



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0023543
(43) 공개일자 2015년03월05일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>B01J 23/847</i> (2006.01) <i>B01J 35/04</i> (2006.01)
 <i>B01J 37/00</i> (2006.01) <i>B01J 37/02</i> (2006.01)
 <i>B01D 53/94</i> (2006.01) <i>B01J 23/00</i> (2006.01)
 <i>B01J 35/00</i> (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7036939
 (22) 출원일자(국제) 2013년05월31일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2014년12월30일
 (86) 국제출원번호 PCT/IB2013/001133
 (87) 국제공개번호 WO 2013/179129
 국제공개일자 2013년12월05일
 (30) 우선권주장
 61/654,424 2012년06월01일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 존슨 맛셰이 퍼블릭 리미티드 컴파니
 영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링던 스트리트 25
 5티에이치 플로어
 (72) 발명자
 아틀라이 카네스할링감
 영국 허트포드셔 에스지8 5비엑스 로이스톤 그린
 드리프트 67
 도젤 랄프
 독일 90489 누른베르크 미틀러 쾰링거슈트라세 9
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 송봉식, 정삼영</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 36 항

(54) 발명의 명칭 **바나데이트를 포함하는 선택적 촉매 환원 벽유동형 필터**

(57) 요약

필터는 린번 내연기관의 배기가스로부터 NO_x 기체들의 선택적 촉매 환원(SCR) 및 미립자 물질의 제거를 위한 촉매를 포함하며, 촉매는 알칼리토금속, 천이금속, 희토류 금속, 또는 이들의 조합을 갖는 바나데이트 성분을 포함한다. 바나데이트 성분은 철 바나데이트가 될 수 있다. 필터는 벽유동형 필터 상에 배치된 지지된 바나데이트 성분을 포함한다. 필터의 제조방법은 벽유동형 필터 상에 위시코트로서 지지된 바나데이트 성분의 수성 혼합물을 도포하거나 또는 지지된 바나데이트 성분을 함유하는 조성물을 압출하는 것을 포함한다. 내연기관으로부터 배기가스를 처리하는 방법은 배기가스를 바나데이트 성분을 포함하는 촉매와 접촉시키는 것을 포함한다.

(72) 발명자

르펠트 라이너

독일 96215 리히텐펠스 안 데르 레이트 1

뮌헨 요에르크

독일 96215 리히텐펠스 알트 코부르거 슈트라세 21

구드윈 알렉산드라 차미

영국 허트포드셔 에스지8 7엑스에이치 로이스톤 헤
론 웨이 15

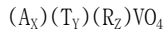
스멜더 구드문트

스웨덴 에스-47196 블레켓 슬라투스바겐 8

특허청구의 범위

청구항 1

벽유동형 필터의 형태의 기질 및 상기 기질 상에 배치된 촉매를 포함하는 필터로서, 상기 촉매는 지지체 및 바나데이트 성분을 포함하며, 상기 바나데이트 성분은 하기 일반식:



[상기 식에서, "A"는 알칼리토금속이고 "X"는 알칼리토금속의 바나데이트(VO_4)에 대한 몰비율이고;

"T"는 천이금속이고 "Y"는 천이금속의 바나데이트에 대한 몰비율이고;

"R"은 희토류금속이고 "Z"는 희토류금속의 바나데이트에 대한 몰비율이고;

$0 \leq X \leq 1$; $0 \leq Y \leq 1$; $0 \leq Z \leq 1$; 및 $X + Y + Z = 1$ 이다]으로 표시되고;

상기 바나데이트 성분은 상기 지지체 상에 지니는, 필터.

청구항 2

제 1 항에 있어서, "A"는 Mg, Ca, Sr, 및 Ba로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 필터.

청구항 3

제 1 항에 있어서, "T"는 Fe, Bi, Al, Ga, In, Cu, Zn, Mo, Cr, Sb 및 Mn으로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 필터.

청구항 4

제 1 항에 있어서, "T"는 Fe인 것을 특징으로 하는 필터.

청구항 5

제 1 항에 있어서, "R"은 Er인 것을 특징으로 하는 필터.

청구항 6

제 1 항에 있어서, "Z"는 0인 것을 특징으로 하는 필터.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 지지체는 TiO_2 , WO_2 및 SiO_2 중 적어도 한가지로 구성되는 군으로부터 선택된 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 필터.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 기질은 입구 단부 부분과 출구 단부 부분을 가지며 상기 기질은 복수의 입구 채널 및 복수의 출구 채널을 포함하는 것을 특징으로 하는 필터.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 촉매는 상기 복수의 입구 채널의 표면 상에 배치되지 않는 것을 특징으로 하는 필터.

청구항 10

제 8 항에 있어서, 상기 촉매는 상기 기질의 출구 단부 부분에서 상기 복수의 입구 채널 및 상기 복수의 출구 채널 상에 배치되는 것을 특징으로 하는 필터.

청구항 11

제 8 항에 있어서, 상기 촉매는 멤브레인의 형태로 상기 복수의 입구 채널의 표면 상에 배치되는 것을 특징으로

하는 필터.

청구항 12

제 8 항에 있어서, 상기 기질의 입구 단부 부분에 배치된 요소 가수분해 촉매를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 필터.

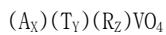
청구항 13

제 8 항에 있어서, 상기 기질의 출구 단부 부분에 배치된 암모니아 산화 촉매를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 필터.

청구항 14

a. 바나데이트 성분을 지지체 재료와 조합하는 단계로서,

바나데이트 성분은 하기 일반식으로 정의된 구조를 가지며:



상기 식에서 "A"는 알칼리토금속이고 "X"는 알칼리토금속의 바나데이트에 대한 몰비율이고;

"T"는 천이금속이고 "Y"는 천이금속의 바나데이트에 대한 몰비율이고;

"R"은 희토류금속이고 "Z"는 희토류금속의 바나데이트에 대한 몰비율이고;

$0 \leq X \leq 1$; $0 \leq Y \leq 1$; $0 \leq Z \leq 1$; 및 $X + Y + Z = 1$ 인 단계;

b. 수성 혼합물을 형성하기 위해 상기 바나데이트 성분과 상기 지지체 재료에 물을 첨가하는 단계;

c. 기질에 상기 수성 혼합물을 도포하는 단계로서, 상기 기질은 벽유동형 필터의 형태인 단계; 및

d. 상기 수성 혼합물의 도포 후 상기 기질을 하소하는 단계

를 포함하는 필터의 제조 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서, "A"는 Mg, Ca, Sr 및 Ba로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제 14 항에 있어서, "T"는 Fe, Bi, Al, Ga, In, Cu, Zn, Mo, Cr, Sb 및 Mn으로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제 14 항에 있어서, "T"는 Fe인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제 14 항에 있어서, 상기 희토류 금속은 Er인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제 14 항에 있어서, Z는 0인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

제 14 항에 있어서, 상기 하소는 650 내지 700℃의 온도에서 일어나는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서, 상기 하소는 1 내지 10 시간 동안 일어나는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 22

제 14 항에 있어서, 상기 지지체 재료는 TiO_2 , WO_2 및 SiO_2 로 구성되는 군으로부터 선택된 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 23

제 14 항에 있어서, 단계 b. 전에, 건조 물질의 혼합물을 제공하기 위해 바나데이트 성분과 지지체 재료에 적어도 하나의 바인더를 첨가하는 단계를 더 포함하며, 건조 물질의 상기 혼합물은 1% 내지 10%의 상기 바나데이트 성분과 50% 내지 95%의 상기 지지체 재료와 10% 내지 25%의 상기 적어도 하나의 바인더를 포함하고, 상기 백분율은 건조 중량 백분율인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 24

제 23 항에 있어서, 건조 물질의 상기 혼합물은 65% 내지 80%의 상기 지지체 재료를 포함하며, 상기 백분율은 건조 중량 백분율인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 25

제 23 항에 있어서, 건조 물질의 상기 혼합물은 0.5% 내지 4%의 상기 바나데이트 성분을 포함하며, 상기 백분율은 건조 중량 백분율인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 26

제 23 항에 있어서, 건조 물질의 상기 혼합물은 3% 내지 13%의 WO_3 를 더 포함하며, 상기 백분율은 건조 중량 백분율인 것을 특징으로 하는 방법.

