

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ B01D 53/32	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년06월22일 10-0496765 2005년06월14일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-1999-7010589	(65) 공개번호	10-2001-0012628
(22) 출원일자	1999년11월16일	(43) 공개일자	2001년02월26일
번역문 제출일자	1999년11월16일		
(86) 국제출원번호	PCT/DE1998/001296	(87) 국제공개번호	WO 1998/52679
국제출원일자	1998년05월08일	국제공개일자	1998년11월26일

(81) 지정국

국내특허 : 일본, 대한민국, 노르웨이, 미국, 러시아,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

(30) 우선권주장 19720653.0 1997년05월16일 독일(DE)

(73) 특허권자 지멘스 악티엔게젤샤프트
독일 뮌헨 80333 비텔스파허프라췌 2

(72) 발명자 브뢰어, 슈테판
독일데-58739빅케데슈타인우퍼3

 하머, 토마스
독일데-91334헨호펜체케르너하우프트슈트라췌5베

 비첼, 프랑크
독일데-96215리히텐펠스콘라트-아텐나우어-슈트라췌16

(74) 대리인 남상선

심사관 : 김명희

(54) 산소 함유 배기 가스 중의 산화 유해 물질을 제거하기 위한 방법 및 장치 그리고 그것에 의해 작동되는 엔진

요약

내연 기관 또는 화석 연료로 작동되는 다른 엔진의 배기가스 정화를 위해, 본 발명에 따라 먼저 배기가스(A)가 비열적 정상 압력 가스 방전 동안 예비 처리된 다음, 적합한 환원제(R)의 첨가에 의해 산화 유해물질의 선택적 촉매 환원(SCR) 또는 선택적 촉매 분해(SCD)가 이루어진다. 산화 유해 물질을 제거하기 위한 장치는 가스 방전 구간을 가진 적어도 하나의 모듈(1) 및 촉매 변환기 구간을 가진 적어도 하나의 모듈(2)이 직렬로 접속되는 것을 특징으로 한다. 상기 장치는 특히 디젤 엔진에 사용하기에 적합하다.

대표도

도 11

명세서

기술분야

본 발명은 청구항 제 1항의 전문에 따른, 산소 함유 배기 가스 중의 산화 유해 물질을 제거하기 위한, 특히 내연 기관 또는 화석 연료로 작동되는 다른 엔진, 특히 디젤 엔진의 배기 가스 정화를 위한 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 방법을 실시하기 위한 장치 및 상기 방법 및 장치에 의해 작동되는 엔진에 관한 것이다.

배경기술

연소 공정의 배기 가스는 공기 오염의 주범이다. 이것에는 특히 산화질소, 이산화황, 탄화수소, 일산화탄소, 카본 블랙 등이 속한다. 특히, $\Lambda = 1$ 의 공기비로 작동하는 오토 엔진에는 산화질소, 탄화수소 및 일산화탄소를 효과적으로 제거하는 3로(three-way) 촉매 변환기가 사용된다. 디젤 엔진 및 오토-희박 혼합(lean mix) 엔진($\Lambda > 1$)에는 상기 촉매 변환기가 제한적으로만 사용될 수 있는데, 그 이유는 탄화수소 및 일산화탄소는 분해되지만, 배기 가스 중의 높은 산소 함량으로 인해 산화질소가 감소될 수 없기 때문이다. 지금까지는 이러한 타입의 엔진에는 충분히 높은 유해물질 분해율 및 긴 수명을 가진 촉매 변환기 타입이 없었다.

선행 기술에는 디젤 또는 오토 희박 혼합 엔진의 배기가스 중의 유해 물질을 제거하는 여러 가지 방법이 공지되어 있다. 그 중에서 산화질소의 소위, 선택적 촉매 환원(SCR = selective catalytic reduction)이 점점 중요해지고 있다.

