



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년04월26일

(11) 등록번호 10-1852378

(24) 등록일자 2018년04월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 23/44 (2006.01) B01D 53/94 (2006.01)

B01J 29/76 (2006.01) F01N 3/035 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7014074

(22) 출원일자(국제) 2011년07월01일

심사청구일자 2016년06월30일

(85) 번역문제출일자 2013년05월31일

(65) 공개번호 10-2013-0115288

(43) 공개일자 2013년10월21일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/003258

(87) 국제공개번호 WO 2012/059145

국제공개일자 2012년05월10일

(30) 우선권주장

PA201000991 2010년11월02일 덴마크(DK)

PA201001111 2010년12월09일 덴마크(DK)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020070048250 A\*

US07485271 B2\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

할도르 토프쉐 에이/에스

덴마크 디케이-2800 콩겐스 링비 할도르 토프쉐  
알레 1

(72) 발명자

요한슨 켈드

덴마크 디케이-3600 프레데릭순드 순드빌릴 하스  
페홀름 알레 4

(74) 대리인

특허법인와이에스장

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 이소영

(54) 발명의 명칭 촉매화된 미립자 필터의 제조 방법 및 촉매화된 미립자 필터

**(57) 요 약**

촉매화된 미립자 필터의 제조 방법 및 방법에 의해 제조된 미립자 필터.

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- a) 분산면 및 투과면을 갖는 다공성 필터체를 제공하는 단계,
- b) 질소 산화물의 선택적 촉매 환원에 활성인 제 1촉매 조성물의 입자를, 일산화탄소, 탄화수소 및 암모니아의 산화에 활성인 제 2촉매 조성물의 입자, 그리고 제 2촉매 조성물과 조합하여 암모니아의 질소로의 선택적 산화에 활성인 제 3촉매 조성물의 입자와 함께 함유하는 촉매 워시코트를 제공하며, 제 1촉매 조성물의 입자는 미립자 필터의 평균 기공 크기 미만의 모드 입자 크기를 갖고, 제 2 및 제 3촉매 조성물의 입자는 미립자 필터의 평균 기공 크기보다 큰 모드 입자 크기를 갖는 단계,
- c) 필터체를 투과면의 출구 단부로 워시코트의 도입에 의해 촉매 워시코트로 코팅하는 단계, 및
- d) 코팅된 필터체를 건조하고 열처리하여 촉매화된 미립자 필터를 얻는 단계를 포함하는, 촉매화된 미립자 필터의 제조 방법.

#### 청구항 2

제 1항에 있어서, 제 1촉매 조성물은:

- (i) 철 및/또는 구리로 촉진된 제올라이트;
- (ii) 실리카 알루미늄 포스페이트;
- (iii) 이온교환된 제올라이트 또는 실리카 알루미늄 포스페이트;
- (iv) 티타니아 지지체, 알루미나 지지체, 지르코니아 지지체, 실리카 지지체 또는 그것들의 혼합물 상에서 산화텅스텐과 혼합된 산화세륨 중 적어도 하나인 하나 이상의 비천 금속 산화물 및 촉매 지지체 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 3

제 2항에 있어서, 제올라이트는 베타 제올라이트 또는 캐버자이트 제올라이트인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 4

제 2항에 있어서, 캐버자이트 구조를 갖는 실리카 알루미나 포스페이트는 구리로 촉진된 SAPO 34 촉매인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 5

제 1항에 있어서, 제 2촉매 조성물은 적어도 하나의 알루미나, 티타니아, 세리아, 실리카 및 지르코니아 지지체 상에 지지된 백금과 팔라듐의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 6

제 1항에 있어서, 제 3촉매 조성물은 구리 및/또는 철 촉진된 제올라이트 또는 캐버자이트 구조를 갖는 구리 및/또는 철 촉진된 실리카 알루미나 포스페이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 7

제 6항에 있어서, 제올라이트는 베타 제올라이트 또는 캐버자이트 구조를 갖는 제올라이트인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 8

제 1항에 있어서, 필터는 길이방향 다공성 벽, 개방 입구 단부 및 막힌 출구 단부를 갖는 통로의 분산면, 그리고 막힌 입구 단부 및 개방 출구 단부를 갖는 통로의 투과면에 의해 분할된 복수의 길이방향 통로를 갖는 벽 흐

를 모노리스의 형태인 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 9

제 1항에 있어서, 워시코트는 투과면의 출구 단부로부터 도입되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 10

제 1항에 있어서, 워시코트는 투과면의 입구 단부를 막기에 앞서 적용되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 11

제 1항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 따라서 제조되는 촉매화된 미립자 필터.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 다기능 촉매화된 디젤 미립자 필터에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 알려진 선택적 촉매 환원(SCR) 공정에 의한 질소 산화물의 제거에 활성, 그리고 배기가스에 함유된 탄화수소 및 일산화탄소의 물 및 이산화탄소로의 산화 전환, 그리고 SCR에서 환원제로서 사용된 과량의 암모니아의 질소로의 전환을 위한 산화 활성을 둘다 갖는 촉매화된 미립자 필터의 제조 방법에 관한 것이다.