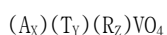
청구항 27

제 14 항에 있어서, 상기 수성 혼합물은 20% 내지 45% 고형물이고, 상기 퍼센트 고형물은 수성 혼합물의 총 중량 당 건조 물질의 중량 백분율인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 28

a. 바나데이트 성분을 지지체 재료와 조합하는 단계로서,

바나데이트 성분은 하기 일반식으로 정의된 구조를 가지며:



상기 식에서 "A"는 알칼리토금속이고 "X"는 알칼리토금속의 바나데이트에 대한 몰비율이고;

"T"는 천이금속이고 "Y"는 천이금속의 바나데이트에 대한 몰비율이고;

"R"은 희토류금속이고 "Z"는 희토류금속의 바나데이트에 대한 몰비율이고;

$0 \leq X \leq 1$; $0 \leq Y \leq 1$; $0 \leq Z \leq 1$; 및 $X + Y + Z = 1$ 인 단계;

b. 수성 혼합물을 형성하기 위해 상기 바나데이트 성분과 상기 지지체 재료에 물을 첨가하는 단계;

c. 압출가능 조성물을 형성하기 위해 상기 수성 혼합물을 유기 시약과 혼합하는 단계;

d. 상기 압출가능 조성물을 복수의 평행한 채널을 갖는 본체로 압출하는 단계; 및

e. 상기 본체를 하소하기 전 또는 후에 상기 복수의 평행한 채널 내에서 각 채널의 한 단부를 막는 단계를 포함하는 필터의 제조 방법.

청구항 29

제 28 항에 있어서, 상기 복수의 평행한 채널 내에서 각 채널의 한 단부를 막는 상기 단계는 상기 본체를 하소하기 전에 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 30

제 28 항에 있어서, 단계 b. 전에, 건조 물질의 혼합물을 제공하기 위해 바나데이트 성분과 지지체 재료에 적어도 하나의 바인더를 첨가하는 단계를 더 포함하며, 건조 물질의 상기 혼합물은 1% 내지 10%의 상기 바나데이트 성분과 65% 내지 80%의 상기 지지체 재료와 10% 내지 25%의 상기 적어도 하나의 바인더를 포함하고, 상기 백분율은 건조 중량 백분율인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 31

제 30 항에 있어서, 단계 b. 전에, 건조 물질의 혼합물에 용해성 바나듐 염을 첨가하는 단계를 더 포함하여, 이로써 건조 물질의 상기 혼합물이 약 1%의 상기 용해성 바나듐 염을 더 포함하도록 하고, 상기 백분율은 건조 중량 백분율인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 32

제 28 항에 있어서, 단계 b. 후에, 5% 내지 15% 유리 섬유가 되는 양으로 수성 혼합물에 유리 섬유를 첨가하는 단계를 더 포함하며, 상기 백분율은 건조 중량 백분율인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 33

제 28 항에 있어서, 상기 지지체 재료는 TiO_2 와 WO_3 의 혼합물이고, TiO_2 대 WO_3 의 중량비는 4:1 내지 99:1인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 34

엔진으로부터 배기 가스를 처리하는 방법으로서, 상기 배기 가스는 NO_x 와 미립자 물질을 포함하며, 상기 방법은 상기 NO_x 를 감소시키고 상기 미립자 물질을 수집하기 위해 상기 엔진으로부터의 상기 배기 가스를 제 1 항에 따른 필터와 접촉시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 35

- a. 엔진의 하류에 배치된 제 1 항에 따른 필터;
- b. 상기 필터의 상류의 암모니아 또는 요소 공급원; 및
- c. 엔진으로부터의 배기 가스를 상기 필터로 운반하기 위한 배기 가스 도관을 포함하는 엔진으로부터 배기 가스를 처리하기 위한 배기 시스템.

청구항 36

- a. 엔진;
- b. 엔진의 하류에 배치된 제 1 항에 따른 필터;
- c. 필터의 상류의 암모니아 또는 요소 공급원; 및
- d. 상기 엔진으로부터 상기 필터로 배기 가스를 운반하기 위한 배기 가스 도관을 포함하는 시스템.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 촉매가 배기가스의 선택적 촉매 환원을 위해 포함되는 필터에 관한 것이다. 이러한 필터는 특히 린넨 내연기관으로부터의 배기가스에서 NO_x 및 미립자 물질의 제거를 위해 사용될 수 있다.

배경기술

[0002] 현재 미국에서 도로 상(on-road) 차량에 의해 생성된 배기 가스는 국가의 스모그를 생성하는 공기 오염 중 약 3

분의 1에 기여한다. 스모그를 감소시키기 위한 노력은 가솔린 엔진과 비교하여 디젤 엔진과 같은, 보다 연료 효율적인 엔진, 및 개선된 배기 가스 처리 시스템의 사용을 포함한다.

[0003]

대부분의 연소 배기 가스의 가장 큰 부분은 질소(N_2), 수증기(H_2O), 및 이산화탄소(CO_2)를 함유하지만, 배기 가스는 또한 불완전 연소로부터의 일산화탄소(CO), 미연소 연료로부터의 탄화수소(HC), 과도한 연소 온도로부터의 질소 산화물(NO_x), 및 미립자 물질(대부분 그을음)과 같은, 비교적 작은 부분의 유해물질 및/또는 독성물질을 함유한다. 차량 배기 가스의 가장 부담이 되는 성분 중 하나는 NO_x 이며, 이것은 일산화질소(NO), 이산화질소(NO_2), 및 아산화질소(N_2O)를 포함한다. NO_x 의 생성은 특히 디젤 엔진과 같은 린번 엔진에 대해서 문제이다. 배기 가스에서 NO_x 의 환경적인 영향을 완화하기 위해, 바람직하게는 다른 유해물질 또는 독성물질을 발생시키지 않는 공정에 의해 이들 원하지 않는 성분들을 제거하는 것이 바람직하다.