부분 부하에서는 희박하게, 즉 공기 초과로($\Lambda > 1$), 그러나 전부하에서는 $\Lambda = 1$ 로 작동되는 직접 분사(DI) 오토 엔진의 경우에는 탄화수소(HC = hydrocarbon)가 환원제로 논의되고 있으나, 이것은 효과적인 환원을 위해 선행 기술에 따라 초과량으로 첨가되어야 한다(참고: 예컨대 A. Fritz, V. Pitchon: "The current state of research on automotive lean NO_x catalysis", Applied Catalysis B: Environmental, 13권, 페이지 1 - 25 (1997)). 그 이유는 탄화수소가 배기 가스 중에 포함된 산소에 의해 촉매적으로 산화되기 때문이다. 상기 공정은 온도 상승에 따라 보다 양호하게 이루어지므로, HC-SCR 촉매 변환기의 경우에는 예컨대 550°C의 온도 상한치가 세팅된다. 하한치는 NO-환원의 세팅에 의해 주어지며 촉매 변환기 재료에 따라 300°C 이상이다. DI-오토 엔진에 대한 또다른 개념은 "NO_x-저장기 촉매 변환기"(참고: 예컨대 Automotive Engineering, 105권, Heft 2, 페이지 133-135 (1997))와 연관된다. 거기서는 희박 혼합 작동 동안 산화 질소가 저장되고, 상기 산화 질소는 극도로 풍부하게 작동되며 그에 따라 높은 탄화수소 방출량을 갖는, 주기적으로 발생하는 짧은 단계 동안 촉매적으로 환원된다. 이 선행 기술에 의해서도 탄화수소가 효율적으로 사용되지 않는다.

디젤 차량에서 풍부한 작동은 기본적으로 불가능하다. 따라서, 우레아 가수 분해에 의해 SCR-공정에서 이용될 수 있는 암모니아가 환원제로서 사용된다. 이로 인해, 특히 이동 사용을 위해 암모니아가 직접 공급되지 않아도 된다. 실제로, 이동 사용시 산화 질소의 환원율은 70% 이상이다. 이 방법의 특수성은 첨가 탱크내의 우레아가 자동차에 공급되어야 한다는 것이다. 이 방법은 약 200°C 내지 최대 55°C의 온도 간격에서 작동된다.

일반적으로 SCR 방법은 엔진의 가열 단계에서 그리고 낮은 부하 범위에서, 예컨대 도시 교통에서, 그리고 부분적으로 600°C 이상의 배기 가스 온도를 가진 전부하 상태 하에서 문제를 갖는 것으로 나타났다.

독일 특허 공개 제 42 31 581호, 제 44 16 676호, 국제 공개 제 97/03746호 및 미국 특허 제 5 476 539호에 공지된 바와 같은, 플라즈마 화학적 방법 및 관련 장치에 의해, 엔진 배기 가스의 산화 질소를 감소시킬 수 있다. 플라즈마 내에서 소위, 비열적 정상 압력 가스 방전에 의해, 산화질소의 분해를 야기시킬 수 있는 화학적 반응이 개시된다.

"비열적 정상 압력 가스 방전"은 일반적으로 정상 압력에서 연소하고, 높은 에너지의 전자가 가스가 현저히 가열되지 않게 플라즈마 공정을 개시시키는 가스 방전을 의미한다. 이것에는 유전체로 방해되는 ("still") 방전, 코로나 방전 및 맥동 글로우 방전이 속한다(참고: 예컨대 B. Eliasson, U. Kogelschatz: "Nonequilibrium Volume Plasma Chemical Processing", IEEE Trans. Plasma Sci., 19권 제 6호, 페이지 1063 - 1077 (1991)). 상기 플라즈마 화학적 공정의 특수성은 상기 공정이 산화질소를 주로 NO₂ 및 HNO₃로 산화시키고, 단지 적은 양을 비교적 높은 에너지 소비로 원하는 생성물 N₂ 및 O₂로 환원시킨다는 것이다. 미국 특허 제 3 983 021 A1호 및 유럽 특허 공개 제 0 659 465 A2호에 제시된, 직접 접촉된 가스 방전과 촉매 변환기의 조합은 지금까지는 성공하지 못했다. 이것은 특히 일련의 촉매 변환기가 유전체로서 사용될 수 없다는 것이 중요한데, 그 이유는 촉매 변환기가 특정 배기 가스 성분, 예컨대 무거운 탄화수소의 존재 하에 특히 고요한 방전을 어렵게 하거나 방해하는 약한 전기 전도성을 형성하기 때문이다. 또한, 거기서는 환원제의 첨가가 이루어지지 않거나 또는 자동차 배기 가스의 정화를 위해 부적합한 것으로 배제되었다. 특히 낮은 배기가스 온도에서 효과적인 배기가스 정화를 위한 구체적인 방법이 거기에 제시되지 않는다.

