



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103648617 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 04

(21) 申请号 201380002045. 6

代理人 崔征

(22) 申请日 2013. 03. 22

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

B01D 53/94(2006. 01)

10-2012-0031616 2012. 03. 28 KR

B01D 53/56(2006. 01)

B01D 53/86(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

F01N 3/20(2006. 01)

2014. 01. 03

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/KR2013/002383 2013. 03. 22

CN 1420800 A, 2003. 05. 28,

US 6475944 B1, 2002. 11. 05,

(87) PCT国际申请的公布数据

US 6521559 B1, 2003. 02. 18,

W02013/147465 KO 2013. 10. 03

CN 1631531 A, 2005. 06. 29,

(73) 专利权人 现代重工业株式会社

审查员 蒙萌

地址 韩国蔚山广域市东区方鱼津循环道路
1000

专利权人 现代 BNG 铁钢株式会社
韩国宜安德株式会社

(72) 发明人 梁熙星 高准皓 朴赞道 宋锡龙
李在佑 李圣永 朴在炫 金垞载
韩承翰 曹永镇 金兑旻 郑周容

(74) 专利代理机构 北京冠和权律师事务所

11399

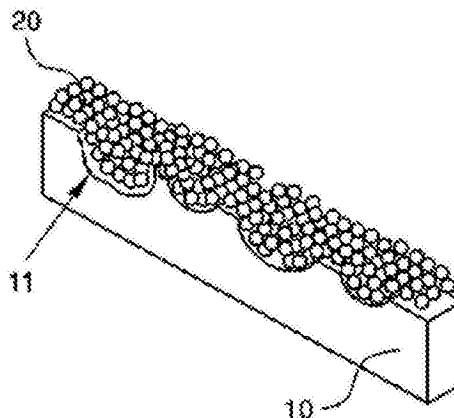
权利要求书1页 说明书8页 附图4页

(54) 发明名称

用于净化船舶废气的金属过滤器及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及用于净化船舶废气的金属过滤器及其制造方法,其目的在于提供可在 250 ~ 300℃ 的温度条件下实现 85% 以上的氮氧化物减少率的用于净化船舶废气的金属过滤器及其制造方法。本发明涉及船舶废气中所含有的氮氧化物进行去除的金属过滤器,上述金属过滤器在具有凹凸模型的金屬基板上涂层低温活性催化剂,从而形成一体式催化剂,上述低温活性催化剂是一种包括钒(V)、钨(W)、氧化铝溶胶(Aluminasol)的粉末载体 Ti-PILC(Pillared Clay)。



1. 一种用于净化船舶废气的金属过滤器,其对船舶废气中所含有的氮氧化物进行去除,其特征在于:

上述金属过滤器在具有凹凸模型的金属基板上涂层低温活性催化剂,上述低温活性催化剂是一种粉末载体 Ti-PILC(Pillared clay),其包括钒(V)、钨(W)、氧化铝溶胶(Aluminasol),

相对于 Ti-PILC 100 重量份,上述低温活性催化剂还包括铈(Ce)前驱体 1~5 重量份、二氧化钛(TiO₂)前驱体 5~20 重量份、铁(Fe)前驱体 1~6 重量份、二氧化硫(SO₂)前驱体 1~5 重量份。

2. 根据权利要求 1 所述的用于净化船舶废气的金属过滤器,其特点在于:

相对于 Ti-PILC(Pillared Clay)100 重量份,上述低温活性催化剂包括钒(V)前驱体 1~10 重量份、钨(W)前驱体 1~5 重量份、氧化铝溶胶(Aluminasol)5~20 重量份。

3. 一种用于净化船舶废气的金属过滤器的制造方法,其对船舶废气中所含有的氮氧化物进行去除,其特点在于,包括如下步骤:

凹凸模型的形成步骤,其在金属基板上形成凹凸模型;

涂层步骤,其将具有凹凸模型的金属基板放入到泥浆状态的低温活性催化剂溶液中,或者通过装置涂覆在金属基板上,从而形成低温活性催化剂涂层,

而上述低温活性催化剂通过如下步骤形成为泥浆状态:

第 1 步骤,其将蒸馏水和钒前驱体(V precursor)相搅拌;

第 2 步骤,其在第 1 步骤后,将 PH 调节为 2~3 的同时,投入钨(W)前驱体并搅拌;

第 3 步骤,其在第 2 步骤后,投入 Ti-PILC 并搅拌;

第 3a 步骤,其在第 3 步骤结束以后,添加二氧化钛(TiO₂)并搅拌;

第 3b 步骤,其在上述 3a 步骤后,额外添加铈(Ce)前驱体、铁前驱体(Fe precursor)、二氧化硫前驱体中选择一个以上前驱体,并搅拌;

第 4 步骤,其在第 3b 步骤后,添加氧化铝溶胶(aluminasol)并搅拌。

4. 根据权利要求 3 所述的用于净化船舶废气的金属过滤器的制造方法,其特点在于:

上述低温活性催化剂在 50~80℃ 的温度环境下形成,Ti-PILC: 蒸馏水满足 3~5:6~8 的重量比。

5. 根据权利要求 3 所述的用于净化船舶废气的金属过滤器的制造方法,其特点在于:

相对于 Ti-PILC 100 重量份,上述低温活性催化剂包括钒(V)前驱体 1~10 重量份、钨(W)前驱体 1~5 重量份、氧化铝溶胶(Aluminasol)5~20 重量份。

6. 根据权利要求 3 所述的用于净化船舶废气的金属过滤器的制造方法,其特点在于,上述第 3b 步骤包括如下步骤:

