

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-515311

(P2014-515311A)

(43) 公表日 平成26年6月30日 (2014. 6. 30)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 D 53/94 (2006. 01)	B O 1 D 53/36	1 O 2 D 4 D O 4 8
B O 1 J 21/16 (2006. 01)	B O 1 J 21/16	Z A B A 4 G 1 6 9
B O 1 J 37/02 (2006. 01)	B O 1 J 37/02	3 O 1 C
B O 1 J 35/04 (2006. 01)	B O 1 J 35/04	3 2 1 B
B O 1 J 27/02 (2006. 01)	B O 1 J 27/02	A
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2014-513464 (P2014-513464)
 (86) (22) 出願日 平成25年3月22日 (2013. 3. 22)
 (85) 翻訳文提出日 平成25年11月29日 (2013. 11. 29)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2013/002383
 (87) 国際公開番号 W02013/147465
 (87) 国際公開日 平成25年10月3日 (2013. 10. 3)
 (31) 優先権主張番号 10-2012-0031616
 (32) 優先日 平成24年3月28日 (2012. 3. 28)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 594006932
 ヒュンダイ ヘビー インダストリーズ
 カンパニー リミテッド
 HYUNDAI HEAVY INDUS
 TRIES CO., LTD.
 大韓民国 682-792 ウルサン、ド
 ンク、パンコジンスヌアンドーロ、1 O
 O O
 (71) 出願人 513302422
 ヒュンダイ ビーエヌジースチール カン
 パニー リミテッド
 大韓民国 642-370 キョンサンナ
 ムード チャンウォン-シ ソンサン-グ
 ジョクヒョン-ロ 124

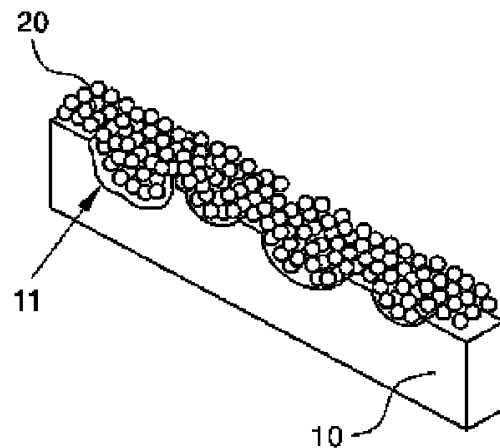
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 船舶排ガス浄化用の金属フィルタ及びその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、船舶排ガス浄化用の金属フィルタおよびその製造方法に関するものであって、その目的は、250～300 の温度範囲において85%以上の窒素酸化物の低減効率を実現できる船舶排ガス浄化用の金属フィルタおよびその製造方法を提供することである。

本発明は、船舶の排ガス内に含まれている窒素酸化物を除去する金属フィルタにおいて、前記金属フィルタは、粉末担体Ti-PILC (Pillared Clay) にバナジウム (V)、タングステン (W) 及びアルミナゾル (Aluminasol) が担持された低温活性触媒が、凹凸を備えている金属基板上にコーティングされることにより、触媒が一体的に形成されるようになっている。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

船舶の排ガス内に含まれている窒素酸化物を除去する船舶排ガス浄化用の金属フィルターにおいて、

前記金属フィルターは、

粉末担体Ti-PILC (Pillared Clay) にバナジウム (V)、タングステン (W)、及びアルミナゾル (Aluminasol) が担持された低温活性触媒が、凹凸を備えている金属基板上にコーティングされていることを特徴とする船舶排ガス浄化用の金属フィルター。

【請求項 2】

前記低温活性触媒は、Ti-PILC (Pillared Clay) の100重量部に対し、バナジウム (V) の1~10重量部、タングステン (W) の1~5重量部、及びアルミナゾル (Aluminasol) の5~20重量部を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の船舶排ガス浄化用の金属フィルター。

10

【請求項 3】

低温活性触媒は、Ti-PILCの100重量部に対し、セリウム (Ce) の1~5重量部、二酸化チタン (TiO_2) の5~20重量部、鉄 (Fe) の1~6重量部、二酸化硫黄 (SO_2) の1~5重量部をさらに含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の船舶排ガス浄化用の金属フィルター。

【請求項 4】

船舶の排ガス内に含まれている窒素酸化物を除去する船舶排ガス浄化用の金属フィルターの製造方法において、

金属基板に凹凸を成形する凹凸成形ステップと、

凹凸を備えた金属基板をスラリー状態の低温活性触媒の溶液に浸すか、または、機器から金属基板上に塗布することにより、低温活性触媒をコーティングするコーティングステップを含むことを特徴とする船舶排ガス浄化用の金属フィルターの製造方法。

20

【請求項 5】

前記低温活性触媒は、

蒸留水 (DI water) とバナジウム前駆体 (V precursor) を攪拌する第1ステップと、第1ステップの後、pH2~3に調整しながら、タングステン (W) 前駆体を投入して攪拌する第2ステップと、

第2ステップの後、Ti-PILCを投入して攪拌する第3ステップと、

第3ステップの後、アルミナゾル (aluminasol) を添加して攪拌する第4ステップを含めてスラリー状態で形成されたことを特徴とする請求項 4 に記載の船舶排ガス浄化用の金属フィルターの製造方法。