또한, 독일 특허 공개 제 195 10 804호에는 내연기관의 배기 가스 중의 질소를 제거하기 위한 방법이 공지되어 있다. 이 방법에서는 초과량의 산소를 포함하는 배기가스가 선택적으로 작용하는 기체 환원제의 공급 하에 촉매 변환기와 접촉한다: 관련 장치에서는 환원제가 유입 전에 촉매 변환기에 접촉되어 주로 라디칼 형성 하에 고압 플라즈마 상태로 바뀐다. 이에 비해, 유럽 특허 공개 제 0 585 047호에서는 내연기관의 배기가스 정화를 위해 배기가스가 먼저 전기적 저온 방전을 거친 다음, 유해 물질의 변환을 위한 촉매 변환기에 도달한다. 여기서는 환원이 언급되지 않는다.

이와 더불어, 독일 특허 공개 제 21 26 228호에는 자동차의 배기 가스 정화를 위한 방법 및 장치가 공지되어 있다. 여기서는 배기가스가 촉매 변환기를 통해 안내되기 전에, 먼저 정전기 필터에 공급된다. 상기 필터에 의해 코로나 방전의 공간 전하 필드에서 부유 입자가 충전되어야 한다. 여기서는 가스 방전이 구현되지 않는다. 끝으로, 일본 특허 공개 제 63-242323호에는 배기가스로부터 NO_x를 제거하기 위해, 배기가스가 환원 작용을 하는 백금 로듐(PtRh)의 촉매층을 통과하기 전에, 방전 플라즈마에 의한 처리가 이루어진다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 배기가스 처리를 위한 플라즈마 화학적 방법 및 촉매적 방법의 단점을 갖지 않으며, 상기 두 방법의 장점을 이용하는, 산소 함유 배기가스 중의 산화 유해물질을 제거하기 위한 방법 및 장치를 제공하는 것이다.

상기 목적은 본 발명에 따라 청구항 제 1항에 따른 단계를 포함하는 방법에 의해 달성된다. 본 발명에 따른 장치는 청구항 제 12항에 제시되고, 엔진으로서의 실시에는 청구항 제 25항에 제시된다. 2개의 방법 또는 관련 장치의 바람직한 개선에는 종속항에 제시된다.

본 발명에서는 비열적 정상 압력 가스 방전(이하, 가스 방전이라 약칭함), 예컨대 유전체로 방해되는 방전, 맥동 또는 직류 코로나 방전, 또는 맥동 글로우 방전을 작동시키기 위한 반응기와 촉매 변환기가 배기가스의 흐름 방향으로 차례로 접속된다. 유럽 특허 공개 제 0 659 465 A2호와는 달리, 플라즈마와 촉매 변환기 사이의 직접적인 접촉이 이루어지지 않는다. 마찬가지로 유럽 특허 공개 0 659 465 A2호와는 달리, 예컨대 디젤 배기가스에서와 같이 산화 분위기에서 NO를 환원시키는데 본 발명이 바람직하게 사용되기 때문에, 환원제의 첨가가 가스 방전 전에 또는 촉매 변환기 앞에서 이루어져야 한다. 그러나, 그로 인해 본 발명의 사용이 디젤 배기 가스에 국한되지 않으며, 모든 산화 분위기에서 산화 유해물질, 예컨대 산화질소(NO) 또는 이산화질소(NO₂), 즉 일반적인 산화질소(NO_x)의 효과적인 환원을 가능하게 한다.

본 발명에서 가스 방전 동안 배기가스의 예비 처리는 선택적 촉매 환원을 위한 "활성화"에 사용된다. 후자는 수년전부터 발전소의 연도 가스 정화에 사용되었다. 본 발명의 범주에서, -가스 방전에 의해 유도되어- 예컨대 먼저 NO의 일부가 NO₂로 산화될 수 있다. 이것은 예컨대 독일 특허 공개 제 195 25 749 A1호 또는 독일 특허 공개 제 195 25 754 A1호에 따른 적합한 반응기 형성 및 반응기 작동에 의해 낮은 에너지 비용으로 가능하다. 남은 NO는 이산화질소와 함께 후속해서 환원된다.