第 3b-1 步骤,其搅拌第 3a 步骤的搅拌物和铈前驱体(Ce precursor);

第 3b-2 步骤,其搅拌上述第 3a 步骤的搅拌物和铈前驱体、铁前驱体(Fe precursor);

第 3b-3 步骤,其搅拌上述第 3a 步骤的搅拌物、铈前驱体、铁前驱体、二氧化硫前驱体(SO₂ precursor)。

用于净化船舶废气的金属过滤器及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于净化船舶废气的金属过滤器及其制造方法,具体涉及一种在具有凹凸模型的金属基板上涂层(coating)低温活性催化剂而形成的用于净化船舶废气的金属过滤器及其制造方法,上述低温活性催化剂是一种粉末载体 Ti-PILC(Pillared Clay),其包括(support)钒(V)、钨(W)、氧化铝溶胶(Aluminasol)。

背景技术

[0002] 有内燃机的汽车、船舶所排出的废气中含有导致光化烟雾或者酸雨的 NO、NO₂、N₂O 等氮氧化物(NO_x),为了减少氮氧化物的排出量,通常使用净化废气的过滤器,其向废气喷射氨气或者尿素等还原剂,通过活性催化剂的反应,从而转换为无害的 N₂、H₂O。

[0003] 关于氮氧化物排出量的法律规定在严格执行,特别是国际海事组织(IMO)为防止海洋污染而强化了相关法律规定:例如从 2016 年开始,将船舶发动机的氮氧化物排出量从原来每 h14.4 克缩减至 3.4 克。

[0004] 通常,汽车发动机废气中的硫磺成分小于 10ppm,废气温度为 250 ~ 450℃,而船舶发动机废气中的硫磺成分大于 500ppm,水的含量大于 10%,温度为 250 ~ 350℃,所以使用在船舶发动机的用于净化废气的过滤器与使用在汽车上的用于净化废气的过滤器相比,要求更高的耐水和耐硫磺性能,并且在 300℃ 以下温度中可顺利实现其活性。

[0005] 现有的船舶(ship)和工厂(plant)中所使用的减少氮氧化物的技术有压出式催化剂过滤器,其对五氧化二钒(V₂O₅)系列的催化剂物质进行压出后制作,但是上述压出式催化剂过滤器单位密度太小,从而体积很大,并且在低温下催化剂活性急剧下降,所以不能满足船舶的废气排放规定 Tier III。

[0006] 以下[表 1]是在 250 ~ 300℃ 温度范围内,以五氧化二钒(V₂O₅)和层柱粘土矿物质(Pillared Interlayer Clay)为基础的现有压出式催化剂过滤器减少氮氧化物效率的实验结果,实验条件为:N₂平衡、NO1000ppm、NH₃1000ppm、O₂11%、水 10%、CO100ppm、CO₂5%、SO₂500ppm、THC100ppm 空速(Space Velocity)10000h⁻¹。

[0007] [表 1]

[0008]

温度(℃)	250	255	260	265	270	275	280	285	290	295	300
-------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

[0009]

脱硝[DeNO _x](%)	67	68	69	72	74	75	76	77	79	81	81
---------------------------	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

[0010] 如上述表 1 所示,以现有技术想在 300℃ 以下达到 85% 以上的氮氧化物减少率是无法实现的,所以迫切需要开发符合防止环境污染和海洋污染的高度认知和强化规定趋势的活性催化剂技术。

发明内容

[0011] 本发明的目的在于提供一种用于净化船舶废气的金属过滤器及其制造方法,其可在 250 ~ 300℃ 的温度范围下实现 85% 以上的氮氧化物减少率。

[0012] 本发明涉及一种去除船舶废气中所含有的氮氧化物的金属过滤器,上述金属过滤器在具有凹凸模型的金属基板上涂层低温活性催化剂,上述低温活性催化剂在粉末载体 Ti-PILC(Pillared Clay) 上包括钒(V)、钨(W)、氧化铝溶胶(Aluminasol)。

[0013] 本发明中,将适合用于船舶废气金属过滤器的低温活性催化剂涂层在具有凹凸模型的金属基板上,从而可在 250 ~ 300℃ 以下的低温环境中稳定地实现 85% 以上的高氮氧化物减少率。特别是,当本发明适用于具有 250℃ 以下的废气温度范围处理船舶废气的情况下,与现有的用于船舶废气处理技术相比,可实现显著优秀的净化性能。

[0014] 另外,本发明中,对通过形成于金属基板上的凹凸模型所涂层的低温活性催化剂的结合力进行提高,因此与现有净化船舶废气的压出式低温活性催化剂相比,可在水中实现明显优秀的附着力和结合力,从而可有效防止低温活性催化剂随着使用时间从基板脱离导致降低氮氧化物净化性能的现象,从而实现延长使用寿命。

[0015] 另外,本发明具有如下诸多效果:通过适用于船舶废气金属过滤器的低温活性催化剂,提高金属过滤器的净化效率等。

附图说明

[0016] 图 1 是表示根据本发明的金属过滤器构成的示意图;

[0017] 图 2 是表示本发明金属基板的凹凸模型形成过程的一个示意图;

[0018] 图 3 是通过喷丸(shot blast)加工在滚筒表面形成凹凸模型的一个示意图;

[0019] 图 4 是表示根据本发明的金属过滤器的制造工艺的框示意图;