30

【請求項 6】

前記低温活性触媒は、50~80 の温度環境で形成され、Ti-PILC：蒸留水 (DI water) は、3~5：6~8の重量比を有することを特徴とする請求項 5 に記載の船舶排ガス浄化用の金属フィルターの製造方法。

【請求項 7】

前記低温活性触媒は、Ti-PILC (Pillared Clay) の100重量部に対し、バナジウム (V) の1~10重量部、タングステン (W) の1~5重量部、アルミナゾル (Aluminasol) の5~20重量部からなることを特徴とする請求項 5 に記載の船舶排ガス浄化用の金属フィルターの製造方法。

40

【請求項 8】

前記低温活性触媒は、第3ステップの後、かつ、第4ステップの前に、酸化チタン (TiO_2) を添加して攪拌する第3aステップと、

前記第3aステップの後、セリウム (Ce) の前駆体、鉄の前駆体 (Fe precursor) 及び SO_2 precursor から選択された 1 つ以上を追加的に添加して攪拌する第3bステップをさらに含むことを特徴とする請求項 5 に記載の船舶排ガス浄化用の金属フィルターの製造方法。

【請求項 9】

50

前記第3bステップは、

第3aステップにおける攪拌物とセリウムの前駆体 (Ce precursor) を攪拌する第3b-1ステップと、

前記第3aステップにおける攪拌物とセリウムの前駆体および鉄の前駆体 (Fe precursor) を攪拌する第3b-2ステップと、

前記第3aステップにおける攪拌物とセリウムの前駆体、鉄の前駆体およびSO₂ precursorを攪拌する第3b-3ステップからなることを特徴とする請求項8に記載の船舶排ガス浄化用の金属フィルターの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、船舶排ガス浄化用の金属フィルタ及びその製造方法に関するものであって、粉末担体Ti-PILC (Pillared Clay) にバナジウム (V)、タングステン (W) 及びアルミナゾル (Aluminasol) を担持した低温活性触媒を、凹凸を備えた金属基板にコーティングして形成した船舶排ガス浄化用の金属フィルタ及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

内燃機関を備えた自動車や船舶の排気ガスには、光化学スモッグや酸性雨の原因となるNO、NO₂、N₂O等の窒素酸化物 (NO_x) が含まれており、一般的に窒素酸化物の排出量を低減させるために、排ガスにアンモニアまたは尿素等の還元剤を噴射して、活性触媒反応にて無害なN₂、H₂Oに変換する排ガス浄化用のフィルタが用いられている。

20

【0003】

窒素酸化物の排出量に関する法規制が厳格に適用されており、特に、国際海事機関 (IMO) は、2016年から海洋汚染防止のために船舶エンジンからの窒素酸化物の排出量を従来のhあたり14.4gから3.4gに減らすなど、その規制がより強化されている傾向にある。

【0004】

一般的に、自動車エンジンの排ガス成分には、硫黄成分が10ppm未満であり、排ガスの温度は250～450 であるのに対し、船舶エンジンの排ガス成分には、硫黄成分が500ppm以上、水が10%以上であり、排ガスの温度は250～350 であることから、船舶エンジンに用いられる排ガス浄化用のフィルタは、自動車に適用される排ガス浄化用のフィルタに比べて、水や硫黄に対する大きい耐性と、300 以下の温度でその活性が円滑になされるようにすることが求められる。

30

【0005】

従来の船舶 (ship) やプラント (plant) に適用されている窒素酸化物の低減技術として、バーナディア (V₂O₅) 系の触媒物質を押し出して製作した押出触媒フィルターがあるが、このような押出触媒フィルターは、セル密度が低すぎて体積が非常に大きく、低温では触媒の活性が急激に低下して、船舶規制であるTier IIIを満たしていない。

【0006】

以下の[表1]は、250～300 の温度範囲において、バーナディア (V₂O₅) とPILC (Pillared Interlayer Clay) をベースにした従来の押出触媒フィルターの窒素酸化物の低減効率を実験した結果をまとめたものであって、実験条件は、N₂ balance、NO 1000ppm、NH₃ 1000ppm、O₂ 11%、Water 10%、CO 100ppm、CO₂ 5%、SO₂ 500ppm、THC 100ppm、SV (Space Velocity) 10000h⁻¹である。

40

【0007】

【表 1】

表 1

温度 [℃]	250	255	260	265	270	275	280	285	290	295	300
DeNOx[%]	67	68	69	72	74	75	76	77	79	81	81

10

上記の表1から分かるように、従来には300 以下では85%以上の窒素酸化物の低減効率を期待することができなく、環境汚染や海洋汚染の防止への意識の高度化および規制の強化傾向に応えるような活性触媒技術の開発がとても求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

（特許文献1）韓国登録特許公報 登録番号10-0969060（2010.07.01）

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、250～300 の温度範囲において85%以上の窒素酸化物の低減効率を実現することができる船舶排ガス浄化用の金属フィルタ及びその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、船舶の排ガス内に含まれる窒素酸化物を除去する金属フィルタに関するものであって、前記金属フィルタは、粉末担体Ti-PILC（Pillared Clay）にバナジウム（V）、タングステン（W）及びアルミナゾル（Aluminasol）が担持された低温活性触媒が、凹凸を備えた金属基板上にコーティングされている。