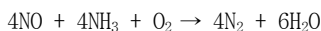
[0004]

디젤 엔진의 배기 가스는 가솔린 엔진에 비해 더 많은 그을음을 갖는 경향이 있다. 그을음 배출은 미립자 필터를 통해 그을음-함유 배기 가스를 통과시킴으로써 해결될 수 있다. 그러나, 필터에 그을음 입자의 축적은 작동 중에 배기 시스템의 배압의 원하지 않는 증가를 야기할 수 있고, 이로써 효율을 감소시킬 수 있다. 필터를 재생하기 위해, 축적된 탄소계 그을음은, 예를 들어서 고온에서 수동적 또는 능동적 산화에 의해 그을음을 주기적으로 연소시킴으로써 필터로부터 제거되어야 한다.

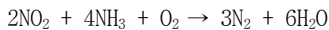
[0005]

디젤 배기 가스와 같은 린번 배기 가스에 대하여, 환원 반응은 일반적으로 달성하기 어렵다. 그러나, 디젤 배기 가스의 NO_x 를 더 많은 유익한 물질로 전환하는 한 방법은 통상 선택적 촉매 환원(Selective Catalyst Reduction; SCR)으로 불린다. SCR 공정은, 촉매의 존재하에 환원제의 도움으로, NO_x 의 원소상 질소(N_2) 및 물로의 전환을 수반한다. SCR 공정에서, 기체상 환원제, 전형적으로 무수 암모니아, 수성 암모니아, 또는 요소는 촉매와 접촉하기 전에 배기 가스 스트림에 추가된다. 환원제는 촉매상에 흡수되고 NO_x 환원 반응은 가스가 촉매화된 기질을 통해서 또는 위로 통과함에 따라 일어난다. SCR 공정을 위해 암모니아를 사용하는 화학양론적 반응에 대한 화학식은 다음과 같다:

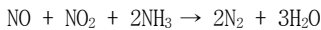
[0006]



[0007]



[0008]



[0009]

환원제로서 NH_3 를 사용하는 NO_x 의 선택적 촉매 환원에서 이용된 원래의 촉매들은 백금 또는 백금족 금속과 같은 금속들을 포함하였다. 현재의 SCR 촉매 기술 및 연구는 티타늄 및 텅스텐에 지지된 바나듐 촉매(V-Ti-W)에 집중되고 있고 일부 성공을 나타내었다.

[0010]

SCR 촉매는 일반적으로 불균일 촉매(즉, 기체 및/또는 액체 반응물과 접촉된 고체 촉매)로서 역할을 하기 때문에, 촉매는 보통 기질에 의해 지지된다. 이동식 용도에 사용되는 바람직한 기질은 양쪽 단부가 개방되어 있고 일반적으로 기질의 입구면에서 출구면으로 연장되는, 다수의 인접한, 평행한 채널을 포함하는 소위 벌집모양(honeycomb) 기하학적 구조를 갖는 관통형(flow-through) 모노리스(monolith)를 포함한다. 각 채널은 전형적으로 정사각형, 원형, 육각형, 또는 삼각형 단면을 갖는다. 촉매 재료는 기질의 벽 위에 및/또는 내에 구현될 수 있는 전형적으로 워시코트(washcoat)로서 기질에 도포된다.

[0011]

일정한 다른 SCR 촉매들에 비해, 바나데이트를 포함하는 많은 촉매들은 300℃보다 아래의 작동 온도에서 NO_x 를 효율적으로 전환하지 않는다. 바나데이트를 포함하는 많은 공지의 촉매들은 또한 필터 재생을 위한 작동 온도인 600℃보다 위의 온도로 장기 노출시에 활성을 잃는다. 그러므로, 바나데이트를 이용할 수 있는 개선된 배기가스 처리 시스템을 개발할 필요가 있다.

발명의 내용

[0012]

본 발명의 구체예는 SCR 벽유동형(wall-flow) 필터의 용도에 잘 적합한 바나데이트계 촉매 재료를 포함한다. 본 발명에서 포함된 바나데이트 성분은 300℃보다 아래의 작동 온도에서 NO_x 를 효율적으로 전환할 수 있고 600℃보다 위의 온도로 장기 노출 후에 활성의 손실을 견딘다. SCR 벽유동형 필터는 이들 온도 조건 하에 작동되고, 촉매 재료는 SCR 벽유동형 필터에 포함될 수 있다.

- [0013] 촉매 성분은 알칼리토금속, 천이금속, 희토류 금속, 또는 이들의 조합을 포함하는 바나데이트 성분을 포함한다. 촉매를 하소하는 공정에 추가하여 금속 또는 금속의 조합의 포함은 600℃보다 위의 온도로 장기 노출시 촉매의 활성의 개선된 안정성에 기여하는 것으로 발견되었다.
- [0014] 따라서, 본 발명의 한 양태는 알칼리토금속, 천이금속, 희토류 금속, 또는 이들의 조합을 갖는 바나데이트 성분을 포함하는 촉매가 기질 위에 배치되는 SCR 벽유동형 필터를 제공한다. 여기서 사용된 바와 같은 "촉매"는 지지체, 지지체에 의해 운반되는 금속 함유 화합물을 포함하는 조성물을 말하며, 선택적으로 바인더 및 프로모터와 같은 추가적인 물질을 포함할 수 있다. 여기서 사용된 바와 같은 "위에 배치되는"은 기질의 표면에, 기질 재료 내에서, 또는 기질이 다공성이면 기질 기공들의 표면에 포함되는 것을 의미한다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 양태는 필터의 제조방법을 제공한다. 필터의 제조방법은 촉매 재료를 수성 혼합물에 포함시키고 그것을 벽유동형 필터에 도포하거나 또는 촉매 재료를 포함하는 조성물을 벽유동형 필터의 형태로 압출하는 것을 포함한다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, NO_x 기체들 및 미립자 물질을 함유하는, 디젤 엔진 배기가스 스트림과 같은, 린번 내연기관으로부터의 배기가스 스트림을 처리하는 방법이 제공된다. 방법은 배기가스 스트림 내 NO_x 기체들 및 미립자 물질의 수준을 감소시키기에 충분한 온도 및 시간 동안 알칼리토금속, 천이금속, 희토류 금속, 또는 이들의 조합 중 적어도 한가지를 갖는 바나데이트 성분을 포함하는 SCR 벽유동형 필터를 통해 배기가스 스트림을 전도하는 것을 포함한다.
- [0017] 본 발명의 더욱 또 다른 양태에 따르면, 여기 기술된 바와 같은 본 발명 방법에 따라 만들어진 필터와; 배기가스 스트림을 린번 내연기관으로부터 필터로 운반하는 도관, 및 필터의 상류의 암모니아 또는 우레아의 공급원을 포함하는 엔진 배기가스 처리 시스템을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 본 발명을 더욱 충분히 이해할 수 있기 위해, 이하의 실시예는 도면을 참고하여 단지 예시으로써만 제공된다. 도 1은 본 발명에 따르는 필터를 포함하는 엔진 배기가스 처리 시스템의 한 구체예의 개략적 표현이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 본 발명은 알칼리토금속, 천이금속, 희토류 금속, 또는 이들의 조합을 갖는 바나데이트 성분을 포함하는 필터의 신규한 제조방법을 제공한다. 필터는 린번 내연기관의 배기가스 스트림으로부터 NO_x 기체들의 동시적인 선택적 촉매 환원 및 미립자 물질의 제거를 할 수 있다.
- [0020] 본 발명에서 사용된 바나데이트 성분은 하기 일반식으로 표시될 수 있다:
- [0021] $(A_X)(T_Y)(R_Z)VO_4$
- [0022] 상기 식에서, "A"는 알칼리토금속이고 "X"는 알칼리토금속의 바나데이트(VO₄)에 대한 몰비율이고;
- [0023] "T"는 천이금속이고 "Y"는 천이금속의 바나데이트(VO₄)에 대한 몰비율이고;
- [0024] "R"은 희토류금속이고 "Z"는 희토류금속의 바나데이트(VO₄)에 대한 몰비율이고;
- [0025] $0 \leq X \leq 1$; $0 \leq Y \leq 1$; $0 \leq Z \leq 1$; 및 $X + Y + Z = 1$ 이다.
- [0026] 본 명세서 및 특허청구범위의 목적으로, 용어 "알칼리토금속"은 주기율표의 II족 원소들 중 적어도 하나를 의미하고 "천이금속"은 주기율표의 IV-XI족 원소들 및 Zn 중 적어도 하나를 의미한다.
- [0027] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 알칼리토금속은 Mg, Ca, Sr, 및 Ba로 구성되는 군으로부터 선택되고, 천이금속은 Fe, Bi, Al, Ga, In, Cu, Zn, Mo, Cr, Sb 및 Mn으로 구성되는 군으로부터 선택된다. 본 발명의 특히 바람직한 구체예에서, 천이금속은 Fe이다.
- [0028] 본 명세서 및 특허청구범위의 목적으로, 용어 "희토류"는 적어도 하나의 희토류 원소를 의미한다. IUPAC에 따르면, 희토류 원소는 Sc, Y, 및 15개의 란탄 계열 원소들, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, 및 Lu를 포함한다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 희토류 금속은 Er이다.