具体实施方式

[0020] 图 1 是表示根据本发明的金属过滤器构成的示意图,本发明涉及一种去除船舶废气中所含有的氮氧化物的金属过滤器,上述金属过滤器 100 在具有凹凸模型 11 的金属基板 10 上涂层低温活性催化剂 20,上述低温活性催化剂 20 是一种粉末载体 Ti-PILC(Pillared Clay) 包括钒(V)、钨(W)、氧化铝溶胶(Aluminasol)。

[0021] 上述低温活性催化剂 20 是用于去除废气中所含有的氮氧化物的低温活性催化剂,在粉末载体 Ti-PILC(Pillared Clay) 上以 Ti-PILC100 重量份为基准包括:钒(V)前驱体(precursor)1 ~ 10 重量份、钨(W)前驱体 1 ~ 5 重量份、氧化铝溶胶(Aluminasol)5 ~ 20 重量份。

[0022] 另外,上述低温活性催化剂以 Ti-PILC100 重量份为基准,还可包括:铈(Ce)前驱体 1 ~ 5 重量份、二氧化钛(TiO_2)前驱体 5 ~ 20 重量份、铁(Fe)前驱体 1 ~ 6 重量份、二氧化硫(SO_2)前驱体 1 ~ 5 重量份。

[0023] 上述 V、W、Ce、Fe、 SO_2 是可对低温活性催化剂进行活性的助催化剂,从而与压出式低温活性催化剂相比,在相对低温下更能活跃地引起(induce)氧化/还原反应。

[0024] 另外,上述 Ce、Fe、 SO_2 不但能够强化对硫磺(sulfur)的耐性,而且可稳定 V、W 和 PILC 的结构,所以在稳定性及耐久性方面可确保低温活性催化剂的性能。

[0025] 上述助催化剂 (promoter) 是在化学反应中为了提高催化剂的活性而添加在固体低温活性催化剂的物质, 助催化剂本身不具有催化作用, 但是一部分助催化剂与催化剂的活性成分相互作用后, 改变活性固体成分的电子结构或者晶体结构, 从而对受催化作用的物质所影响的化学效果进行变化。

[0026] 另外, 如果过量使用助催化剂的金属成分, 则不能均匀地分散在 PILC 载体上, 而是因凝聚或者重叠现象对金属活性面进行沉积, 从而导致降低性能; 如果使用量在比率范围以下, 则降低分散度, 从而降低性能, 在按照特定混合比率进行添加时, 具有优良的活性特性。

[0027] 上述氧化铝溶胶 (Aluminasol) 由溶胶 (sol) 构成, 其具有氧化铝 (Alumina) 单一成分的针状型结构。

[0028] 上述金属基板用于形成金属过滤器, 其材料不会特别限定, 在表面具有多个凹凸模型。换句话说, 如图 2 以及图 3 所示, 上述金属基板通过滚筒 30 在表面形成多个凹凸模型, 上述滚筒 30 通过喷丸加工在表面形成凹凸模型, 在上述基板上所形成的凹凸模型具有如下功能: 增加与低温活性催化剂的接触面积, 从而提高低温活性催化剂的附着力。

[0029] 换句话说, 上述金属基板 10 的表面上形成有凹凸模型, 上述凹凸模型与平板相比扩大了低温活性催化剂的每单位面积的涂层面积, 如上所述, 在形成有凹凸模型金属基板 10 上涂覆低温活性催化剂 20, 附着在金属基板 10 上的低温活性催化剂的边缘位置相对于附着在平板型金属母材的情况, 具有更小的角度, 即使是在相同质量的情况下, 也在加大实际接触面积。

[0030] 图 4 是表示根据本发明的金属过滤器的制造工艺的框示意图, 上述所实现的本发明的金属过滤器包括如下步骤: 凹凸模型的形成步骤, 其在金属基板上形成凹凸模型; 涂层步骤, 其将具有凹凸模型金属基板放入泥浆状态的低温活性催化剂溶液中, 或者通过装置涂覆在金属基板上, 从而达到低温活性催化剂的涂层。

[0031] 另外, 上述低温活性催化剂形成为泥浆状态, 其包括如下步骤: 第 1 步骤, 其将蒸馏水 (DI water) 和钒前驱体 (V precursor) 相搅拌; 第 2 步骤, 其在第 1 步骤后, 将 PH 调节为 2 ~ 3 的同时, 投入钨 (W) 前驱体并搅拌; 第 3 步骤, 其在第 2 步骤后, 投入 Ti-PILC 并搅拌; 第 4 步骤, 其在第 3 步骤后, 添加氧化铝溶胶 (aluminasol) 并搅拌。

[0032] 因上述 Ti-PILC 使用记载在韩国专利登记 10-0415434 上的 Ti-PILC, 或者使用根据离子交换法在层柱粘土 (Pillared Clay) 中置换 Ti 后形成的公知的 Ti-PILC, 故省略对此说明。不过本发明的 Ti-PILC 最好使用记载在专利登记 10-0415434 上的 Ti-PILC。

[0033] 另外, 上述低温活性催化剂在第 3 步骤以后、在第 4 步骤之前还包括如下步骤: 第 3a 步骤, 其添加并搅拌二氧化钛 (TiO_2); 第 3b 步骤, 其在上述 3a 步骤后, 额外添加在铈 (Ce) 前驱体、铁前驱体 (Fe precursor)、二氧化硫前驱体中选择一个以上前驱体并搅拌。

[0034] 换句话说, 上述第 3b 步骤可包括如下步骤: 第 3b-1 步骤, 其搅拌第 3a 步骤的搅拌物和铈前驱体 (Ce precursor); 第 3b-2 步骤, 其搅拌上述第 3a 步骤的搅拌物和铈前驱体、铁前驱体 (Fe precursor); 以及第 3b-3 步骤, 其搅拌上述第 3a 步骤的搅拌物、铈前驱体、铁前驱体、二氧化硫前驱体 (SO_2 precursor)。