30

【発明の効果】

【0011】

本発明は、船舶排ガスの金属フィルタに適用するに相応しい低温活性触媒が、凹凸を備える金属基板上にコーティングされていることから、250～300 以下の低温領域において、窒素酸化物に対して85%以上の高い低減効率を安定的に実現することができる。特に、本発明は、排ガスの温度範囲が250 以下である船舶の排ガス処理用として適用する場合、既存の船舶用の排ガス処理技術に比べて、格段に優れた浄化性能を実現することができる。

40

【0012】

また、本発明は、金属基板上に形成された凹凸によりコーティングされる低温活性触媒の結束力が強化されることから、船舶排ガスの浄化のために従来使用されている押出低温活性触媒フィルタに比べて、水中で格段に優れた付着性や結束力を実現ことができ、使用時間の経過につれて、基板から低温活性触媒が離脱して低温活性触媒サイトが減少することによって窒素酸化物の浄化性能が低減することが防止され、より長持ちすることができる。

【0013】

また、本発明は、船舶排ガスの金属フィルタに適用するに相応しい低温活性触媒を通じて、金属フィルタの効率を向上させることができるなど、たくさんの効果を有する。

50

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明に係る金属フィルターの構成を示した例示図である。

【図2】本発明における金属基板の凹凸形成過程を示した例示図である。

【図3】ショットブラスト加工によりローラーの表面に凹凸を形成する例示図である。

【図4】本発明に係る金属フィルターの製造工程を示したブロック例示図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

図1は、本発明に係る金属フィルタの構成を示した例示図であって、本発明は、船舶の排ガス内に含まれる窒素酸化物を除去する船舶排ガス浄化用の金属フィルタにおいて、前記金属フィルタ100は、粉末担体Ti-PILC (Pillared Clay) にバナジウム (V)、タングステン (W) 及びアルミナゾル (Aluminasol) が担持された低温活性触媒20が、凹凸11を備えた金属基板10上にコーティングされている。

10

【0016】

上記低温活性触媒20は、排ガス内に含まれる窒素酸化物除去用の低温活性触媒であって、粉末担体Ti-PILC (Pillared Clay) に、Ti-PILCの100重量部を基準として、バナジウム (V) 前駆体の1~10重量部、タングステン (W) 前駆体の1~5重量部、アルミナゾル (Aluminasol) の5~20重量部を含むようになっている。

【0017】

また、上記低温活性触媒は、Ti-PILCの100重量部に対し、セリウム (Ce) 前駆体の1~5重量部、二酸化チタン (TiO_2) 前駆体の5~20重量部、鉄 (Fe) 前駆体の1~6重量部、二酸化硫黄 (SO_2) 前駆体の1~5重量部をさらに含んで構成することができる。

20

【0018】

上記V、W、Ce、Fe、 SO_2 は、低温活性触媒を活性化させることができる助触媒であって、押出低温活性触媒に比べて、相対的に低温で酸化/還元反応を活発に誘導することができる特徴を有する。

【0019】

また、上記Ce、Fe、 SO_2 は、硫黄 (sulfur) に対する耐性を強化するだけでなく、V、W及びPILCの構造を安定化することができるので、安定性と耐久性の面において低温活性触媒の性能を確保することができる。

30

【0020】

上記助触媒 (promoter) は、化学反応において触媒の活性を高めるために、固体の低温活性触媒に添加する物質であって、助触媒自体は、触媒の役割ができないが、一部の助触媒は、触媒の活性成分と相互作用し、活性固体成分の電子構造または結晶構造を変化させることにより、触媒作用を受ける物質に及ぼす化学的な効果を変化させることができる。

【0021】

また、助触媒の金属成分が過剰に使用されると、PILC担体上に均等に分散されるよりは、凝集や重なり現象によって、むしろ金属の活性面を浸漬することになり、パフォーマンスが低下することがあり、比率の範囲以下で過小に使用されると、分散度が低くなり、パフォーマンスが低下し、特定の混合比率によって添加される場合には、優れた活性特性を備えることになる。

40

【0022】

上記アルミナゾル (Aluminasol) は、アルミナ (Alumina) 単一成分の寝床型構造を有するゾル (sol) で構成される。

【0023】

上記金属基板は、金属フィルタを形成するためのものであって、その材質は特に限定されるものではなく、表面に複数の凹凸を有する。すなわち、上記金属基板は、図2及び図3に示すように、ショットブラスト加工により表面に凹凸が形成されたローラ30により、表面に複数の凹凸が形成されており、上記金属基板上に形成された凹凸は、低温活性触媒との接触面積を増大させ、低温活性触媒の付着力を向上させる機能を有する。

50

【0024】

すなわち、上記金属基板10の表面には、低温活性触媒の単位面積当たりのコーティング面積を平板に比べてより拡大させるための凹凸が形成されており、このように、凹凸が形成された金属基板10上に低温活性触媒20が塗布されると、金属基板10上への付着が行われる低温活性触媒20の端部が、平板型の金属母材に付着される場合に比べて、より小さい角度を有し、同じ質量であってもより拡大された領域にわたって接触がなされるようになる。