본 발명은 선택적 촉매 환원 동안 바람직하지 않은 NO-산화 생성물 NO₂가 매우 신속히 그리고 특히 NO 보다 낮은 온도에서 분해될 뿐만 아니라, 필요한 온도 미만의 온도에서 NO의 분해를 가능하게 한다는 놀라운 사실을 기초로 한다. 환원체로서 NH₃에 의한 NO 및 NO₂의 선택적 촉매 환원의 반응 생성물로는 H₂O 및 N₂가 예상된다. NO 및 NO₂의 공통 환원을 촉진시키고, NO₂와 NH₃의 느린 반응 동안 이루어지는 암모늄질산염의 형성을 방지하기 위해, 변환율이 바람직하게는 항상 초기의 NO 함량의 50% 미만이다.

가스 방전에 의해 NO로부터 NO₂로 산화시키기 위한 에너지 소비량은 반응기의 기술적 조치 외에도, 배기가스 중에 탄화수소를 대략 NO의 농도에 상응하는 농도로 제공함으로써 감소시킬 수 있다. 이것은 연소 공정의 제어 또는 뜨거운 배기 가스대로 추후 분사에 의해 이루어질 수 있다. 이 경우, 2중 결합 또는 산소를 포함하는 탄화수소 또는 상이한 탄화수소, 예컨대 벤젠 또는 디젤 연료의 혼합물이 사용될 수 있다.

본 발명의 범주에서, 평균 에너지 소비는 가스 방전이 엔진 부하 및 회전수 그리고 촉매 변환기 평균 온도의 함수인 특성 다이어그램에 따라 제어됨으로써 낮게 유지될 수 있다. NO의 선택적 촉매 환원을 위한 한계 온도 이상에서는 방전 작동이 필요치 않고, 배기가스 중의 NO_x 단위 질량 당 에너지 투입이 온도 감소에 따라 증가하는데, 그 이유는 동일한 환원율을 위해 더 많은 NO가 NO₂로 변환되어야 하기 때문이다.

가스 방전 전에 환원제를 첨가하는 경우에는, 가스 방전의 작동시 환원제가 가스 방전에 의해 분해되지 않고 단지 활성화된다는 것에 주의해야 한다. 이것이 보장되면, 본 발명의 범주에서 다른 방법에 비해 장점이 얻어진다: 산화 촉매변환기가 높은 온도에서도 NO를 제한된 범위로 NO₂로 산화시킬 수 있다. 그러나, 후속 접속된 SCR-촉매 변환기에서 필요한 환원제, 예컨대 배기가스 중에 포함된 탄화수소 및 CO가 배기가스로부터 거의 완전히 제거되고, NO로부터 NO₂로의 변환율은 온도 증가에 따라 바람직하지 않게 증가한다. 특히 환원제의 활성화에 있어서, 가스 방전은 촉매적 조치에 의해서만은 지금까지 구현될 수 없었던 가능성을 제공한다.

활성화는 바람직하게는 촉매 공정에 있어 가스 방전이 없을 때 통상적으로 필요한 것 보다 낮은 한계 온도를 야기시킨다. 이것과 관련하여, 가스 방전 동안 유해 물질, 환원제 또는 배기 가스의 다른 성분의 활성화가 선택적 촉매 반응을 위한 온도 범위 보다 훨씬 높은 온도 범위에서 가능하다는 것이 중요하다. 이것은 배기가스가 촉매 처리 전, 즉 예컨대 가스 방전 동안 냉각됨으로써, 촉매 환원을 위한 사용 범위를 부가로 확대시킬 수 있는 가능성을 제공한다. 높은 온도에서의 열 손실이 낮은 온도에서 보다 훨씬 더 크기 때문에, 촉매 변환기를 손상시킬 수 있거나 또는 환원제의 촉매적 산화로 인해 환원이 더 이상 불가능한 뜨거운 배기 가스가 촉매 공정을 위한 한계 온도 보다 약간 더 높은 온도를 가진 배기 가스 보다 급냉된다.

본 발명의 또다른 장점은 정상의 촉매 활성화도의 온도 간격에서도 전술한 바와 같은 부가의 반응 채널로 인해 환원율이 증가된다는 것이다. 이러한 증가된 환원율은 활성 온도 간격에서 최대 환원율을 위한 정상 설계시 나타날 수 없지만, 동일한 배기 가스 유동량에서 촉매 변환기 체적의 감소 또는 동일한 촉매 변환기 체적에서 보다 많은 배기 가스 유동량의 처리를 가능하게 한다.