- [0029] 런번 내연기관의 배기가스로부터 NO_x 환원 및 미립자 물질의 제거를 할 수 있는 필터를 제조하는 본 발명의 방법에서 사용될 수 있는 적합한 바나데이트 성분들은 국제 특허 공개 공보 WO 2010/121280에 개시되어 있고, 그 내용은 그 전체가 참고로 여기에 포함된다.
- [0030] 본 발명에 따르는 필터를 제조할 때, 바나데이트 성분은 지지체와 조합되는데, 이것은 분말의 형태일 수 있다. 바람직한 구체예에서, 지지체는 TiO_2 이다. 특히 바람직한 구체예에서, 바나데이트 성분은 TiO_2 및 WO_3 의 조합을 포함하는 지지체와 조합된다. 더욱 특히 바람직한 구체예에서, 지지체는 TiO_2 , WO_3 , 및 SiO_2 의 조합을 포함한다. 지지체 재료에 조합된 TiO_2 의 WO_3 에 대한 중량 비율은 바람직하게는 4:1 내지 99:1, 보다 바람직하게는 약 5:1 내지 33:1, 및 가장 바람직하게는 약 7:1 내지 19:1이다. 지지체 내의 SiO_2 의 농도는 최적화되는 것이 바람직한데 더 높은 농도의 SiO_2 가 촉매의 활성 포텐셜에 불리하게 영향을 미치는 한편, 불충분한 양의 SiO_2 는 지지체의 안정성에 부정적으로 영향을 미치기 때문이다.
- [0031] 본 발명의 구체예에서, 바나데이트 성분 및 지지체는 물 및 바인더, 바람직하게는 실리카, 티타니아, 또는 지르코니아에서 조합된다. 수성 혼합물, 또는 위시코트는 지지체 재료 및 바나데이트 성분의 현탁액으로서 제공될 수 있다. 과잉량의 물이 있다면, 그 과잉량은 증발에 의해 제거되지만, 위시코트를 위해서나 아니면 압출을 위해서 허용되는 점도의 슬러리를 달성하기 위해 건조 성분들에 첨가되는 물의 양을 주의깊게 계량하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 위시코트 중의 전형적인 퍼센트 고형물의 범위는 약 20% 내지 약 45%, 보다 바람직하게는 약 20% 내지 약 30%이다. 압출 조성물 중의 전형적인 퍼센트 고형물의 범위는 약 65% 내지 약 85%, 보다 바람직하게는 약 72% 내지 약 78%이다. 본 명세서 및 특허청구범위의 목적으로 용어 "퍼센트 고형물"은 수성 혼합물의 전체 중량에 대한 수성 혼합물 내의 건조 물질의 중량이다.
- [0032] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 위시코트는 약 0.5% 내지 약 10% 금속 함유 바나데이트, 바람직하게는 약 0.5% 내지 약 4%; 약 50% 내지 약 95%의 지지체 재료, 바람직하게는 약 65% 내지 약 80%; 및 약 10% 내지 약 50%의 바인더, 바람직하게는 약 15% 내지 약 20%를 조합함으로써 제조된다. 앞의 백분율들은 위시코트의 조합된 성분들의 전체 건조중량에 기초한다. 즉, 물의 첨가 이전을 기준으로 한다. 보다 바람직한 구체예에서, 위시코트 조제물에 추가적인 약 3% 내지 약 13%의 WO_3 를 첨가하는 것은 위시코트가 도포되는 필터의 성능을 개선하는 것으로 발견되었다.
- [0033] 위시코트는 미국 특허 No. 6,599,570 및 미국 특허 공개 No. 2011/0268624에 개시된 방법들을 사용하여 도포될 수 있는데, 이들 특허의 전체 내용은 참고로 여기에 포함된다. 위시코트는 아래 놓이는 기질의 표면을 약 적어도 30 마이크론의 깊이, 보다 바람직하게는 약 적어도 50 마이크론의 깊이로 침투하는 것이 바람직하다.
- [0034] 위시코트의 필터 기질에의 도포에 이어서, 코팅된 필터를 건조 및 하소시켜 물의 존재를 감소시키고 촉매 조성물의 필터 기질의 표면에의 부착을 촉진시킨다. 보통 사용되는 것보다 높은 온도에서 필터 기질에의 압출 또는 도포에 이어서 촉매를 하소시키는 것은 촉매를 포함하는 필터의 개선된 열안정성에 기여한다는 것이 발견되었다. 필터를 상당한 활성을 손실하지 않고 800°C까지의 온도에 노출시킬 수 있고 바나데이트를 포함하는 종래 기술의 필터와 비교할 때 300°C보다 아래의 온도에서 NO_x 변환에 관하여 크게 개선된 성능을 나타낸다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 촉매는 적어도 1 내지 10 시간 동안 500 내지 700°C를 초과하는 온도에서 공기중에서 하소된다. 본 발명의 특히 바람직한 구체예에서, 촉매는 적어도 2 내지 5시간 동안 적어도 700°C의 온도에서 공기중에서 하소된다.
- [0035] 건조 및 하소 후의 필터는 바람직하게는 약 0.5 내지 2.4 g/in³의 촉매 로딩을 가져야 한다. 본 명세서 및 특허청구범위의 목적으로 용어 "촉매 로딩(catalyst loading)"은 건조 및 하소 후의 필터 기질의 단위 부피당 촉매 조성물의 양이다.
- [0036] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 기질은 벽유동형 필터이다. 벽유동형 필터 기질은 서로에 대략 평행하고 기질을 통한 기체 흐름의 축(즉, 배기가스 유입 및 정화된 가스 배출의 방향)을 따라 기질의 입구 면으로부터 기질의 외부 면으로 연장되는 다수의 채널을 갖는다. 디젤 엔진을 위한 종래의 벽유동형 필터 기질은 전형적으로 코디에라이트 또는 탄화규소 벌집모양의 형태로 제공된다. 채널들은 다공성 벽에 의해 한정되고 각 채널은 기질의 입구 또는 출구 면에서 캡을 갖는다. 다공성 벽은 또한 벽을 통한 기체 흐름의 방향에 대하여, 상류 측과 하류 측에 의해 한정된다. 이것들과 같은 차량 배기 시스템에서 사용하기 위한 벽유동형 필터 기질은 여러가지 공급원으로부터 상업적으로 이용가능하다.