【0025】

図4は、本発明に係る金属フィルターの製造工程を示したブロック例図図であって、上記のように構成される本発明の金属フィルターの製造工程は、金属基板に凹凸を成形する凹凸成形ステップと、凹凸を備えた金属基板をスラリー状態の低温活性触媒溶液に浸すか、機器から金属基板上に塗布することによって、低温活性触媒をコーティングするコーティングステップを含むようになっている。

【0026】

また、上記低温活性触媒は、蒸留水(DI water)とバナジウム前駆体(V precursor)を攪拌する第1ステップ;第1ステップの後、pH2~3に調整しながら、タングステン(W)前駆体を投入して攪拌する第2ステップ;第2ステップの後、Ti-PILCを投入して攪拌する第3ステップ;第3ステップの後、アルミナゾル(aluminasol)を添加して攪拌する第4ステップを含む工程によりスラリー状態で形成される。

【0027】

上記Ti-PILCは、韓国特許10-0415434に開示されたTi-PILCを使用するか、PILC(Pillarred Clay)にTiをイオン交換法により置換して形成された公知のものを使用するもので、これに対する説明は省略する。本発明におけるTi-PILCは、韓国特許10-0415434に開示されたTi-PILCを使用することが望ましい。

【0028】

また、上記低温活性触媒は、上記第3ステップの後と第4ステップの前に、酸化チタン(TiO_2)を添加して攪拌する第3aステップと、上記第3aステップの後、セリウム(Ce)の前駆体、鉄の前駆体(Fe precursor)、 SO_2 precursorから選択された1つ以上を追加的に添加して攪拌する第3bステップをさらに含む。

【0029】

すなわち、上記第3bステップは、一例として、第3aステップにおける攪拌物とセリウムの前駆体(Ce precursor)を攪拌する第3b-1ステップと、上記第3aステップにおける攪拌物、セリウムの前駆体、鉄の前駆体(Fe precursor)を攪拌する第3b-2ステップと、上記第3aステップにおける攪拌物、セリウムの前駆体、鉄の前駆体、 SO_2 precursorを攪拌する第3b-3ステップをさらに含むことができる。

【0030】

上記のような本発明は、第1ステップが約10~15min、第2ステップが10~30min、第3ステップが1~2hrs、第3aステップが1~2hrs、第3bステップが30~50min、望ましくは、30min、第4ステップが約25~35minの間に持続的に行われる。

【0031】

上記のような低温活性触媒の製造は、50~80の温度環境で行われ、Ti-PILC:蒸留水(DI water-イオンのない純粋な水)は、3~5:6~8の重量比を有する。例えば、Ti-PILC 30~50g、DI water 60~80mlを有する。

【0032】

また、低温活性触媒の製造時に各ステップで添加されるバナジウム前駆体(V precursor)、タングステン前駆体、鉄の前駆体、二酸化硫黄の前駆体、セリウム前駆体、二酸化チタンは、Ti-PILCの100重量部に対し、バナジウム(V)の1~10重量部、タングステン(W)の1~5重量部、二酸化チタン(TiO_2)の5~20重量部、鉄(Fe)の1~6重量部、セリウムの1~5重量部、二酸化硫黄(SO_2)の1~5重量部を含んでいる。

【0033】

上記バナジウム前駆体とタングステン前駆体は、特に制限されるものではなく、一例として、メタバナジウム酸アンモニウム (NH_4VO_3) または三塩化酸化バナジウム (VOCl_3) 等のようなバナジウム前駆体を用い、タングステン前駆体としては、アンモニウムタングステート ($(\text{NH}_4)_2\text{WO}_7$) を用いることができる。また、上記の各前駆体は、硝酸塩等のような公知の金属前駆体を用いるので、これについての詳細な説明は省略する。

【0034】

以下、本発明を実施例に基づいて説明すると、次の通りである。

【0035】

< 第1実施形態 >

蒸留水 (DI water) とバナジウム前駆体 (V precursor) を30分間攪拌する第1ステップと、第1ステップの後、Ph 2 ~ 3に調整しながら、タングステン (W) 前駆体を投入して30分間攪拌する第2ステップと、第2ステップの後、Ti-PILCを投入して2時間攪拌する第3ステップと、第3ステップの後、酸化チタン (TiO_2) を添加して2時間攪拌する第3aステップと、前記第3aステップの後、セリウム (Ce) 前駆体を添加して30分間攪拌する第3bステップと、第3bステップの後、アルミナゾル (aluminasol) を添加して30分間攪拌する第4ステップを順次を経て、PILC担体Ti-PILC、前記Ti-PILCの100重量部に対し、Vの3重量部、Wの3重量部、 TiO_2 の5重量部、Ceの2重量部、アルミナゾル (Aluminasol) の8重量部を含むスラリー状態の低温活性触媒を製造した。

10

【0036】

このとき、前記Ti-PILCと、DI (De-ionized) water (イオンのない純粋な水) は、4 : 7の重量比を有するようにした。

20

【0037】

< 第2実施形態 >

凹凸が形成された金属基板 (ステンレス材) に、第1実施形態に係るスラリー状態の低温活性触媒を塗布・コーティングし、これを乾燥焼成させることにより、低温活性触媒がコーティングされた金属フィルタを形成し、これに対して250 ~ 300 の温度範囲において窒素酸化物の低減効率を実験した。その結果を以下の表2に示した。