[0035] 上述所实现的本发明中, 第一步骤连续进行约 10 ~ 15 分钟, 第二步骤连续进行 10 ~ 30 分钟, 第三步骤连续进行 1 ~ 2 小时, 第 3a 步骤连续进行 1 ~ 2 小时, 第 3b 步骤分

别连续进行 30 ~ 50 分钟,优选地分别连续进行 30 分钟,第 4 步骤连续进行约 25 ~ 35 分钟。

[0036] 如上所述的低温活性催化剂的制造在 50 ~ 80℃ 的温度环境下进行, Ti-PILC: 蒸馏水 (DI water- 不含离子的纯净水) 的比例满足 3 ~ 5:6 ~ 8 的重量比。例如 Ti-PILC 取 30 ~ 50 克, DI water 取 60 ~ 80 毫升。

[0037] 另外,在制造低温活性催化剂时,相对于 Ti-PILC100 的重量份,在各个步骤中所添加的钒前驱体 (V precursor)、钨前驱体、铁前驱体、二氧化硫前驱体、铈前驱体、二氧化钛,包括:钒 (V) 1 ~ 10 重量份、钨 (W) 1 ~ 5 重量份、二氧化钛 (TiO₂) 5 ~ 20 重量份、铁 (Fe) 1 ~ 6 重量份、铈 1 ~ 5 重量份、二氧化硫 (SO₂) 1 ~ 5 重量份。

[0038] 上述钒前驱体以及钨前驱体不会特别限定,作为一个例子,可以使用如偏钒酸铵 (NH₄VO₃) 或者三氯氧钒 (VOCl₃) 等一样的钒前驱体,钨前驱体可使用钨酸铵 ((NH₄)₁₀H₂(W₂O₇)₆)。另外,因上述各个前驱体使用如硝酸铵等公知的金属前驱体,故省略对其的详细说明。

[0039] 以下,根据实施例对本发明进行说明。

[0040] 实施例 1

[0041] 依次通过如下步骤制造泥浆状态的低温活性催化剂:第 1 步骤,其将蒸馏水 (DI water) 和钒前驱体 (V precursor) 搅拌 30 分钟;第 2 步骤,其在第 1 步骤后将 PH 调节为 2 ~ 3 的同时,投入钨 (W) 前驱体并搅拌 30 分钟;第 3 步骤,其在第 2 步骤后,投入 Ti-PILC 并搅拌 2 小时;第 3a 步骤,其在第 3 步骤后,添加二氧化钛 (TiO₂) 并搅拌 2 小时;第 3b 步骤,其在上述 3a 步骤后,添加铈 (Ce) 前驱体搅拌 30 分钟;第 4 步骤,其在第 3b 步骤后,添加氧化铝溶胶 (aluminasol) 并搅拌 30 分钟,

[0042] 其中,相对于 Ti-PILC100 重量份, PILC 载体 Ti-PILC 包括 V3 重量份、W 3 重量份、TiO₂5 重量份、Ce2 重量份、氧化铝溶胶 (Aluminasol) 8 重量份。

[0043] 此时,上述 Ti-PILC 和 DI (De-ionized) water (不含离子的纯净水) 具有 4:7 的重量比。

[0044] 实施例 2

[0045] 在形成有凹凸模型的金属基板 (不锈钢材料) 上涂覆并涂层根据实施例 1 的泥浆状态的低温活性催化剂,对其进行干燥焙烧后形成有低温活性催化剂涂层的金属过滤器,对此,在 250 ~ 300℃ 温度条件下对氮氧化物减少率进行实验。其结果显示于如下表 2 中。

[0046] [表 2]

[0047]

温度 (℃)	250	255	260	265	270	275	280	285	290	295	300
--------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

[0048]

脱硝 [DeNO _x] (%)	80	80	82	83	85	85	86	88	89	90	92
-----------------------------	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

[0049] (实验条件: N₂ 平衡、NO1000ppm、NH₃1000ppm、O₂11%、水 10%、CO100ppm、CO₂5%、SO₂500ppm、THC100ppm、空速 (Space Velocity) 20000h⁻¹)。

[0050] 如上述表 2 所示,在 250℃ 以上的条件下可实现 80% 以上的氮氧化物减少率,并且

在 295℃ 以上可实现 90% 的氮氧化物减少率。

[0051] 实施例 3

[0052] 在形成有凹凸模型的陶瓷基板(Ceramic Substrate) (例如, 堇青石基板(Cordierite substrate))上涂覆并涂层根据实施例 1 的泥浆状态的低温活性催化剂, 并且对其进行干燥焙烧后形成有低温活性催化剂涂层的陶瓷金属过滤器(堇青石材料的蜂窝形状基板), 对此, 在 250 ~ 300℃ 温度条件下对氮氧化物减少率进行实验。其结果显示于如下表 3 中。此时的实验条件与实施例 2 中的实验条件相同。

[0053] [表 3]

[0054]

温度 (℃)	250	255	260	265	270	275	280	285	290	295	300
脱硝 [DeNOx] (%)	82	82	82	83	84	84	88	89	89	90	91

