출 말단 면을 형성한다. 유입되는 쪽으로 개방된 유동 통로는 유입 통로를 형성하고, 배출되는 쪽으로 개방된 유동 통로는 배출 통로를 형성한다. 유입 및 배출 통로는 교대로 인접하며 이들 사이의 통로 벽에 의해 서로 분리되어 있다.

[0004] 필터를 지나는 동안, 배기 가스는 필터 유입 통로로부터 유입 통로와 배출 통로 사이의 통로 벽을 통하여 필터의 배출 통로로 이행하여야 한다. 이를 위하여, 벽 유동형 필터를 제조하는 재료는 개방 다공도를 가져야 한다. 기체가 통로 벽을 통해 통과하면서, 기체에 함유된 그을음 입자가 여과되고 유입 통로의 통로 벽에 실질적으로 부착된다.

[0005] 그을음의 부착은 필터의 배기 가스 배압의 연속적 증가를 야기시키고 엔진의 성능을 저하시킨다. 결과적으로, 필터는 이따금 그을음을 연소시켜 재생되어야 한다. 이러한 방법을 보조하기 위하여, 필터를 그을음 점화 피복으로 공지된 것으로 피복시키는 것이 공지되어 있다. 추가로, 필터는 기타의 촉매로 피복될 수도 있다.

[0006] 필터를 촉매 활성 도로로 피복하기 위하여, 독일 공개특허공보 제32 32 729호(미국 특허공보 제4,515,758호에 상응함)에 따라, 필터를 예를 들면, 목적하는 피복 재료의 전구체 용액으로 함침시킨 다음 건조시킬 수 있다. 또 다른 방법으로, 필터는 또한 한 측면으로부터 미립 촉매 물질의 현탁액을 위에 따라 부은 다음, 건조시키고

소성시킬 수 있다. 현탁액은 촉매 활성 성분의 용해된 전구체를 추가로 함유할 수 있다.