【0038】

【表 2】

表 2

30

温度 [℃]	250	255	260	265	270	275	280	285	290	295	300
DeNOx[%]	80	80	82	83	85	85	86	88	89	90	92

(実験条件は、 N_2 balance、 NO 1000ppm、 NH_3 1000ppm、 O_2 11%、Water 10%、 CO 100ppm、 CO_2 5%、 SO_2 500ppm、THC 100ppm、SV (Space Velocity) 20000h^{-1})

40

上記の表2に示すように、250 以上において80%以上の窒素酸化物の低減効率を実現することが分かり、295 以上においては、90%の窒素酸化物の低減効率を実現することが分かった。

【0039】

< 第3実施形態 >

凹凸が形成されたセラミック基板 (Ceramic Substrate) (例えば、Cordierite substrate) に、第1実施形態に係るスラリー状態の低温活性触媒を塗布・コーティングし、これを乾燥焼成させることにより、低温活性触媒がコーティングされたセラミック金属フィルタ (cordierite材質のハニカム形状の基板) を形成し、これに対して250 ~ 300 の温度範囲において窒素酸化物の低減効率を実験した。その結果を以下の表3に示した。この

50

時の実験条件は、第2実施形態における実験条件と同様である。

【0040】

【表3】

表 3

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

10

上記の表3に示すように、250℃以上において82%以上の窒素酸化物の低減効率を実現することが分かり、295℃以上においては90%の窒素酸化物の低減効率を実現することが分かった。

【0041】

< 第4実施形態 >

蒸留水(DI water)とバナジウム前駆体(V precursor)を30分間攪拌する第1ステップと、第1ステップの後、pH2~3に調整しながら、タンゲステン(W)前駆体を投入して30分間攪拌する第2ステップと、第2ステップの後、Ti-PILCを投入して2時間攪拌する第3ステップと、第3ステップの後、酸化チタン(TiO₂)を添加して2時間攪拌する第3aステップと、前記第3aステップの後、セリウム(Ce)前駆体を添加して30分間攪拌する第3b-1ステップと、第3b-1ステップの後、鉄の前駆体を投入して30分間攪拌する第3b-2ステップと、第3b-2ステップの後、アルミナゾル(aluminasol)を添加して30分間攪拌する第4ステップを順次を経て、PILC担体Ti-PILC、上記Ti-PILC 100重量部に対し、Vの3重量部、Wの3重量部、TiO₂の5重量部、Ceの2重量部、Feの3重量部、アルミナゾル(Aluminasol)の15重量部を含むスラリー状態の低温活性触媒を製造した。

20

【0042】

このとき、前記Ti-PILCと、DI(De-ionized)water(イオンのない純粋な水)は、4:7の重量比を有するようにした。

30

【0043】

< 第5実施形態 >

凹凸が形成された金属基板(ステンス材)に、第4実施形態に係るスラリー状態の低温活性触媒を塗布・コーティングし、これを乾燥焼成させることにより、低温活性触媒がコーティングされた金属フィルタを形成し、これに対して250~300℃の温度範囲において窒素酸化物の低減効率を実験した。その結果は、以下の表4に示した。この際、実験条件は第2実施形態の実験条件と同様である。

【0044】

【表 4】

表 4

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

10

上記の表4に示すように、250℃以上において87%以上の窒素酸化物の低減効率を実現することが分かり、290℃以上においては90%の窒素酸化物の低減効率を実現することが予測できる。

【0045】

< 第6実施形態 >

凹凸が形成されたセラミック基板に、第4実施形態に係るスラリー状態の低温活性触媒を塗布・コーティングし、これを乾燥焼成させることにより、低温活性触媒がコーティングされたセラミック金属フィルタを形成し、これに対して250～300℃の温度範囲において窒素酸化物の低減効率を実験した。その結果を、以下の表5に示した。このとき、実験条件は第2実施形態の実験条件と同様である。

20

【0046】

【表 5】

表 5

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

30

上記の表5に示すように、250℃以上において86%以上の窒素酸化物の低減効率を実現することが分かり、280℃以上においては90%の窒素酸化物の低減効率を実現することが分かった。

40

【0047】

< 第7実施形態 >

蒸留水 (DI water) とバナジウム前駆体 (V precursor) を30分間攪拌する第1ステップと、第1ステップの後、pH2～3に調整しながら、タングステン (W) 前駆体を投入して30分間攪拌する第2ステップと、第2ステップの後、Ti-PILCを投入して2時間攪拌する第3ステップと、第3ステップの後、酸化チタン (TiO₂) を添加して2時間攪拌する第3aステップと、前記第3aステップの後、セリウム (Ce) 前駆体を添加して30分間攪拌する第3b-1ステップと、第3b-1ステップの後、鉄の前駆体を投入して30分間攪拌する第3b-2ステップと、第3b-2ステップの後、SO₂ precursorを投入して30分間攪拌する第3b-3ステップと、第3b-3ステップの後、アルミナゾル (aluminasol) を添加して30分間攪拌する第4ステップを

50

順次を経て、PILC担体Ti-PILC、上記Ti-PILCの100重量部に対し、V3の重量部、Wの3重量部、TiO₂の5重量部、Ceの2重量部、Feの3重量部、SO₂の2重量部、アルミナゾル（Alumina sol）の15重量部を含むスラリー状態の低温活性触媒を製造した。