[0055] 如上述表 3 所示, 确认到在 250℃ 以上的条件下可实现 82% 以上的氮氧化物减少率, 在 295℃ 以上可实现 90% 的氮氧化物减少率。

[0056] 实施例 4

[0057] 依次通过如下步骤制造泥浆状态的低温活性催化剂: 第 1 步骤, 其将蒸馏水 (DI water) 和钒前驱体 (V precursor) 搅拌 30 分钟; 第 2 步骤, 其第 1 步骤后, 将 PH 调节为 2 ~ 3 的同时, 投入钨 (W) 前驱体并搅拌 30 分钟; 第 3 步骤, 其第 2 步骤后, 投入 Ti-PILC 并搅拌 2 小时; 第 3a 步骤, 其第 3 步骤后, 添加二氧化钛 (TiO₂) 并搅拌 2 小时; 第 3b-1 步骤, 其在上述 3a 步骤后, 添加铈 (Ce) 前驱体并搅拌 30 分钟; 第 3b-2 步骤, 其在上述第 3b-1 步骤后, 投入铁前驱体并搅拌 30 分钟; 第 4 步骤, 其第 3b-2 步骤后, 添加氧化铝溶胶 (aluminasol) 并搅拌 30 分钟,

[0058] 其中, 相对于 Ti-PILC100 重量份, PILC 载体 Ti-PILC 包括 V3 重量份、W 3 重量份、TiO₂5 重量份、Ce2 重量份、Fe3 重量份、氧化铝溶胶 (Aluminasol) 15 重量份

[0059] 此时, 上述 Ti-PILC 和 DI (De-ionized) water (不含离子的纯净水) 具有 4:7 的重量比。

[0060] 实施例 5

[0061] 在形成有凹凸模型的金属基板(不锈钢材料)上涂覆并涂层根据实施例 4 的泥浆状态的低温活性催化剂, 并且对其进行干燥焙烧后形成有低温活性催化剂涂层的金属过滤器, 对此, 在 250 ~ 300℃ 温度条件下对氮氧化物减少率进行实验。其结果显示于如下表 4 中。此时, 实验条件与实施例 2 中的实验条件相同。

[0062] [表 4]

[0063]

温度 (℃)	250	255	260	265	270	275	280	285	290	295	300
脱硝 [DeNOx] (%)	87	87	87	88	88	88	89	89	90	90	90

[0064] 如上述表 4 所示, 确认到在 250℃ 以上的条件下可实现 87% 以上的氮氧化物减少率, 并且可预测到在 290℃ 以上的温度条件下实现 90% 的氮氧化物减少率。

[0065] 实施例 6

[0066] 在形成有凹凸模型的陶瓷基板上涂覆并涂层根据实施例 4 的泥浆状态的低温活性催化剂,对其进行干燥焙烧后形成有低温活性催化剂涂层的陶瓷金属过滤器,对此,在 250 ~ 300℃温度条件下对氮氧化物减少率进行实验。其结果显示于如下表 5 中。此时,实验条件与实施例 2 中的实验条件相同。

[0067] [表 5]

[0068]

温度 (℃)	250	255	260	265	270	275	280	285	290	295	300
脱硝 [DeNOx] (%)	86	87	88	88	88	89	90	90	90	91	93

[0069] 如上述表 5 所示,确认到在 250℃以上的条件下可实现 86% 以上的氮氧化物减少率,并且在 280℃以上可实现 90% 的氮氧化物减少率。

[0070] 实施例 7

[0071] 依次通过如下步骤制造泥浆状态的低温活性催化剂:第 1 步骤,其将蒸馏水 (DI water) 和钒前驱体 (V precursor) 搅拌 30 分钟;第 2 步骤,其第 1 步骤后,将 PH 调节为 2 ~ 3 的同时,投入钨 (W) 前驱体并搅拌 30 分钟;第 3 步骤,其第 2 步骤后,投入 Ti-PILC 并搅拌 2 小时;第 3a 步骤,其第 3 步骤后,添加二氧化钛 (TiO₂) 并搅拌 2 小时;第 3b-1 步骤,其在上述 3a 步骤后,添加铈 (Ce) 前驱体并搅拌 30 分钟;第 3b-2 步骤,其在上述第 3b-1 步骤后,投入铁前驱体并搅拌 30 分钟;第 3b-3 步骤,其在 3b-2 步骤后,投入二氧化硫前驱体 (SO₂precursor) 并搅拌 30 分钟;第 4 步骤,其第 3b-3 步骤后,添加氧化铝溶胶 (aluminasol) 并搅拌 30 分钟,

[0072] 其中,相对于上述 Ti-PILC100 重量份,PILC 载体 Ti-PILC 包括 V3 重量份、W 3 重量份、TiO₂5 重量份、Ce2 重量份、Fe3 重量份、SO₂2 重量份、氧化铝溶胶 (Aluminasol) 15 重量份。

[0073] 此时,上述 Ti-PILC 和 DI (De-ionized) water (不含离子的纯净水) 具有 4:7 的重量比。

[0074] 实施例 8

[0075] 在形成有凹凸模型的金属基板 (不锈钢材料) 上涂覆并涂层根据实施例 7 的泥浆状态的低温活性催化剂,并且对其进行干燥焙烧后,形成有低温活性催化剂涂层的金属过滤器,对此,在 250 ~ 300℃温度条件下对氮氧化物减少率进行实验。其结果显示于如下表 6 中。此时,实验条件与实施例 2 中的实验条件相同。

[0076] 表 6

[0077]

温度 (℃)	250	255	260	265	270	275	280	285	290	295	300
脱硝 [DeNOx] (%)	80	81	81	85	90	91	93	93	94	96	96