[0002]

더욱이, 본 발명은 입구/분산면 및 필터 벽에서 SCR 촉매로 촉매화되고, 필터의 출구/투과면에서 산화 촉매와 함께 암모니아 슬립 촉매로 촉매화되는 촉매화된 입자 필터를 제공한다.

## 배경 기술

[0003]

미연소 탄화수소에 더하여, 디젤 배기는 질소 산화물( $\text{NO}_x$ ) 및 미립자 물질을 함유한다.  $\text{NO}_x$ , 탄화수소 및 미립자 물질은 건강 및 환경의 위험을 나타내는 재료 및 화합물이고 입자 필터 및 몇 개의 촉매 유닛을 통해 배기를 통화시킴으로써 엔진 배기가스로부터 감소 또는 제거되어야 한다.

[0004]

전형적으로, 이를 필터는 별집모양 벽 흐름 필터이며, 미립자 물질은 별집모양 필터의 격벽 상에 또는 안에 포획된다.

[0005]

미립자 필터에 더하여, 본 분야에 개시된 배기가스 클리닝 시스템은 암모니아와의 반응에 의해  $\text{NO}_x$ 의 질소로의 선택적 환원에 활성인 촉매 유닛 외에 디젤 산화 촉매를 포함한다.

[0006]

SCR에 사용하기 위한 배기가스에 주입된 과량의 암모니아를 제거하기 위해, 수많은 알려진 배기가스 클리닝 시스템은 암모니아의 질소로의 전환을 촉매화하는 하류 촉매 유닛, 소위 암모니아 슬립 촉매를 추가로 포함하다.

[0007]

상기 언급된 반응을 촉매로 코팅된 다기능 디젤 미립자 필터가 본 분야에 알려져 있다.

[0008]

알려진 다기능 필터에서 다른 촉매들이 세그먼트로 되어 있거나 필터의 다른 구역들에서 구역 코팅된다.

[0009]

필터 상에 다른 촉매의 세그먼트 또는 구역 코팅은 값비싸고 어려운 제조 공정이다.

[0010]

미국 제2010/0175372호는 한 구체예에서 필터의 분산면에서는 SCR 촉매로, 그리고 투과면에서는 암모니아 산화 촉매 및 디젤 산화 촉매로 촉매화되는 필터를 갖는 디젤 배기가스 처리 시스템을 개시한다. SCR 촉매는 전체 필터 기판상에 워시코팅되고 이어서 출구 필터 채널에서 암모니아 산화 촉매로 도포된다. 디젤 산화 촉매는 출구 채널에서 암모니아 산화 촉매 상에 덧층으로서 도포된다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0011]

알려진 기술과 비교해, 본 발명은 질소 산화물의 암모니아로의 선택적 환원 그리고 탄화수소, 일산화탄소 및 과량의 암모니아의 제거를 위해, 다른 촉매로 촉매화되는 미립자 필터의 제조에 대한 더 쉬운 방법을 제안한다.