【0048】

このとき、前記Ti-PILCとDI（De-ionized）water（イオンのない純粋な水）とは、4：7の重量比を有するようにした。

【0049】

< 第8実施形態 >

凹凸が形成された金属基板（ステンレス材）に、第7実施形態に係るスラリー状態の低温活性触媒を塗布・コーティングし、これを乾燥焼成させることにより、低温活性触媒がコーティングされた金属フィルタを形成し、これに対し、250～300 の温度範囲において窒素酸化物の低減効率を実験した。その結果を、以下の表6に示した。この際、実験条件は第2実施形態の実験条件と同様である。

【0050】

【表6】

表 6

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

上記の表6に示すように、250 以上において80%以上の窒素酸化物の低減効率を実現することが分かり、270 以上においては90%の窒素酸化物の低減効率を実現することが分かった。

【0051】

< 第9実施形態 >

凹凸が形成されたセラミック基板に、第7実施形態に係るスラリー状態の低温活性触媒を塗布・コーティングし、これを乾燥焼成させることにより、低温活性触媒がコーティングされたセラミック金属フィルタを形成し、これに対して250～300 の温度範囲において窒素酸化物の低減効率を実験した。その結果を、以下の表7に示した。この際、実験条件は第2実施形態の実験条件と同様である。

【0052】

【表7】

表 7

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

上記の表7のように、250 以上において82%以上の窒素酸化物の低減効率を実現するこ

とが分かり、260 以上においては90%の窒素酸化物の低減効率を実現することが分かった。

【0053】

上記表2乃至表7によれば、本発明に係る船舶排ガス金属フィルター用の低温活性触媒は、第1実施形態<第4実施形態<第7実施形態の順に窒素酸化物の除去効率が優れていることが分かる。

【0054】

また、一般的に金属基板を用いる場合には、セラミック基板を用いる場合に比べて、窒素酸化物の除去効率が低いことが知られているが、本発明は、凹凸面を有する金属基板10を利用することにより、セラミック基板と同程度の窒素酸化物除去効率を実現することが分かった。

【0055】

また、実際の船舶の場合、SV (space velocity) は、 $5,000 \sim 10,000 \text{h}^{-1}$ 程度であるため、実際の船舶運行時には、上記第2実施形態、3,5,6,8,9の実験条件であるSV 20000h^{-1} に比べて、反応ガスと低温活性触媒サイトとの間の反応時間が増加し、かつ、反応することのできるガスも確率的に増加するので、表2乃至表7から分かるパフォーマンスよりも窒素酸化物の低減効率はさらに向上すると考えることができる。

【0056】

< 第10実施形態 >

上記の第8実施形態に係る金属フィルターおよび第9実施形態に係るセラミック金属フィルターと、既存の船舶用の押出触媒フィルターに対する触媒付着性を評価し、その結果を表8に示した。

【0057】

触媒付着性評価は、それぞれの試験片を、水で満たされたビーカーに個別に浸し、それぞれのビーカーを超音波洗浄装置に入れ、40MHzで3minの間に超音波を印加し、その後、各試験片を24hrsの間に十分乾燥した後の重量を測定して、触媒の損失量（付着性）を計算した。

【0058】

【表8】

30

表 8

	押出触媒フィルター (対比群)	金属フィルター (第8実施形態)	セラミック金属フィルター (第9実施形態)
付着性の結果	75%	95%	45%

40

付着性試験は、触媒と基板の間の結束力を評価するものであって、触媒の結束力が低いほど基板に付着して残っている触媒が少なく、窒素酸化物を除去できる反応サイトが減少するに応じて、船舶用排ガスフィルタにおいて窒素酸化物の除去性能が全体的に低下すると判断することができる。

【0059】

上記の表8に示すように、従来の押出触媒フィルタ<本発明に係るセラミック金属フィルタ<本発明に係る金属フィルタの順に付着性が優れていることが分かる。

【0060】

上記のような優れた付着性を実現するにあたっては、Alumina単一成分の寝床型構造を有するゾル (sol) 形態の上記Aluminasolの採用と、その適正な組成比や凹凸構造を有す

50

るなど、主に上記金属基板の表面特性に基づいた。

【 0 0 6 1 】

本発明は、上述した特定の好ましい実施形態に限定されるものでなく、特許請求の範囲にて請求する本発明の要旨を逸脱することなく、当該発明の属する技術分野における通常の知識を有する者であれば誰でも多様な変形実施が可能なのはもちろん、そのような変更は、特許請求の範囲に記載した範囲内のものである。