[0078] 如上述表 6 所示,确认到在 250℃以上的条件下可实现 80% 以上的氮氧化物减少率,并且在 270℃以上可实现 90% 的氮氧化物减少率。

[0079] 实施例 9

[0080] 在形成有凹凸模型的陶瓷基板上涂覆并涂层根据实施例 7 的泥浆状态的低温活性催化剂,并且对其进行干燥焙烧,从而形成有低温活性催化剂涂层的陶瓷金属过滤器,对此,在 250 ~ 300℃ 温度条件下对氮氧化物减少率进行实验。其结果显示于如下表 7 中。此时,实验条件与实施例 2 中的实验条件相同。

[0081] [表 7]

[0082]

温度 (℃)	250	255	260	265	270	275	280	285	290	295	300
脱硝 [DeNOx] (%)	82	82	90	91	90	91	93	95	96	97	97

[0083] 如上述表 7 所示,确认到在 250℃ 以上可实现 82% 的氮氧化物减少率,并且在 260℃ 以上可实现 90% 的氮氧化物减少率。

[0084] 根据表 2 至表 7,可以确认根据本发明用于净化船舶废气金属过滤器的低温活性催化剂按照实施例 1< 实施例 4< 实施例 7 的顺序,氮氧化物减少率逐渐变佳。

[0085] 另外,通常,在使用金属基板时的氮氧化物减少率低于使用陶瓷基板时的氮氧化物减少率,但是本发明利用具有凹凸面的金属基板 10,从而可实现与陶瓷基板相同程度的氮氧化物减少率。

[0086] 另外,实际船舶运行的空速(space velocity)为 5,000 ~ 10,000h⁻¹,因此与上述实施例 2、3、5、6、8、9 的实验条件 SV20000h⁻¹相比,反应气体与低温活性催化剂区域间的反应时间增加,并且概率上可反应的气体也增加,因此与表 2 至表 7 中所确认的性能相比,更能提高氮氧化物减少率。

[0087] 实施例 10

[0088] 对上述实施例 8 的金属过滤器、实施例 9 的陶瓷过滤器以及现有的用于船舶的压出式催化剂过滤器的催化剂附着性进行评价,其结果显示在表 8 中。

[0089] 评价催化剂附着性的操作为如下:将各个试片分别放入到盛有水的烧杯中,并且将各个烧杯放入到超声波洗涤装置中,从而在 40MHz 的频率下施加 3 分钟超声波,然后将各个试片充分地干燥 24 个小时,之后测量其重量并计算催化剂的损失量和附着性。

[0090] [表 8]

	压出式催化剂过滤器 (对比群)	金属过滤器 (实施例 8)	陶瓷过滤器 (实施例 9)
附着性结果	75%	95%	45%

[0092] 附着性实验用以评价催化剂与基板间的结合力,催化剂结合力越弱,附着在基板上的催化剂就越少,从而可消除氮氧化物的反应区域也减少,因此可判断用于净化船舶废气的过滤器的氮氧化物消除性能整体下降。

[0093] 如上述表 8 所示,过滤器的附着性按照以下顺序变佳:现有的压出式催化剂过滤器< 根据本发明的陶瓷金属过滤器< 根据本发明的金属过滤器。

[0094] 在实现如上所述的优秀附着性的方面,主要基于氧化铝(Alumina)单一成分的具

有针状型结构的溶胶(sol)状态的上述氧化铝溶胶(Aluminasol)的使用及其适当的组成比,以及具有凹凸模型结构等的上述金属基板的表面特性。

[0095] 本发明并不限于如上所述的优选实施例,在不脱离权利要求范围中所请求的本发明的主旨的范围内,本发明所属的技术领域的具有一般知识的技术人员可进行各种变形实施,并且如上所述的变更应包括在权利要求范围中。