삭제

본 발명의 다른 세부 사항 및 장점은 도면을 참고로 하는 후속하는 실시예 설명 및 청구항에 제시된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 방법의 원리를 나타낸 개략도이고,

도 2는 도 1의 변형예이며,

도 3 및 4는 배기 가스 처리 방법을 나타낸 개략도이고,

도 5 및 6은 환원제의 처리 방법을 나타낸 개략도이며,

도 7 내지 10은 본 발명을 설명하기 위한 시험 결과를 나타낸 다이어그램이고,

도 11은 본 발명의 방법에 따라 작동되는 엔진의 개략도이다.

실시예

도면에서 동일한 유닛은 동일한 도면 부호를 갖는다. 도면은 부분적으로 공통으로 설명된다.

도 1에는 본 발명에 따른 방법의 원리가 배기 가스(A)의 정화를 위한 개별 기능 모듈을 간단히 직렬 접속한 형태로 도시된다: 배기 가스(A)는 공급 파이프(3)를 통해 모듈(1)내로 유입된다. 모듈(1)은 가스 방전 구간 및 가스 방전의 전기 공급을 위한 단자(11), (12)를 포함한다. 활성화 후에, 배기 가스(A)는 접속 파이프(4)를 통해 SCR 촉매 변환기를 포함하는 모듈(2)내로 안내된다. 배기 가스(A)는 촉매 정화 후에 밖으로 뺀 파이프(5), 예컨대 자동차의 배출구를 통해 방출된다.

도 2에서는 효율을 증가시키기 위해, 가스 방전 구간 및 촉매 변환기 구간으로 이루어진 다수의 개별 모듈(1), (2)이 교대로 차례로 접속된다. 따라서, 상기 직렬 회로에는 각각 하나의 가스 방전 모듈(1) 및 하나의 촉매 변환기 모듈(2)로 이루어진 다수의 유닛(6)과 그것을 위해 필요한 접속 파이프(4)가 배치된다.

도 3에는 배기 가스(A)의 제 1 처리 방법이 제시된다: 가스 방전 모듈(1) 앞에 적합하게 형성된 저장 탱크(31), 계량 밸브(32), 공급 파이프(33), 및 프로브(34)를 이용한 환원제(R)의 첨가에 의해, 도 1 및 2를 참고로 설명된 방법의 효율이 개선된다. 배기 가스(A)의 흐름내로 삽입하기 위한 프로브(34)의 종류는 액체 또는 기체일 수 있는 환원제(R)의 처리 방식에 따른다. 도 2에 따른 장치에서, 환원제의 첨가는 각각의 가스 방전 모듈(1) 앞에서 별도로 조절될 수 있다.

도 4에는 배기 가스 처리를 위한 제 2 방법이 제시된다: 여기서는 환원제(R)가 가스 방전 모듈(1)과 촉매 변환기 모듈(2) 사이에서 첨가된다. 각각 가스 방전 구간 및 촉매 변환기 구간으로 이루어진 다수의 유닛이 직렬 접속된, 도 2에 따른 장치로 구현할 때, 환원제의 첨가는 각각의 유닛(6)내에서 별도로 조절될 수 있다.

도 5 및 6에는 환원제(R)를 처리하기 위한 방법이 제시된다. 이것을 위해, 처리 모듈(7)이 제공된다: 특히, 도 5에서 배기 가스(A)용 공급 파이프(3)내에서 처리가 이루어진다. 처리 모듈(7)은 촉매 변환기 구간 또는 가스 방전 구간을 포함할 수 있다. 이에 반해, 도 6에서는 배기 가스관(4)에서 처리가 이루어진다.

도 7은 배기 가스 온도(T)(°C)의 함수로서 NO 환원율(p)(%)을 나타낸다. 암모니아가 환원제로 사용되고 도 1에 따른 가스 방전 모듈(1)과 SCR 촉매 변환기 모듈(2)로 이루어진 간단한 조합이 사용되었다. 배기 가스(A)로 처리되는 가스 혼합물은 82% N₂, 13% O₂, 5% H₂O, 500ppm NO 및 500ppm NH₃로 이루어졌다. 촉매 변환기 모듈(2)에서 공간 속도는 11,000 h⁻¹였다. 환원제(R)는 가스 방전 모듈(1) 앞에서 혼합되었다. 곡선(71)은 촉매 변환기에 의한 시험 결과를 나타내고, 곡선(72)은 가스 방전과 촉매 변환기의 조합의 시험 결과를 나타낸다.