【 符号の説明 】

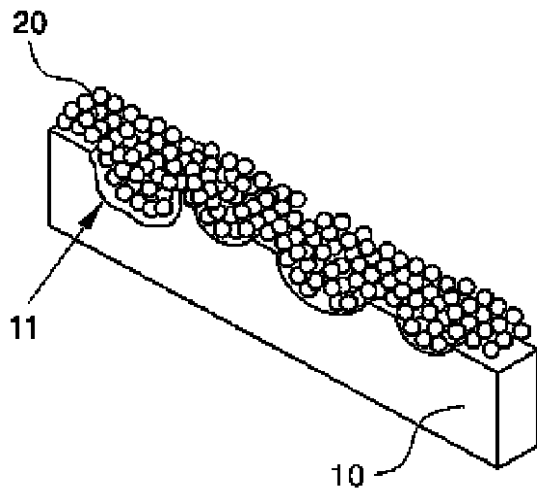
【 0 0 6 2 】

- 1 0 金属基板
- 1 1 凹凸
- 2 0 低温活性触媒
- 1 0 0 金属フィルター

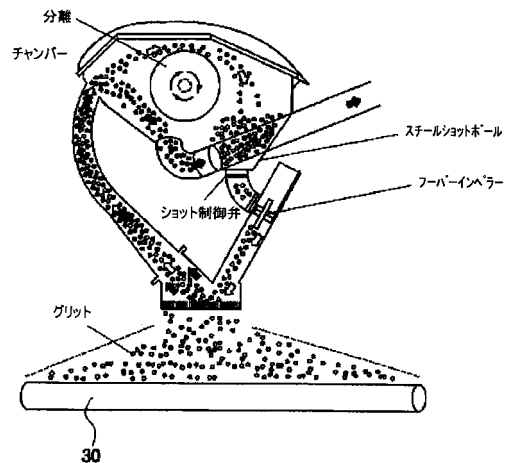
10

【 図 1 】

[Fig. 1]

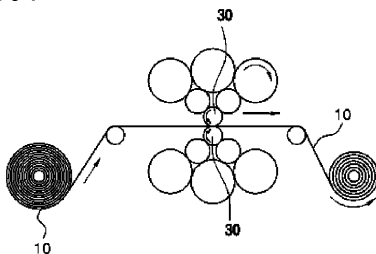


【 図 3 】

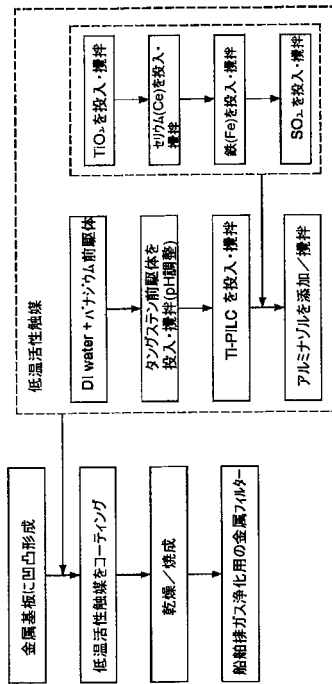


【 図 2 】

[Fig. 2]



【図 4】




【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/002383

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01D 53/94(2006.01)i, B01D 53/56(2006.01)i, B01D 53/86(2006.01)i, F01N 3/20(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01D 53/94; F01N 3/00; B01D 53/56; B01D 53/34; B01D 39/00; B01J 29/46; B01J 29/48; B01D 53/86; F01N 3/20 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: ship exhaust gas, nitrogen oxide, purification, metal filter, Ti-PILC, vanadium, tungsten, alumina sol, low temperature active catalyst, unevenness, coating		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHAE, Ho Jeong et al., "Selective Catalytic Reduction of NOx by NH3 over V2O5 / Ti-PILC Catalyst", Korean Chem.Eng.Res., December 2000, vol. 38, no. 6, pages 783-790. See the entire document.	1-9
A	KR 10-1100851 B1 (KEPCO ENGINEERING & CONSTRUCTION COMPANY, INC. et al.) 02 January 2012 See abstract and claim 1.	1-9
A	US 6892529 B2 (DUVINAGE, F. et al.) 17 May 2005 See abstract and claim 1.	1-9
A	KR 10-0969060 B1 (HYUNDAI MOTOR COMPANY) 09 July 2010 See abstract and claim 2.	1-9
PX	KR 10-2012-0084040 A (HYUNDAI BNGSTEEL CO., LTD. et al.) 27 July 2012 See claims 1,13, and 14.	4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24 JULY 2013 (24.07.2013)		Date of mailing of the international search report 25 JULY 2013 (25.07.2013)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/002383

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1100851 B1	02/01/2012	CN 102665867 A	12/09/2012
		EP 2495031 A2	05/09/2012
		WO 2011-053013 A2	05/05/2011
		WO 2011-053013 A3	03/11/2011
US 6892529 B2	17/05/2005	DE 10207986 A1	04/09/2003
		EP 1338770 A2	27/08/2003
		EP 1338770 A3	27/10/2004
		US 2003-0209011 A1	13/11/2003
KR 10-0969060 B1	09/07/2010	NONE	
KR 10-2012-0084040 A	27/07/2012	NONE	

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2013/002383
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) B01D 53/94(2006.01)i, B01D 53/56(2006.01)i, B01D 53/86(2006.01)i, F01N 3/20(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01D 53/94; F01N 3/00; B01D 53/56; B01D 53/34; B01D 39/00; B01J 29/46; B01J 29/48; B01D 53/86; F01N 3/20 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록특허공보 및 한국공개특허공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록특허공보 및 일본공개특허공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 선택 매가스, 질소산화물, 정화, 금속필터, Ti-PILC, 바나듐, 텅스텐, 알루미늄나줄, 저온활성촉매, 요철, 코팅		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	채호정 외, 'V205/Ti-PILC 촉매상에서 암모니아에 의한 질소산화물의 선택적 촉매 환원', 화학공학, 2000.12., 38권, 6호, 783-790페이지. 문서 전체 참조.	1-9
A	KR 10-1100851 B1 (한국전력기술 주식회사 외) 2012.01.02. 요약 및 청구항 1 참조.	1-9
A	US 6892529 B2 (DUVINAGE, F. et al.) 2005.05.17. 요약 및 청구항 1 참조.	1-9
A	KR 10-0969060 B1 (현대자동차주식회사) 2010.07.09. 요약 및 청구항 2 참조.	1-9
PX	KR 10-2012-0084040 A (현대비엔지스틸 주식회사 외) 2012.07.27. 청구항 1, 13, 14 참조.	4
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2013년 07월 24일 (24.07.2013)		국제조사보고서 발송일 2013년 07월 25일 (25.07.2013)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (문산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 이동욱 전화번호 +82-42-481-8163