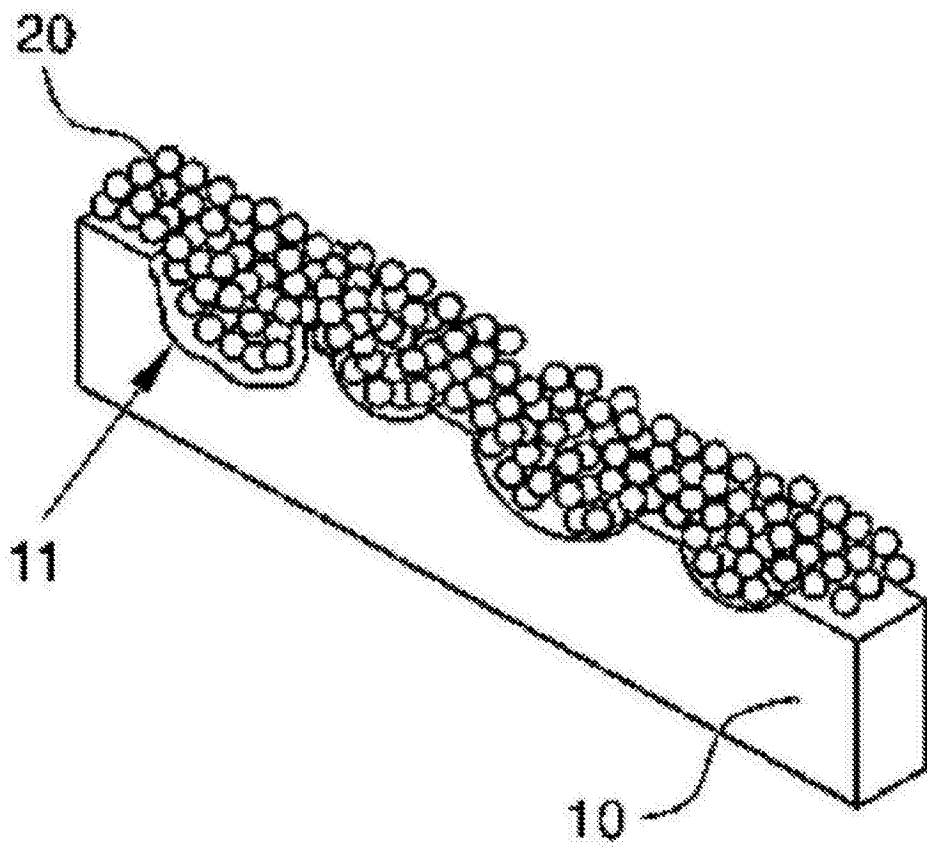


图 1

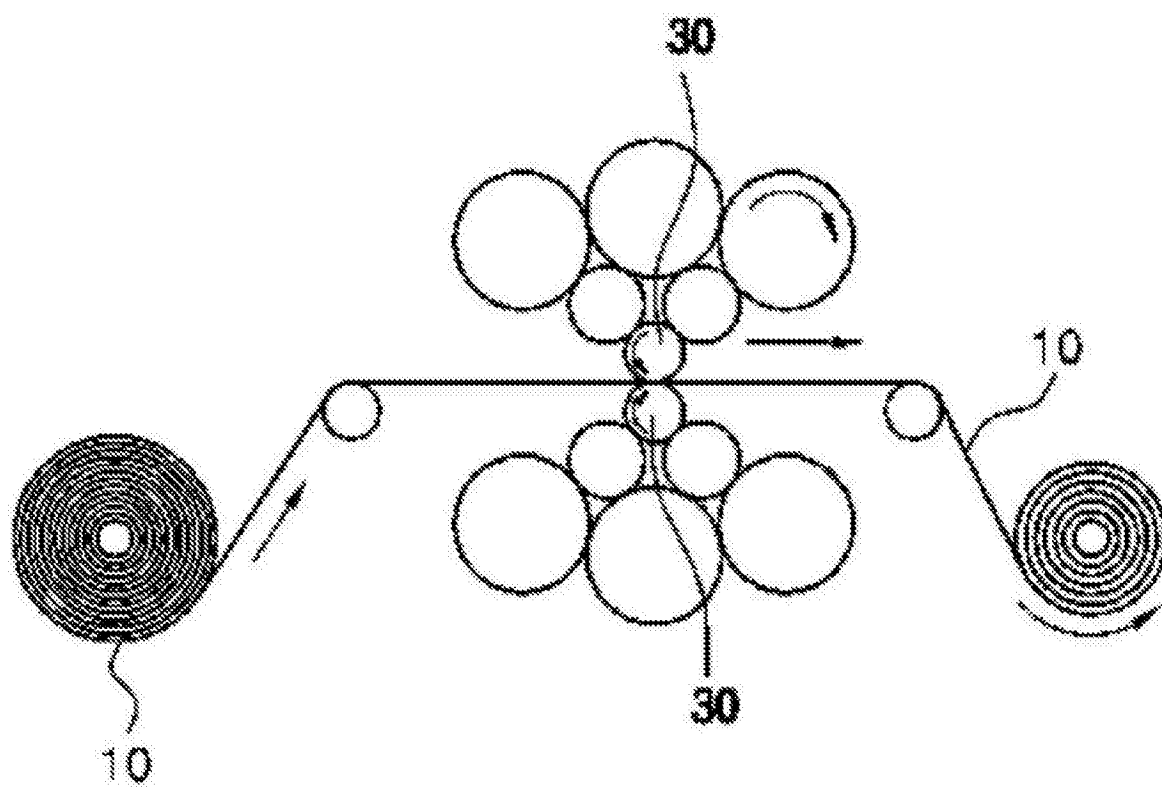


图 2