- [0007] 미국 특허공보 제4,759,918호에는 디젤 그을음의 점화 온도를 강하시키는 방법이 기재되어 있다. 이를 위하여, 벽 유동형 필터를 산화티탄, 산화지르코늄, 이산화규소, 규산알루미늄 및 산화알루미늄으로부터 선택된 내황성 무기 산화물로 피복한다. 또한, 벽 유동형 필터는 백금, 팔라듐 및 로듐으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 촉매 활성 원소를 함유한다. 당해 문헌에는 벽 유동형 필터를 피복하는 방법에 관한 세부사항이 그다지 제공되어 있지 않다. 실시예에서는, 방법을 단순화시키기 위하여, 통상적인 관통 봉소체(flow-through honeycomb body)를 촉매 피복 조성물에 함침시켜 봉소체에 상응하는 촉매 피막을 제공할 뿐이다.
- [0008] 미국 특허공보 제5,492,679호에는 유입 통로의 벽이 탄화수소 흡착용 제올라이트의 흡착제 도로로 피복되는 한편, 배출 통로의 벽에 산화 촉매가 도포되는, 벽 유동형 필터가 기재되어 있다. 당해 특허 문헌에는 피복이 어떻게 수행되는지에 대해서는 어떠한 정보도 제시되어 있지 않다.
- [0009] 이들 예는 촉매 피복된 벽 유동형 필터가 디젤 엔진으로부터의 배기 가스를 정화시키기 위한 것으로 점점 더 고려되고 있음을 보여준다. 그러나, 필터를 여러번 재생 가능하게 피복할 수 있는 기술적으로 완전히 발전된 필터의 피복방법은 아직 존재하지 않음이 명백하다.
- [0010] 대조적으로, 자동차 산업에서 배기 가스 정화용으로 다수 사용되는, 관통 봉소체 또는 단기용 봉소체로 공지된 것을 여러번 피복하도록 할 수 있는 피복방법은 공지되어 있다. 이러한 방법의 하나의 예는 미국 특허공보 제 4,550,034호에 기재된 것이다. 당해 방법에 따르면, 미리 측정된 양의 피복 조성물을 편평한 바닥을 갖는 디쉬(dish)로 도입한다. 이어서, 피복할 봉소체를 그의 하부 말단부에서 도로 조성물에 부분적으로 함침시키고, 봉소체의 상부 말단에 적용된 대기압 미만의 압력에 의해 피복 조성물의 전량을 봉소체를 통해 통로로 흡인시킨다.
- [0011] 피복방법의 한 가지 중요한 기준은 단일 조작으로 달성될 수 있는 피복 또는 하중 농도이다. 당해 농도는 건조 및 소성 후 봉소체에 남겨진 고형분을 의미하는 것으로 이해하여야 한다. 피복 농도는 캐리어 용적당 그램(g/l)으로 제시된다. 실질적으로, $300g/l$ 이하의 피복 농도가 자동차 배기 가스 촉매에 요구된다. 이러한 양이 사용된 방법에 의해 단일 조작으로 도포될 수 없는 경우, 봉소체를 건조 및, 필요한 경우, 소성한 후, 목적하는 하중이 달성되기에 충분한 횟수만큼 피복 공정을 반복하여야 한다. 도로 조성이 상이한 2회 이상의 피복 조작이 종종 수행된다. 이로부터 서로의 최상부에 상이한 촉매 작용을 갖는 복수의 층을 갖는 촉매가 생성된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 상기 기재된 피복방법은 관통 봉소체의 피복을 위하여 개발되었다. 반면, 위에서 이미 밝혀진 바와 같이, 기술적으로 완전히 개발된 벽 유동형 필터의 피복방법은 아직 존재하지 않는다. 따라서, 본 발명의 목적은 이러한 유형의 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 당해 목적은,
- [0014] 벽 유동형 필터의 유동 통로를, 하부 말단 면이 기저에 존재하고 상부 말단 면이 최상부에 존재하도록 수직으로 배향시키는 단계(a),
- [0015] 벽 유동형 필터의 하부 말단 면을 목적하는 피복 농도 및 피복 두께에 따라 선택된 소정량의 피복 조성물에 침지시키는 단계(b) 및
- [0016] 대기압 미만의 압력을 상부 말단 면의 배출 통로의 개구에 적용하여 피복 조성물 모두를 하부 말단 면의 유입 통로의 개구를 통하여 유입 및 배출 통로로 흡인시키는 단계(c)를 포함하는 방법으로 달성된다.

발명의 효과

- [0017] 목적하는 피복 결과에 따라, 입자 필터를, 피복 조작 동안 유입 말단 면 또는 배출 말단 면이 하부 말단 면을 형성하는 방식으로, 배향할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 본 발명은 도면을 참조하여 보다 상세히 설명되며, 당해 도면에서,
 도 1은 벽 유동형 필터의 횡단면을 나타내고,
 도 2는 벽 유동형 필터의 피복 장치를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 도 1은 벽 유동형 필터(1)의 종방향 단면을 모식적으로 나타낸다. 필터는 측 표면(2), 유입 말단 면(3) 및 배출 말단 면(4)을 갖는, 원주 형상이다. 필터는 이의 횡단면 위에 배기 가스에 대한 유동 통로(5) 및 (6)를 갖고, 당해 유동 통로는 통로 벽(7)에 의해 서로 분리되어 있다. 유동 통로는 기밀 플러그(8) 및 (9)에 의해 유입 말단 면 및 배출 말단 면에서 교대로 밀봉된다. 유입되는 쪽에 개방된 유동 통로(5)는 배기 가스에 대한 유입 통로를 형성하고, 배출되는 쪽에 개방된 유동 통로(6)는 배기 가스에 대한 배출 통로를 형성한다. 정제되는 배기 가스는 필터의 유입 통로로 유입되고, 필터로 통과하기 위하여 다공성 통로 벽(7)을 통하여 유입 통로로부터 배출 통로로 통과하여야 한다.