### 과제의 해결 수단

- [0012] 따라서, 본 발명은
- [0013] a) 분산면 및 투과면을 갖는 다공성 필터체를 제공하는 단계;
- [0014] b) 질소 산화물의 선택적 촉매 환원에 활성인 제 1촉매 조성물의 입자를, 일산화탄소, 탄화수소 및 암모니아의 산화에 활성인 제 2촉매 조성물의 입자, 그리고 제 2촉매 조성물과 조합하여 암모니아의 질소로의 선택적 산화에 활성인 제 3촉매 조성물의 입자와 함께 함유하는 촉매 워시코트를 제공하며, 제 1촉매 조성물의 입자는 미립자 필터의 평균 기공 크기 미만의 모드 입자 크기를 갖고, 제 2 및 제 3촉매 조성물의 입자는 미립자 필터의 평균 기공 크기보다 큰 모드 입자 크기를 갖는 단계;
- [0015] c) 필터체를 투과면의 출구 단부로 워시코트의 도입에 의해 촉매 워시코트로 코팅하는 단계; 및
- [0016] d) 코팅된 필터체를 건조하고 열처리하여 촉매화된 미립자 필터를 얻는 단계를 포함하는, 촉매화된 미립자 필터의 제조 방법을 제공한다.
- [0017] 본원의 이전 및 하기 설명에 사용된 용어 "입구 단부"는 필터되지 않은 가스에 의해 접촉되는 필터 및 채널의 단부를 의미하고, "출구 단부"는 필터된 가스가 필터체를 떠나는 필터 및 채널의 단부를 의미한다.
- [0018] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "분산면" 및 "투과면"은 각각 미립자 함유 배기가스에 면하는 필터의 흐름 통로 그리고 필터된 배기가스에 면하는 흐름 통로를 의미한다.
- [0019] 본 발명에 따르는 방법의 주요 이점은 필터가 다른 반응을 촉매화하는 3개 타입의 촉매 조제물을 함유하는 단일 워시코트로 코팅될 수 있다는 것이다. 워시코트를 투과면의 출구 단부에 도입할 때, SCR 촉매 입자는 다공성 필터 벽 및 분산면으로 확산하는 한편, 탄화수소/일산화탄소 산화 촉매 및 암모니아 산화 촉매 입자는 필터 투과면에서 격벽의 기공들 외부에 보유될 것이다. 이로써, 다기능 촉매화된 필터의 제조는 더 쉽고 저렴한 생산 설정에 의하여 훨씬 개선된다.
- [0020] 촉매 입자의 혼합물 형태의 다른 타입의 촉매로 필터를 코팅하는 추가 이점은 냉시동 동안 개선된 열 이동 및 예열에서 발견된다. 그 결과 지금까지 알려진 것보다 일찍 시동 후 환원제의 주입 및 SCR NOx 반응 제거를 시작하는 것이 가능하다.
- [0021] 본 발명의 한 구체예에 따르면, NOx의 선택적 촉매 환원에 활성인 워시코트의 제 1촉매 입자는 적어도 하나의 제올라이트, 실리카 알루미늄 포스페이트, 이온교환된 제올라이트, 또는 철 및/또는 구리로 촉진된 실리카 알루미늄 포스페이트, 티타니아 지지체, 알루미나 지지체, 지르코니아 지지체 또는 실리카 지지체 상에서 산화텅스텐과 혼합된 산화 세륨 중 적어도 하나인 하나 이상의 비천 금속 산화물 및 촉매 지지체를 포함한다.
- [0022] 본 발명에 사용하기 위한 바람직한 제올라이트는 베타 제올라이트 또는 캐버자이트 제올라이트이다.
- [0023] 본 발명에서 사용하기 위한 캐버자이트 구조를 갖는 바람직한 실리카 알루미나 포스페이트는 구리로 촉진된 SAPO 34이다.
- [0024] 본 발명의 다른 구체예에 따르면, 탄화수소, 일산화탄소 및 암모니아의 산화에 활성인 제 2촉매 조성물은 적어도 하나의 알루미나, 티타니아, 세리아, 지르코니아 상에 지지된 백금 및 팔라듐의 혼합물을 포함한다.
- [0025] 본 발명의 추가 구체예에서, 암모니아의 질소로의 선택적 산화에 활성인 제 3촉매 조성물은 구리 및/또는 철 촉진된 제올라이트 또는 캐버자이트 구조를 갖는 구리 및/또는 철 촉진된 실리카 알루미나 포스페이트를 포함하고, 바람직하게는 촉진된 제올라이트는 베타 제올라이트 또는 캐버자이트 제올라이트이다.
- [0026] 본 발명에 사용하기 위한 워시코트를 형성하기 위해, 보통 입자 형태의 제 1, 제 2 및 제 3촉매 조성물은 필요한 입자 크기로 밀링 또는 응집되고, 물 또는 유기 용매에 혼탁되고, 선택적으로 결합제, 점도 개선제, 발포제 또는 다른 가공처리 보조제가 첨가된다.
- [0027] 워시코트는 제 1, 제 2 및 제 3촉매 입자들을 단일 혼탁액으로서 혼탁하거나 또는 3개의 다른 혼탁액을 제조하고, 즉 제 1은 SCR 촉매 입자로, 제 2는 탄화수소/일산화탄소/암모니아 산화 촉매 입자로, 그리고 제 3은 선택적 암모니아 산화 촉매 입자로 제조하고, 3개의 혼탁액을 부피 비율로 혼합함으로써 제조되어, 워시코트를 제 1, 제 2 및 제 3촉매 입자의 필요한 양으로 제조할 수 있다.
- [0028] 상기에 이미 언급된 바와 같이, SCR 촉매 입자를 필터의 워시코팅 동안 격벽으로 효과적으로 확산시키고, 산화 촉매 조성물을 투과면으로부터 분산면으로의 확산으로부터 방지하도록 허용하기 위해, SCR 촉매는 필터의 평균 기공 직경보다 작은 평균 입자 크기를 갖고, 암모니아 및 탄화수소/일산화탄소 산화 촉매 조성물은 평균 기공

직경보다 큰 평균 입자 크기를 가진다.