- [0037] 본 발명에서 유용한 벽유동형 기질은 기질이 입구 면, 출구 면, 및 입구 면과 출구 면 사이의 길이를 갖는다면, 배기 시스템에서 사용을 위해 적합한 어떤 형상도 가질 수 있다. 적합한 형상의 예들은 원형 실린더, 타원형 실린더, 및 프리즘을 포함한다. 일정한 바람직한 구체예에서, 입구 면 및 출구 면은 평행한 평면에 있다. 그러나, 다른 구체예에서, 입구 및 출구 면은 평행하고 기질의 길이는 만곡되어 있다.
- [0038] 기질은 바람직하게는 서로에 대략 평행한 복수의 채널들을 함유한다. 채널들은 바람직하게는 약 0.002 내지 약 0.1 인치, 바람직하게는 약 0.002 및 0.015 인치의 두께를 갖는 얇은 다공성 벽에 의해 한정된다. 채널의 단면 형상은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어서, 정사각형, 원형, 난형, 직사각형, 삼각형, 육각형, 또는 기타일 수 있다. 바람직하게는, 기질은 제곱 인치당 약 25 내지 약 750개의 채널, 및 보다 바람직하게는 제곱 인치당 약 100 내지 약 400 개의 채널을 함유한다.
- [0039] 벽유동형 기질은 하나 또는 그 이상의 재료의 조합물로 구성될 수 있다. "조합물(combinations)"은 물리적 또는 화학적 조합물, 예를 들면, 혼합물, 화합물, 또는 복합체를 의미한다. 본 발명의 실시예에 특히 적합한 일부 재료들은 코디어라이트, 물라이트, 클레이, 탈크, 지르콘, 지르코니아, 스피넬, 알루미늄, 실리카, 붕소화물, 리튬 알루미늄실리케이트, 알루미늄 실리카, 펠트스파, 티타니아, 용융 실리카, 질화물, 붕소화물, 탄화물, 예를 들면, 탄화규소, 질화규소 또는 이들의 혼합물로 만들어진 것들이다. 특히 바람직한 재료는 코디어라이트, 티탄산 알루미늄, 및 탄화규소를 포함한다.
- [0040] 바람직하게는, 기질은 적어도 약 50%, 보다 바람직하게는 약 50-75%의 기공도, 및 적어도 10 마이크론의 평균 기공도를 갖는 재료로 구성된다.
- [0041] 바람직하게는, SCR 촉매는 필터 위에 배치된다. SCR 촉매는 벽의 기공들의 적어도 일부에, 보다 바람직하게는 필터 벽에서 기공들의 표면 상에 있을 수 있다. 기공들 내의 촉매는 벽을 통해 배기가스의 흐름을 과도하게 제한할 수 있는 기공들을 막지않는 방식으로 배치된다. 하나 이상의 촉매가 기공들에서 서로의 정상에 층을 이룰 수도 있다. 촉매는 또한 벽의 상류 측과 하류 측 사이에 하나 이상의 농도 기울기를 형성하도록 벽에서 배치될 수도 있다. 다른 촉매가 벽의 상류 및 대응하는 하류 측 상에 로딩될 수도 있다.
- [0042] 상기한 바와 같이, 기공들에서 촉매는 기공들을 막지않는 방식으로 배치되는 것이 크게 바람직하다. 막힌 기공들은 필터를 가로질러 압력 강하를 증가시킬 것이고 필터의 상류에서 일어나는 연소 공정의 효율에 부정적으로 영향을 미칠 것이다. 본 발명의 또 다른 구체예는 원하지 않는 배압을 발생시키는 것과 관련된 문제를 해결하기 위해, 미국 특허 공개 No. 2010/0242424에 개시된 필터 또는 코트 층들과 유사한, 촉매 멤브레인을 포함한다.
- [0043] 위시코트를 기질에 도포할 때, 위시코트는 기공들의 표면을 코팅하고, 하소 후, 필터 기질의 벽에서 기공 직경들을 효과적으로 좁힌다. 최종 기공 직경이 필터를 가로질러 과도한 압력 강하를 조장할 만큼 그렇게 작지 않도록, 초기 미코팅 기공 직경들은 커야하지만; 그러나, 과도한 기공도는 필터의 구조적 일체성을 손상시키고 하소 공정 동안에 필터 균열을 가져올 수 있다. 기질의 기공들을 침투하는 위시코트의 형태로 촉매 조성물을 도포하기 보다는, 수성 촉매 조성물을 필터의 표면에 도포하여, 하소시 얇은 층 또는 멤브레인이 표면 상에 형성되고 표면을 침투하지 않도록 할 수도 있다.
- [0044] 수성 촉매 조성물은 일부 기공 변형제를 포함하는 슬러리의 형태로 제조된다. 도포된 슬러리로부터 물을 제거하기 위해 하소 후에, 결과된 멤브레인은 미립자 물질의 통과를 방지하게 되는 기공도, 바람직하게는 필터 기질의 기공도보다 적은 기공도를 가져야 한다. 필터 기질의 기공도는 사용하는 동안에 허용되는 압력 강하를 나타내게 되는 필터를 얻기 위해 비례하여 증가될 수 있으나, 필터 기질의 구조적 일체성을 희생시키게 되는 정도로는 아니다.
- [0045] 본 발명의 바람직한 구체예에서, SCR 벽유동형 필터는 압출된다. 기질을 제거하는 것은 필터로 하여금 단위 부피당 더 많은 촉매를 함유하도록 허용한다. 촉매를 압출하는 것은 또한 위시코트를 도포하고 건조시키는 단계들에 더하여 위시코트를 제조하는 단계를 제거한다. 그러므로, 압출은 위시코트를 만들고 도포하기 위해 요구된 제조 공정들과 관련된 비용을 제거한다. 벽유동형 필터는 먼저 현탁액 중에 촉매 재료, 바인더, 및 무기 섬유를 조합함으로써 제조된다. 현탁액은 출발재료들을 혼합하고 그것들을 산 또는 알칼리성 수성 혼합물에서 혼합 및/또는 혼련함으로써 가공처리하고, 유기 시약을 첨가하여 압출에 적합한 조성물을 형성하고, 조성물을 촉매 본체로 압출하고, 건조시키고, 상기 본체를 고체 촉매 본체를 형성하도록 하소시킴으로써 제공된다.
- [0046] 특히 바람직한 구체예에서, 출발 재료는 액체 및 유기 시약의 첨가에 앞서 건조한 고형물의 전체 중량을 기준으로, 약 50% 내지 약 95%, 바람직하게는 약 75% 내지 약 85%의 지지체 재료(이것은 바람직하게는 TiO_2 및 WO_3 의 약 4:1 내지 99:1 혼합물이다); 약 0.1% 내지 약 10%, 바람직하게는 약 1% 내지 약 5%의 금속 함유 바나데이트;