[0020] 본 발명자들에 의하여 수행된 시험을 통하여, 적용된 대기압 미만 압력의 작용 특성이 매우 상이하기 때문에 예상되지 못해왔던 사실임에도 불구하고, 놀랍게도, 도 1에 나타난 유형의 벽 유동형 필터가 미국 특허공보 제 4,550,034호에 기재된 것과 유사한 방법을 사용하여 피복될 수 있음이 밝혀졌다. 본 발명에 따라, 대기압 미만의 압력을 배출 통로의 개구에 적용하는 한편, 피복 조성물을 유입 통로의 개구를 통해 벽-유동형 필터로 흡인시킨다. 필터 작용으로 피복 조성물의 유형에 따라 피복 조성물의 성분들이 보다 크거나 작은 범위로 분리된다. 공정 수행시, 대기압 미만의 압력을 배출 통로의 개구 각각에 별도로 적용할 필요는 없으며, 그보다는 대기압 미만의 압력을 벽 유동형 필터의 상부 말단 면 전체에 작용시키는 것으로 충분하다. 상부 말단 면에서 유입 통로를 차단(closing up)하는 플러그는 사실상 불투과성이어서, 대기압 미만의 압력은 배출 통로의 개구를 통해서만 작용할 수 있다.

[0021] 기재된 방법은 현재 관용적인 모든 벽 유동형 필터를 피복하는 데 사용될 수 있으며, 이와 관련하여, 예를 들면, 근청석, 탄화규소 또는 티탄산알루미늄으로 제조된 벽 유동형 필터를 언급할 수 있다. 이들 필터는 셀 밀도(필터의 횡단면적당 유입 및 배출 통로의 수)가 31 내지 93cm^{-2} 이고 통로 벽의 두께가 0.3 내지 0.1mm이다. 이러한 필터의 다공도는 30 내지 95%인 한편, 평균 기공 직경은 10 내지 $50\mu\text{m}$ 이다. 다공도는 바람직하게는 45 내지 90%이다. 대조적으로, 통상적인 세라믹 관통 봉소체의 다공도인 약 30%는, 벽 유동형 필터의 다공도 범위의 하한치이다. 이러한 차이는 평균 기공 직경에 대해서는 보다더 명백한데, 통상적인 관통 봉소체의 경우, 이는 4 내지 $5\mu\text{m}$ 에 불과하다.

[0022] 도 2는 본 발명에 따르는 벽 유동형 필터(1)의 피복 장치의 하나의 가능한 양태를 나타낸다. 소정량의 피복 조성물(11)을 편평한 바닥을 갖는 디쉬(10) 위에 놓는다. 디쉬의 직경은 적어도 벽 유동형 필터의 최대 횡단면 치수에 상응한다. 벽 유동형 필터를, 하부 말단 면과 디쉬의 바닥 사이에 있는 갭이 0.5 내지 2mm에 이르도록 하는 깊이까지 피복 조성물에 침지시킨다. 피복 조성물을 흡인시키기 위하여, 추출 후드(12)를 상부 말단 면 위에 맞추고 임의 팽창성인 고무 씰(14)에 의해 필터의 측 표면에 대하여 밀봉한다. 대기압 미만의 압력을 흡인 연결 피스(piece)(13)를 통하여 추출 후드에 적용하며, 그 결과 피복 조성물은 기저에서 개방된 필터의 유동 통로로 흡인된다. 당해 공정에서, 피복 조성물은 다공성 통로 벽을 통하여 기저에서 폐쇄되고 상부에서 개방된 유동 통로로 통과한다.

[0023] 피복 조성물을 흡인하기 위해 상부 말단 면에 적용하는 대기압 미만의 압력은 유리하게는, 낮은 수준에서 출발하여, 흡인 시간이 진행됨에 따라 증가한다. 예로써, 적용되는 대기압 미만의 압력은 연속 2단계로 증가될 수 있는데, 제2 단계의 압력이 제1 단계의 압력보다 높다. 제1 단계의 대기압 미만의 압력은 100 내지 200Pa로 설정하고, 제2 단계의 대기압 미만의 압력은 500 내지 5000Pa로 증가시키는 것이 바람직하다. 제1 단계에 대한 흡인 시간은 1 내지 10초이고, 제2 단계에 대한 흡인 시간은 10 내지 50초이다.

[0024] 피복 공정을 수행한 후, 벽 유동형 필터를 승온에서 건조시킨 다음, 300 내지 600℃의 온도에서 소성시킨다.