도 8은 온도(T)(°C)의 함수로서 도 7에 따른 공정에서 발생하는 암모니아 이온 누출량(s)(ppm)을 나타낸다. "이온 누출량"(s)은 소비되지 않은 환원제의 양을 의미하므로, 효율에 대한 척도이다. 환원제(R)의 양이 일반적으로 소비에 매칭되기 때문에, 실제로 낮은 이온 누출량이 얻어져야 한다. 곡선(81)은 촉매 변환기에 의한 시험 결과를 나타내며, 곡선(82)은 가스 방전과 촉매 변환기의 조합의 시험 결과를 나타낸다.

상응하는 방식으로 도 9에는 NO_x-환원율(p)이 그리고 도 10에는 NH₃-농도(c)(ppm)가 도 7과 동일한 경계 조건이지만 500ppm 에틸렌의 부가의 탄화수소를 첨가 하에, 배기 가스 온도(T)(°C)의 함수로서 도시된다. 여기서, 곡선(91) 및 (92)은 촉매 변환기 또는 방전에 의한 결과를 나타내는 반면, 곡선(93)은 곡선(91) 및 (92)의 합을 나타내고, 곡선(94)은 전술한 작동 방식에서 가스 방전 및 촉매 변환기의 조합을 나타낸다.

도 1 내지 6을 참고로 설명된 장치에는 환원제로서 NH₃를 사용하는 발진소 질소 제거 분야의 촉매 변환기가 사용될 수 있다. 그것과 더불어 선택적 촉매 환원(SCR)을 기초로 임의의 환원제로 산화질소를 환원시키는 촉매 변환기가 사용될 수 있다. 거의 모든 경우에, 배기 가스가 촉매 정화를 위한 에너지 효율적 가스 방전 공정에 의해 먼저 활성화되면, 상기 공정이 보다 효율적이며 낮은 온도에서도 진행된다.

환원제로는 특히 암모니아(NH₃)가 사용된다. 경우에 따라 지금까지 NO 환원을 위해 사용되지 않았으나 NO₂-환원 또는 NO₂의 존재 하의 NO 환원에도 사용될 수 있다. 환원제(R)은 가스 방전 전에 또는 가스 방전 후에 투입될 수 있다. 가스 방전 모듈 전에 투입하는 것은 NO₂ 형성과 더불어 가스 방전에 의한 환원제의 활성화를 야기시킨다. 가스 방전 모듈 앞에 접속된 촉매 변환기에 있는 환원제(R)가 환원제의 공급 파이프에서 또는 환원제의 첨가 후에 배기 가스관에서 예컨대 우레아 가수분해시에 이루어지는 바와 같이 예비 처리될 수 있다.

전술한 관점은 유전체로 방해되는 방전 및 SCR 촉매 변환기의 간단한 직렬 접속에 의해 수행되는 경험적 결과에 의해 주어진다: 이러한 측정시, 발전소 질소 제거 분야의 촉매 변환기 및 환원제로서 암모니아가 사용되었다.

도 7 내지 10에는 촉매 변환기 및 별도의 정상 압력 방전의 공지된 곡선과 비교한 온도(T)의 함수로서 본 발명에 따른 방법의 측정 곡선이 도시된다. 모든 경우, 명백한 개선이 나타난다.

상세하게는 도 7에서 곡선(72) 및 곡선(71)의 비교에 의해 약 11,000 h⁻¹의 미리 주어진 공간 속도 및 200°C의 온도(T)에서 산화 질소의 환원율(p)이 70%로부터 92%로 그리고 180°C의 온도(T)에서 50%로부터 88%로 상승되는 것이 나타난다. 140°C 및 160°C에서조차, 즉 촉매 변환기의 공지된 액티브 온도 범위(170°C - 430°C) 밖에서도, 앞에 접속된 가스 방전 모듈에 의해 72% 또는 81%의 환원율(p)이 얻어진다. 250°C로 온도 상승시 방전 모듈 없이도 산화 질소의 90%가 환원된다. 방전 모듈의 접속에 의해, 환원율이 95%로 증가된다.