- [0029] 본 발명의 바람직한 구체예에 따르면, 필터는 길이방향 다공성 벽, 개방 입구 단부 및 플러그로 막힌 출구 단부를 갖는 통로의 분산면, 그리고 플러그로 막힌 입구 단부 및 개방 출구 단부를 갖는 통로의 투과면에 의해 분할된 복수의 길이방향 통로를 갖는 벽 흐름 모노리스의 형태이다.
- [0030] 필터체는 진공 감압을 필터를 통해 적용하는 단계, 워시코트를 가압하는 단계를 포함하는 통상의 실시에 따라 또는 침지 코팅에 의해 워시코팅된다.
- [0031] 진공 워시코트 공정을 사용할 때, 진공은 분산면의 입구 단부에서 만들어진다.
- [0032] 침지 코팅 공정을 사용할 때, 필터는 먼저 투과면의 출구 단부를 갖는 워시코트용에 침지되고 실질적으로 담겨진다. 이 공정에서 투과면의 입구 단부는 코팅 동안 막히지 않을 수 있다.
- [0033] 더욱이, 본 발명은 본 발명에 따르는 상기 설명된 구체예들 중 어떤 것에 따라서 제조되는 촉매화된 미립자 필터를 제공한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 본 발명에 사용하기 위한 적합한 필터 재료의 예는 탄화규소, 알루미늄 티타네이트, 코디아라이트, 알루미나, 몰라이트 또는 그것들의 조합이다.
- [0035] 필터 상에서 제 1촉매의 양은 전형적으로 20 내지 180 g/1이고, 필터 상에서 조합된 제 2 및 제 3촉매 조성물의 양은 전형적으로 10 내지 80 g/1이다. 필터 상에서 총 촉매 로딩은 전형적으로 40 내지 200 g/1의 범위이다.
- [0036] 따라서 제조된 필터의 이점은 분리된 필터 및 촉매 유닛을 갖는 알려진 배기가스 클리닝 시스템과 비교해, 낮아진 압력 강하 및 개선된 연료이다.
- [0037] **실시예**
- [0038] 약 60%의 다공성 및 약 18  $\mu\text{m}$ 의 벽 평균 기공 크기를 갖는 종례의 높은 다공성 막힌 SiC 벽 흐름 필터체가 적용된다.
- [0039] 제 1촉매의 혼탁액은 리터 필터당 200 ml의 탈염수 중에 2% 구리로 촉진된 100 g의 실리카 알루미늄 포스페이트 SAPO-34를 혼합하고 분산시킴으로써 만들어진다. 분산제 Zephrym PD-7000 및 소포제를 첨가한다. 혼탁액을 비드밀에서 밀링한다. 혼탁액의 평균 입자 크기는 5 내지 10  $\mu\text{m}$ 이고 벽 흐름 필터의 벽에서 기공들의 평균 기공 직경 미만이다.
- [0040] 제 2촉매 조성물의 혼탁액은 제 1단계에서 필터 벽 평균 기공 크기보다 큰 평균 입자 크기의 알루미나 입자상에 부착된 백금 팔라듐의 혼합물(물비율 3:1)로부터 제조된다. 혼합물의 혼탁액은 리터 필터당 40 ml의 탈염수 중에 20 g의 이 분말을 혼합함으로써 제조된다. 제 2단계에서 제 3촉매 조성물의 혼탁액은 필터 벽 평균 기공 크기보다 큰 모드 입자 크기를 갖고 1.0% 구리를 갖는 베타 제올라이트 분말로부터 제조된다. 혼탁액은 리터 필터 당 40 ml의 탈염수 중에 20 g의 구리 베타 제올라이트 분말을 혼합하고 분산시킴으로써 제조된다. 분산제 Zephrym PD-7000 및 소포제를 첨가한다. 그 다음 두 단계로부터의 혼탁액을 혼합하고 더 분산시킨다. 최종 혼탁액의 모드 입자 크기는 벽 흐름 필터의 벽에서 기공들의 평균 기공 직경보다 크다.
- [0041] 그 다음 조합된 제 2촉매 및 제 3촉매 조성물의 혼탁액을 제 1 SCR 촉매 조성물의 혼탁액과 혼합하여, 이로써 최종 워시코팅 촉매 혼탁액을 얻는다.
- [0042] 최종 촉매 혼탁액을 표준 워시코트 방법에 의해 필터 투과면의 출구 단부로부터 필터 상에서 워시코팅한다. 그 다음 코팅된 필터를 건조시키고 750°C에서 하소시킨다.