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2009년 7월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2013/002383

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1100851 B1	2012/01/02	CN 102665867 A EP 2495031 A2 WO 2011-053013 A2 WO 2011-053013 A3	2012/09/12 2012/09/05 2011/05/05 2011/11/03
US 6892529 B2	2005/05/17	DE 10207986 A1 EP 1338770 A2 EP 1338770 A3 US 2003-0209011 A1	2003/09/04 2003/08/27 2004/10/27 2003/11/13
KR 10-0969060 B1	2010/07/09	없음	
KR 10-2012-0084040 A	2012/07/27	없음	

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
B 0 1 J 37/04 (2006.01) B 0 1 J 37/04 1 0 2
B 0 1 J 37/08 (2006.01) B 0 1 J 37/08

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(71)出願人 513303083
 イーアンドディー カンパニー リミテッド
 大韓民国 3 6 1 - 2 9 0 チュンチョンブク - ド チョンジュ - シ フンドク - ク ジョクジ -
 デロ 4 0 9 ボン - ギル 3 7

(74)代理人 100107766
 弁理士 伊東 忠重

(74)代理人 100070150
 弁理士 伊東 忠彦

(74)代理人 100091214
 弁理士 大貫 進介

(72)発明者 ヤン, ヒ - ソン
 大韓民国 6 8 0 - 8 4 3 ウルサン ナム - グ デコンウォン - ロ 1 1 5 ボン - ギル 2 2
 3 0 1 - 8 0 2

(72)発明者 コ, ジュン - ホ
 大韓民国 6 8 0 - 7 9 2 ウルサン ナム - グ ムンス - ロ 4 0 9 ボン - ギル 2 3 2 0 3
 - 4 0 3

(72)発明者 バク, チャン - ド
 大韓民国 6 8 2 - 8 0 5 ウルサン トン - グ ウォルボン 4 - ギル 4 6 2 0 7

(72)発明者 ソン, ソク - ヨン
 大韓民国 6 8 2 - 8 0 7 ウルサン トン - グ ソブ - ドン 2 5 7 ミポ・アパート 3 - 2

(72)発明者 リ, ジェ - ウ
 大韓民国 6 8 1 - 7 2 6 ウルサン ジュン - グ ナメ - ロ 6 0 2 0 5 - 1 4 0 2

(72)発明者 リ, ソン - ヨン
 大韓民国 6 8 2 - 7 5 1 ウルサン ドン - グ アンサン - ロ 5 0 1 0 8 - 1 5 0 3

(72)発明者 バク, ジェ - ヒョン
 大韓民国 6 8 2 - 0 6 1 ウルサン ドン - グ ノクス 2 - ギル 3 0 2 - 1 1 1 2

(72)発明者 キム, キョン - ジェ
 大韓民国 6 2 1 - 7 1 1 キョンサンナム - ド キメ - シ ジャンユ - ミョン ケドン - ロ 1
 0 2 ボン - ギル 2 4 4 0 6 - 6 0 3

(72)発明者 ハン, スン - ハン
 大韓民国 1 3 9 - 9 1 3 ソウル ノウォン - グ ウォルゲ - ロ 4 5 カ - ギル 9 4 4 0 2
 - 5 0 3

(72)発明者 チョウ, ヨン - ジン
 大韓民国 6 4 2 - 0 2 0 キョンサンナム - ド チャンウォン - シ ソンサン - グ チャンウォ
 ン - デロ 7 8 0 ボン - ギル 3 1 9 0 6

(72)発明者 キム, テ - ミン

大韓民国 1 4 0 - 7 2 4 ソウル ヨンサン - グ イチョン - ロ 2 4 8 1 8 - 4 0 3

(72)発明者 ジョン, ジュ - ヨン

大韓民国 3 3 1 - 8 3 6 チュンチョンナム - ド チョナン - シ ソブク - ク ソンゴ - ウブ

チョンフン - リ 4 2 6 1

F ターム(参考) 4D048 AA06 BA03X BA07X BA09X BA19X BA23X BA27X BA36X BA39X BA41X

BA46X BB03 BB04 CC38 DA03 DA11

4G169 AA03 AA08 AA09 BA01A BA01B BA01C BA04A BA04B BA10A BA10B

BA17 BB04A BB04B BC43A BC43B BC50A BC50B BC54A BC54B BC60A

BC60B BC66A BC66B BD08A BD08B CA02 CA03 CA13 DA06 EA22

EA24 FA04 FA06 FB05 FB15 FC05 FC07 FC08 FC09