[0025] 피복 조성물은 고체 미립자 현탁액, 콜로이드성 용액 또는 후속 피복 재료의 가용성 전구체의 용액일 수 있고, 이들은 마지막 소성만으로 피복 재료로 전환되는 것이다. 이들 세 가지의 피복 조성물의 혼합 형태도 가능하다.

[0026] 본 발명과 관련하여, 용어 "고체 미립자"는 입자 직경이 1 내지 $50\mu\text{m}$ 이고 비표면적이 10 내지 $400\text{m}^2/\text{g}$ 인 분말상

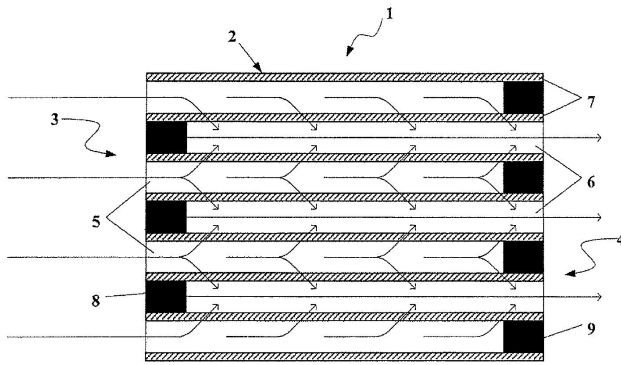
물질을 의미하는 것으로 이해하여야 한다. 이러한 유형의 물질은 백금족 금속 그룹으로부터의 촉매 활성 귀금속에 대한 지지 물질로서 촉매 작용에 사용된다. 따라서, 본 발명에 사용되는 고체 미립자는 또한 하나 이상의 백금족 금속으로 촉매적으로 활성화될 수도 있다.