약 0% 내지 약 45%, 바람직하게는 약 5% 내지 약 10%의 적어도 하나의 바인더; 및 약 0% 내지 약 20%, 바람직하게는 약 5% 내지 약 10%의 유리 섬유를 포함한다. 유리 섬유는 다른 건조 고형물로부터 따로 혼합물에 첨가되기 때문에, 압출을 위한 조성물에 존재하는 유리 섬유의 양은 유리 섬유에 대한 건조 물질의 중량 비율로서 표시될 수도 있고, 이때 건조 물질의 중량은 유리 섬유를 제외한다. 건조 물질의 유리 섬유에 대한 비율은 따라서 바람직하게는 약 6:1 내지 약 20:1일 것이다. 출발 재료는 또한 선택적으로 최종 필터의 활성을 개선하는 것으로 발견된, 약 0.1% 내지 약 5%, 바람직하게는 약 1%의 용해성 바나듐 염을 포함할 수도 있다. 압출된 필터의 제조에서 사용하기 위한 적합한 바인더는 벤토나이트 클레이(Bentonite Clay), 카올린(Kaolin), 및 SiO_2 를 포함한다. 혼합물은 또한 전분, 밀가루, 코코넛 섬유, 셀룰로스, 및 구조도와 같은 기공 변형제와 같은 압출 첨가제를 포함할 수도 있다.

[0047] 조성물을 압출 시에, 결과되는 섬유는 바람직하게는 기체 흐름을 허용하고 미립자 물질을 포획하는 적당한 기공도를 갖는 양 단부에서 개방된 다수의 평행한 채널을 갖는 벌집모양 구조물일 것이다. 벽유동형 필터를 제조하기 위해, 압출된 필터에서 채널들은 한 단부에서 폐쇄되어야 한다. 상기한 바와 같이, 압출된 필터는 최종적으로 적어도 1 내지 10 시간 동안 500 내지 700°C를 초과하는 온도에서 하소된다. 본 발명의 특히 바람직한 구체예에서, 촉매는 적어도 2 내지 5 시간 동안 적어도 700°C의 온도에서 공기중에서 하소된다.

[0048] 전형적인 처리 시스템에서, 린번 내연기관으로부터의 배기가스는 필터의 채널로 각 채널의 표면에 대하여 흐른다. 엔진의 작동 동안에, 압력 차이가 필터의 입구와 출구 사이에 존재하고(출구에 비해 입구에서 더 높은 압력), 따라서 압력 차이가 또한 인접 채널들을 분리하는 벽을 가로질러 존재한다. 이 압력 차이는 벽의 기체 투과성 성질과 함께, 입구로 개방된 채널로 흐르는 배기가스가, 다공성 벽의 상류 측으로부터 그 벽의 하류 측으로 통과한 다음 필터의 출구로 개방된 인접 채널로 흐르는 것을 허용한다. 미립자 물질은 다공성 벽을 통과할 수 없고 채널 내에 포획된다. 채널의 표면에 부착되거나, 채널의 벽 내에 압출된 촉매는 배기가스와 접촉하고 NO_x 기체를 N_2 로 환원시킨다.

[0049] 기질 벽은 기체 투과성이 되도록 하지만 기체가 벽을 통과함에 따라 기체로부터 그을음과 같은 미립자 물질의 대부분을 포획하는 것을 허용하는 기공도 및 기공 크기를 갖는다, 바람직한 벽유동형 기질은 고효율 필터이다. 효율은 벽유동형 기질 통과시에 미처리된 배기가스로부터 제거된 미립자 물질의 중량 퍼센트에 의해 결정된다. 본 발명과 함께 사용하기 위한 벽유동형 필터는 적어도 70%, 바람직하게는 적어도 약 75%, 보다 바람직하게는 적어도 약 80%, 또는 가장 바람직하게는 적어도 약 90%의 효율을 갖는다. 일정한 구체예에서, 효율은 약 75 내지 약 99%, 바람직하게는 약 75 내지 약 90%, 보다 바람직하게는 약 80 내지 약 90%, 또는 가장 바람직하게는 약 85 내지 약 95%일 것이다. 여기서, 효율은 그을음 및 다른 유사한 크기로 된 입자들에 관련되고 종래의 디젤 배기가스에서 전형적으로 발견된 미립자 농도에 관련된다. 예를 들면, 디젤 배기에서 미립자는 0.05 미크론 내지 2.5 미크론 크기의 범위일 수 있다. 따라서, 효율은 이 범위 또는 이 범위 내에 기초하여, 바람직하게는 0.1 to 0.25 미크론, 보다 바람직하게는 0.25 내지 1.25 미크론, 또는 가장 바람직하게는 1.25 내지 2.5 미크론일 수 있다.

[0050] 배기 시스템의 정상 작동 동안에, 그을음 및 다른 미립자는 벽의 입구 측에 축적되는데 이것은 배압의 증가를 가져온다. 이 배압의 증가를 완화하기 위해, 필터 기질은 예를 들어서 상류 산화 촉매로부터 발생된 이산화질소의 존재에서를 포함하여 공지의 기술에 의해 축적된 그을음을 연소시키는 것을 포함하는 능동적 또는 수동적 기술에 의해 연속적으로 또는 주기적으로 재생된다. 그러나, 배기가스 처리 시스템의 추가적인 성분의 포함은 중량을 증가시키고 시스템을 포함하는 차량의 연료 경제에 부정적으로 영향을 미친다. 본 발명에 따르는 필터는 상류의 산화 촉매에 대한 필요를 감소시키거나 제거할 수 있다.

[0051] 본 발명의 구체예에서, 바나데이트 성분을 포함하는 위시코트는 앞서 기술된 바와 같이 제조되고 벽유동형 필터의 형태로 기질의 출구 채널에 단지 도포된다. 촉매를 단지 출구 채널에 제공함으로써, 배기가스에 존재하는 NO_x 는 그을음이 수집된 벽유동형 필터의 입구 채널 내에서 수동적 재생에 이용가능하다. 이러한 재생용 트랩은 본 분야에 공지이며, 예를 들면, 미국 특허 No. 4,902,487에 기술된 연속적으로 재생하는 트랩이다. 또 다른 구체예에서, 위시코트는 출구 채널과 입구 채널 둘다에 도포되나, 처리된 배기가스가 나가는 벽유동형 필터의 단부 부분에 단지 도포된다. 본 명세서 및 특허청구범위에서 사용된 바와 같은 "단부 부분"은 바람직하게는 필터의 전 길이의 약 절반, 보다 바람직하게는 전 길이의 약 3분의 1, 및 가장 바람직하게는 전 길이의 약 5분의 1인 입구 면 또는 출구 면으로부터 측정된 길이를 갖는 입구 면 또는 출구 면을 포함하는 필터의 축상 섹션을 말한다. 이 대안의 구체예는 배기가스에서 NO_x 의 환원을 다시 지연시키고, 따라서 벽유동형 필터 내의 그을음을 연소시키는 것이 이용가능하다. 본 발명의 또 다른 구체예에서, 필터는 상기 기술된 바와 같이 본 발명에 따라 압출

되나 바나데이트 성분은 압출물에서 오로지 포함되기보다는 출구 채널에 단독으로 또는 필터의 출구에서 입구 및 출구 채널의 단부 부분에 위시코트의 형태로 주로 도포된다. 위시코트는 미국 특허 No. 6,599,570 및 미국 특허 공개 No. 2011/0268624에 개시된 방법을 사용하여 비활성 기질 또는 압출된 필터에 도포될 수도 있다.