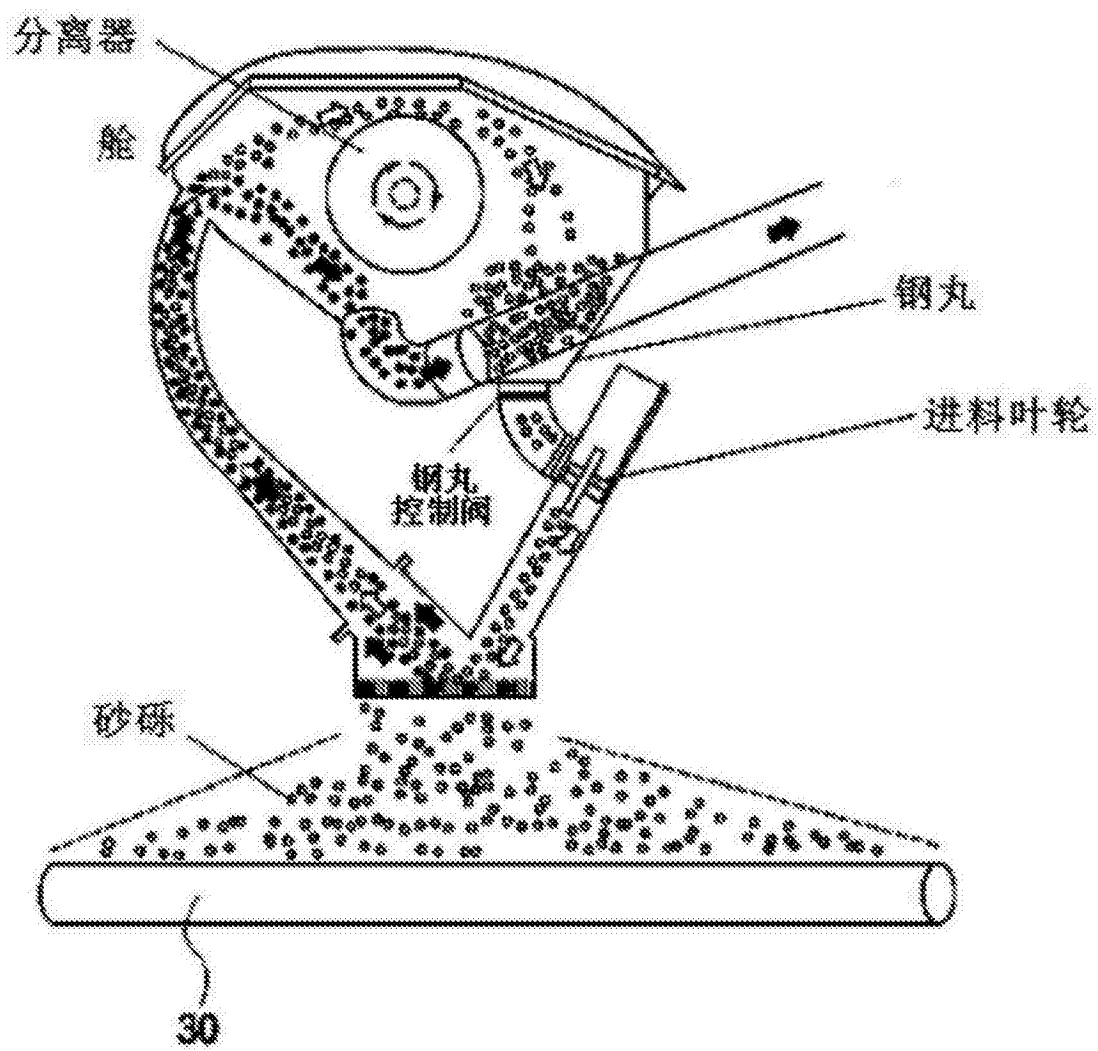


图 3

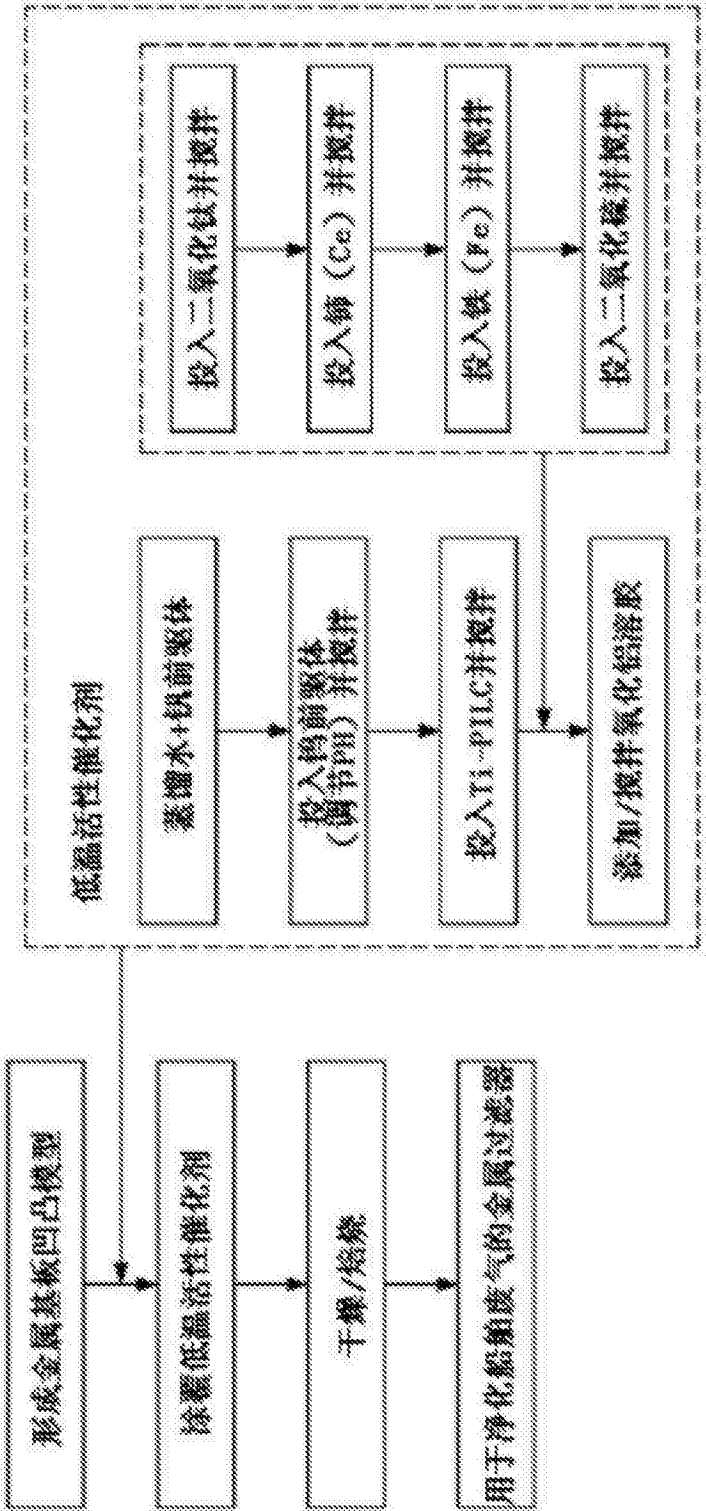


图 4