- [0027] 이에 따라, 본 발명과 관련하여, 용어 "고체 미립자"는 특히, 예를 들면 백금족 금속의 귀금속과 같은 촉매 작용에 통상적으로 사용되는 촉매 활성 성분에 대한 지지 물질 및 이들 성분으로 이미 피복된 지지 물질을 포함한다.
- [0028] 피복 공정 전에, 피복 조성물의 고체는 통상적으로 2 내지 4 μm 의 평균 입자 크기 d_{50} 으로 분쇄시킨다. 용어 d_{50} 은 입자 크기가 d_{50} 보다 작은 입자의 용적이 모든 입자의 용적의 50%까지 누적됨을 나타낸다. 2 내지 4 μm 의 입자 크기는 벽 유동형 필터의 평균 기공 크기보다 현저히 작지만, 벽 유동형 필터는 그럼에도 불구하고 피복 공정 동안의 피복 조성물에 함유된 고체에 현저한 필터 작용을 발휘한다. 따라서, 이러한 물질의 대다수는 유입 통로의 벽의 기하학적 외부 표면에 부착된다. 적은 비율만이 기공으로 투과되는데, 여기서, 이는 기공의 내부 표면을 피복한다. 이에 대한 하나의 가능한 근거는 통로 벽의 기공 개구가 기공 직경 자체보다 훨씬 작고, 따라서 상대적으로 작은 입자에 의해서도 차단될 수 있다는 사실이다.
- [0029] 벽 유동형 필터의 기공에 부착된 고품 입자 대 필터의 기하학적 표면에 부착된 고품 입자의 질량 비는 분쇄 공정에 의해 영향받을 수 있다. 통상적인 관통 봉소체를 피복하는 경우, 피복 조성물은 통상적으로 2 내지 4 μm 의 평균 크기로 분쇄된다. 이러한 평균 입자 크기는 입자가 봉소체의 기하학적 표면에 우수하게 접촉되도록 하는 것을 보장한다. 평균 입자 크기가 2 내지 4 μm 미만으로 분쇄되어 감소되는 경우, 봉소체의 기하학적 표면에 대한 접촉성이 감소되어 피막이 박편으로 떨어져 나가게 된다. 이는 벽 유동형 필터를 피복하는 본 발명의 경우에는 해당되지 않는다. 이와 관련하여, 입자의 가능한 한 높은 비율이 필터의 기공에 부착되도록 하기 위하여 피복 조성물을 특히 미세하게 분쇄시키는 것이 보다 바람직할 수 있다. 이 경우, 특히 미립자가 기공 내에 확보되므로, 피막이 박편으로 떨어져 나갈 위험이 없다.
- [0030] 고체 미립자 외에, 피복 조성물은 추가의 촉매 활성 성분의 가용성 전구체를 추가로 함유할 수 있으며, 이는 300 내지 600 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 도료를 최종 건조 및 소성시키는 동안 이의 최종 형태로 전환된다.
- [0031] 콜로이드성 용액을 또한 피복 공정에 대한 피복 조성물로서 특히 유리하게 사용할 수 있다. 콜로이드성 용액은 졸이라고 공지된 것을 함유한다. 이는 입자 직경이 1 μm 미만, 바람직하게는 0.5 μm 미만인 예비성형된 고체이다. 사실상 모든 공지된 촉매적 지지 물질이 또한 이러한 유형의 졸로서 사용 가능하다.
- [0032] 이러한 유형의 콜로이드성 용액이 피복 조성물로서 사용되는 경우, 대부분의 콜로이드성 물질은 벽 유동형 필터의 기공에 부착된다. 작은 비율만이 유입 및 배출 통로의 기하학적 벽 표면 위에서 피막을 형성한다.
- [0033] 사용되는 피복 조성물이 상이한 촉매적 기능을 갖는 2종의 물질을 포함하는 경우, 흥미로운 피복 변형체가 수득되는데, 당해 2종 물질중 하나는 벽 유동형 필터의 기공에 부착되도록 보장하는 평균 그레인(grain) 크기를 갖는 한편, 다른 하나는 당해 물질이 필터의 기공으로 투과되지 않도록 실질적으로 방지하는 평균 그레인 크기를 갖는다. 통상적인 피복 조성물은 당해 2종 물질로부터 생성될 수 있다. 이 경우, 상이한 그레인 크기 때문에, 피복 공정 동안, 작은 그레인 크기의 물질이 필터의 기공에 실질적으로 부착되는 반면, 조악한 물질은 피복 동안 유입 통로를 형성하는 유동 통로의 통로 벽에 실질적으로 부착된다.
- [0034] 특히, 피복 조성물은 고체 미립자의 현탁액과 콜로이드성 용액의 혼합물일 수 있다. 이어서, 피복 조성물은 그레인 크기의 다중 모드 분포를 갖는데, 그레인 크기 분포의 하나 이상의 최대치는 1 μm 미만이고 제2 최대치는 1 μm 를 초과한다.
- [0035] 당해 방법의 추가의 양태에서는, 피복 조성물로서 사용되는 후속적 피복 재료의 전구체의 수용액에 대한 준비가 존재한다. 피복 공정 후, 전구체를 건조 및 소성시켜 실제 피복 재료로 전환시킨다. 이러한 방법으로 벽 유동형 필터를 함침시키는 경우, 피복 재료는 콜로이드성 용액을 사용하는 경우와 유사한 방법으로 벽 유동형 필터의 기공에 실질적으로 부착된다.
- [0036] 당해 방법은 단일 조작으로 100g/l의 피복 농도를 도포하는 데 사용될 수 있다. 필터의 배기 가스 배압은 피복 농도가 증가함에 따라 증가하며, 이는 배기 가스가 필터를 사용하여 처리되는 디젤 엔진의 동력에 부정적인 영향을 미치므로, 도포되는 최대 피복 농도는 75g/l 미만, 특히 바람직하게는 50g/l 미만이다.
- [0037] 이러한 피복 농도는 모든 세 가지 유형의 피복 조성물(촉매 활성 성분의 고체 미립자의 현탁액, 콜로이드성 용액 또는 전구체 용액)로 달성될 수 있다. 현탁액의 경우, 피복 조성물의 고체 농도는 10 내지 20중량%이다.

점도는 0.01 내지 0.5Pa · s이다.

도면

도면1



도면2