[0052] 위에서 주목한 바와 같이, 바나데이트 성분이 기질의 미립자 영역에 선택적으로 도포된 필터는 벽유동형 필터의 수동적 재생을 촉진하는 이점을 제공하고 크기를 잠재적으로 감소시키거나 또는 상류 산화 촉매에 대한 필요를 제거한다. 본 발명에 따르는 필터는 또한 바나데이트와 관련된 개선된 황 내성의 추가의 이점을 제공한다. 개선된 황 내성은 촉매와 접촉해 올 수 있는 황산화물을 제거하기 위해 배기가스의 어떤 형태의 상류 처리를 포함시킬 필요를 제거한다.

[0053] 필터를 제조하는 본 방법에서 사용된 촉매는 배기가스 스트림에서 NO_x 기체의 농도를 효율적으로 감소시키고 장기간에 걸쳐 과도한 온도에 노출 후 활성을 잃지 않는다. 따라서, 본 발명의 방법에 따라 제조된 필터는 디젤 엔진과 같은 린번 내연기관으로부터 배기가스의 처리에 적합하다.

[0054] SCR 공정에 대한 환원제(환원 약제로도 알려짐)는 넓게는 배기가스 중의 NO_x 의 환원을 촉진하는 어떤 화합물도 의미한다. 본 발명에서 유용한 환원제의 예들은 암모니아, 히드라진 또는 어떤 적합한 암모니아 전구체, 예를 들면 우레아($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), 탄산암모늄, 카르바미드, 탄산수소암모늄 또는 포름산암모늄, 및 디젤 연료와 같은 탄화수소 등을 포함한다. 특히 바람직한 환원제는 질소계이고, 암모니아가 가장 바람직하다.

[0055] 요소가 환원제로서 사용되는 시스템에서, 가수분해 촉매를 포함하는 본 발명의 구체예에 따르는 필터가 제공된다. 가수분해 촉매는 물의 존재하에 요소의 이산화탄소 및 암모니아로의 변환을 촉진한다. 가수분해 촉매는 바람직하게는 규소-도핑된 표면을 갖는 요소 또는 티타니아의 가수분해를 촉진하는 것으로 알려진 특정 미소결정 크기를 갖는 티타니아의 형태이다. 티타니아는 상기한 바와 같이 위시코트 또는 압출을 위한 조성물의 바인더와 함께 포함된다.

[0056] 암모니아로 하여금 그것의 소비에 앞서 하류의 NO_x 의 환원에서 형성될 수 있기 위해 필터의 입구 단부 부분에서 요소 가수분해 지대를 포함하는 것이 바람직하다. 본 발명의 한 구체예에서, 가수분해 촉매는 위시코트에 포함되고 필터의 입구 단부 부분의 적어도 하나에 도포되거나 또는 입구 채널에 도포된다. 상기한 바와 같이 바나데이트 성분을 포함하는 제 2의 위시코트는 다음에 필터의 출구 단부 부분의 적어도 하나에 도포되거나 또는 출구 채널에 도포된다. 또 다른 구체예에서, 가수분해 촉매는 압출되는 조성물에 포함되고 벽유동형 필터로 형성된다. 바나데이트 성분을 함유하는 위시코트는 다음에 압출된 필터의 출구 단부 부분의 적어도 하나에 도포되거나 또는 출구 채널에 도포된다.

[0057] 본 발명의 또 다른 구체예에서, 필터는 NO_x 의 환원 동안에 소비되지 않은 암모니아를 산화하기 위한 하류 지대를 포함한다. NO_x 의 환원은 암모니아가 또한 흡착되는 촉매의 표면 상에서 일어난다. 특히 과량의 암모니아가 존재할 때, 일부 암모니아는 흡착되지 않고 필터를 통과할 수 있고 배기 시스템을 나와 대기로 가는데, 이것은 암모니아 슬립으로 알려져 있다. 암모니아 슬립을 방지하기 위해, 촉매 내에 암모니아를 산화하는 것으로 알려진 물질을 포함시키는 것이 바람직하다. 이러한 물질의 예들은 공지이고 미국 특허 No. 8,101,146에 개시되어 있는데, 이 특허의 내용은 참고로 여기에 포함된다. 필터의 수동적 재생을 촉진하기 위해 기술된 기술과 유사하게, 암모니아 산화 물질을 함유하는 위시코트는 비활성 필터 기질 또는 압출된 기질의 출구 단부 부분에서 출구 채널에 또는 입구 및 출구 채널의 둘다에 도포될 수 있다.

[0058] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 기체에서 NO_x 화합물의 환원 또는 NH_3 의 산화를 위한 방법을 제공하는데, 이것은 기체를 기체 중의 NO_x 화합물의 수준을 감소시키기에 충분한 시간동안 여기 기술된 촉매와 접촉시키는 것을 포함한다. 한 구체예에서, 질소 산화물은 적어도 150 내지 550 °C의 온도에서 환원제로 환원된다. 특정 구체예에서, 온도 범위는 175 내지 650 °C이다. 또 다른 구체예에서, 온도 범위는 175 내지 550 °C이다. 더욱 또 다른 구체예에서, 온도 범위는 250 내지 350 °C이다.

[0059] 방법은 내연기관(이동형 또는 고정형), 가스터빈 및 석탄 또는 석유 화력 발전소로부터와 같은 연소 공정으로부터 유도된 기체에 대해 수행될 수 있다. 방법은 또한 정련과 같은 산업 공정으로부터, 정유(refinery) 히터 및 보일러, 노, 화학 가공 산업, 코크스 오븐, 도시 폐기물 공장 및 소각장, 등으로부터의 가스를 처리하기 위해 사용될 수 있다. 특정 구체예에서, 방법은 차량 린번 내연기관, 예를 들면 디젤 엔진, 린번 가솔린 엔진 또는 액체 석유 가스 또는 천연 가스에 의해 동력부여된 엔진으로부터의 배기가스를 처리하기 위해 사용된다.

[0060] 추가의 양태에 따르면, 본 발명은 차량 린번 내연기관을 위한 배기 시스템을 제공하는데, 이 배기 시스템은 유동하는 배기가스를 운반하기 위한 도관, 질소 환원제의 공급원, 및 여기 기술된 바와 같은 바나데이트 성분을 포함하는 촉매를 포함한다. 시스템은 촉매가 100 °C 보다 위, 150 °C 보다 위 또는 175 °C 보다 위의 온도에서와 같이, 원하는 효율에서 또는 그 위에서 NO_x 환원을 촉매할 수 있다는 것이 결정될 때만 유동하는 배기가스로 질소 환원제의 계량을 위한 제어장치를 포함할 수 있다. 이 결정은 배기가스 온도, 촉매 베드 온도, 액셀러레이터 위치, 시스템내 배기가스의 질량 유량, 다기관 진공, 점화시기, 엔진 속도, 배기가스의 람다 값, 엔진에 분사된 연료의 양, 배기가스 재순환(EGR) 밸브의 위치 및 이로써 EGR의 양 및 부스트 압력으로 구성되는 군으로부터 선택된 엔진의 조건을 표시하는 하나 이상의 적합한 센서 입력값들에 의해 조력될 수 있다.

[0061] 특정 구체예에서, 계량은 배기가스의 예상된 NO_x 함량을 갖는 엔진의 조건을 표시하는 상기한 입력값들 중 어떤 한가지 이상을 상관시키는 --제어 수단에 저장된-- 예비상관된 룩업 테이블 또는 맵을 사용하는 것과 같이, 직접(적합한 NO_x 센서를 사용함) 또는 간접적으로 결정된 배기가스내 질소 산화물의 양에 반응하여 제어된다. 질소 환원제의 계량은 이론 암모니아의 60% 내지 200%가 1:1 NH₃/NO 및 4:3 NH₃/NO₂ 에서 계산된 SCR 촉매에 들어오는 배기가스에 존재하도록 배치될 수 있다. 제어 수단은 전자 제어 장치(ECU)와 같은 사전 프로그래밍된 프로세서를 포함할 수 있다.

[0062] 추가의 양태에서, 차량 린번 내연기관으로부터의 가스를 처리하는 본 발명에 따르는 배기 시스템이 제공된다. 차량 린번 내연기관은 디젤 엔진, 린번 가솔린 엔진 또는 액체 석유 가스 또는 천연 가스에 의해 동력부여된 엔진이 될 수 있다. 도 1에서 나타낸 바와 같이, 린번 내연기관(1)이 도시되어 있고 린번 내연기관(1)으로부터 금속 캔 또는 캐니스터(4) 내에 보유된 필터(3)로 배기가스 스트림을 운반하기 위한 도관(2)을 갖는다. 본 발명에 따라 만들어진 필터(3)는 알칼리토금속, 천이금속, 희토류 금속, 또는 이들의 조합을 갖는 바나데이트 성분을 포함하는 벽유동형 필터이다. 암모니아 또는 요소와 같은 환원제로 충전된 환원제 공급원(5)으로부터의 분사 지점은 필터(3)에 가깝게 상류에 장착되어 있다. 금속 캔(4)을 나가는가스 스트림(6)은 NO_x 기체 및 미립자 물질의 농도가 감소되도록 처리되었다.

[0063] 실시예

[0064] 예로써, 다음은 본 발명에 따르는 필터로 압출되고 하소될 수 있는 조성물을 제조하는 바람직한 방법의 두가지 구체예들이다:

[0065] 실시예 1

[0066] 유기 시약들, 철 바나데이트(FeVO₄), TiO₂, WO₃, 및 바인더를 포함하는 건조 물질의 혼합물을 표 1에 따르는 양으로 혼련 용기에 충전하였다.

표 1

성분	질량 (g)
TiO ₂	2208.32
WO ₃	245.37
FeVO ₄	115.94
Bentonite Clay	100.00
Kaolin	91.93
침전 실리카	42.00
하이드록시에틸 셀룰로스	36.00
폴리에틸렌 옥사이드	30.00

[0068] 29 °C의 일정한 온도에서 혼합하고 pH 약 4.0 내지 8.0에서 용기의 내용물을 유지하면서, 수성 혼합물의 습기 함량이 대략 20%일 때까지 물을 첨가하였다. 명시된 습기 함량에 도달했을 때, 6μm 직경을 갖는 약 240 그램의 4.5mm e-유리 섬유를 용기에 충전하였다. 유리 섬유의 첨가 후, 추가의 물 및 약 15 그램의 가소제를 조성물의 습기 함량이 약 24%일 때까지 첨가하였다. 조성물이 압출에 적합할 때까지 조성물을 혼련하였다.

[0069] 실시예 2

[0070] 유기 시약들, 암모늄 메타바나데이트(AMV), FeVO_4 , TiO_2 , WO_3 , 및 바인더를 포함하는 건조 물질의 혼합물을 표 2에 따르는 양으로 혼련 용기에 충전하였다.

표 2

[0071]

성분	질량 (g)
TiO_2	2231.25
WO_3	247.92
FeVO_4	46.88
AMV	32.69
Bentonite Clay	104.33
Kaolin	95.91
침전 실리카	45.90
하이드록시에틸 셀룰로스	36.00
폴리에틸렌 옥사이드	30.00

[0072]

29 °C의 일정한 온도에서 혼합하고 pH 약 8.9에서 용기의 내용물을 유지하면서, 수성 혼합물의 습기 함량이 대략 23.4%일 때까지 물 및 150의 암모니아를 첨가하였다. AMV의 용해화를 조력하기 위해 약 25.8 그램의 모노에탄올아민(MEA)을 또한 첨가하였다. 적당한 습기 함량에 도달했을 때, 6 μm 직경을 갖는 약 245 그램의 4.5mm e-유리 섬유를 용기에 충전하였다. 유리 섬유의 첨가 후, 추가의 물, 약 12 그램의 락트산, 및 약 18 그램의 가스제를 조성물의 습기 함량이 약 26.5%일 때까지 첨가하였다. 조성물이 압출에 적합할 때까지 조성물을 혼련하였다.

[0073]

예로써, 다음은 본 발명에 따르는 필터 상에 도포 및 하소될 수 있는 위시코트의 제조를 위한 바람직한 방법의 구체예이다:

[0074]

실시예 3

[0075]

철 바나데이트(FeVO_4), TiO_2 , WO_3 , 및 바인더를 포함하는 건조 물질의 혼합물을 표 3에 따르는 양으로 조합하였다.

표 3

[0076]

성분	질량 (g)
TiO_2	1435.5
WO_3	159.5
FeVO_4	107.0
콜로이달 실리카	975.0

[0077]

건조 물질을 용기에서 1885 g의 물과 조합하고 수성 혼합물의 pH를 암모니아 용액을 사용하여 약 7.5로 조절하였다. 혼합물의 점도를 또한 잔탄 겔을 첨가함으로써 조절하였다. 혼합물의 최종 퍼센트 고형물이 약 35%이고 혼합물의 최종 잔탄 겔 함량이 0.3%이도록 추가의 물을 첨가하였다. 결과된 혼합물은 위시코트로서 사용하기에 적합하였다.

[0078]

본 발명의 바람직한 구체예를 여기에 나타내고 기술한 한편, 이러한 구체예들은 단지 예로써만 제공된다는 것이 이해될 것이다. 수많은 변형, 변화, 및 치환이 본 발명의 범위를 벗어나지 않고 당업자들에게 일어날 것이다. 따라서, 첨부된 특허청구범위는 본 발명의 개념과 범위 내에 드는 것으로서 모든 이러한 변형들을 망라하는 것으로 의도된다.

도면

도면1