도 8은 곡선(82)에 따른 방전 구간 및 촉매 변환기 구간의 조합에 의한 암모니아 이온 누출량이 곡선(81)에 따른 촉매 변환기 모듈만에 의한 처리에 비해 현저히 감소된다는 것을 나타낸다. 따라서, SCR 공정의 효율이 상승된다.

플라즈마 화학적 특성 면에서 예컨대 디젤 배기 가스 중에 존재하는 탄화수소에 대한 모델 특성을 갖는 탄화수소 에틸렌을 배기 가스 혼합물에 혼합함으로써, 방전 플라즈마와 촉매 변환기 모듈의 조합시 환원율(p)이 추가로 상승되므로, 가스 방전 동안 NO로부터 NO₂로의 산화가 보다 효율적으로 진행된다. 이것에 대해 도 9에는 촉매 변환기에 대한 곡선(91)이 그리고 방전의 분해 반응에 대한 곡선(92)이 도시된다. 촉매 변환기의 환원율(p)은 100°C로부터 200°C로의 작동 온도 상승에 따라 1%로부터 63%로 증가한다. 뒤에 접속된 촉매 변환기가 없으면, 즉 가스 방전 구간에 의해서만 환원율(p)이 낮으며 온도(T)와 무관하게 약 25%이다.

곡선(94)에는 100°C 및 130°C의 온도에 대한 낮은 에너지 비용으로 촉매 변환기만에 대해 1% 및 11%의 NO 환원율이 가스 방전 및 촉매 변환기의 조합에 의해 69% 및 83%로 증가될 수 있다는 것이 나타난다. 160°C, 180°C 및 200°C의 온도(T)에서 환원율(p)은 27%, 47% 및 63%로부터 각각 95%로 개선된다. 암모니아 이온 누출량(s)도 감소되며, 이것은 도 10에 구체적으로 나타난다. 도 10에서 종좌표에 도시된 NH₃ 농도(p)(ppm)는 도 7에 따른 이온 누출량에 상응한다. 곡선(101)은 촉매 변환기에 의한 시험 결과를 나타내고, 곡선(102)은 방전 모듈과 촉매 변환기의 조합의 시험 결과를 나타낸다.

모델 탄화수소 에틸렌을 사용하지 않는 시험에서와 마찬가지로, 도 10에서도 곡선(102)에 따른 방전 및 촉매 변환기의 조합에 의한 암모니아 이온 누출량(s)이 곡선(101)에 따른 촉매 변환기만에 의한 처리에 비해 현저히 감소된다는 것이 나타난다. 이것은 또한 선행 기술에 비해 본 발명에 따른 방법의 효율 증가를 나타낸다.

전술한 연구에서 모델 배기 가스에 선택된 조성은 평균 부하로 디젤 엔진의 작동시 디젤 배기 가스의 기본 조성에 상응한다. 그러한 점에서, 상기 결과가 나타난다. 디젤 엔진에 전술한 방법 및 관련 장치를 사용하는 것은 선행 기술에 비해 현저한 개선을 제공한다. 그것을 위해 필요한 비용도 제한적으로 유지된다.

도 11은 특히 디젤 엔진에서 전술한 방법 및 장치의 구체적인 실시예를 나타낸다:

가스 방전 구간 및 촉매 변환기 구간을 가진 조합된 모듈(1) 및 (2)로 이루어진 도 1에 따른 장치를 포함하는 엔진(8)에는 가스 방전의 작동을 위한 관련 네트워크를 가진 전자 제어 유닛(13) 및 엔진 제어를 위한 유닛(14)이 배치된다. 환원제(R), 예컨대 우레아의 분사를 위한 전자 제어 수단(15) 및 제어를 위한 디지털 및/또는 아날로그 신호용 데이터 라인(16), (16') 및 (16'')이 도시된다. 측정 신호용 신호 라인(17), (17') 및 (17'')이 도시된다.

배기 가스(A)에서 가스 방전 및 환원제(R)의 첨가는 엔진 상태에 따라 제어된다. 엔진 제어 유닛(14) 앞에는 영구 데이터 메모리(20), 예컨대 EEPROM이 접속된다. 상기 메모리(20)에는 엔진(8)의 공지된 특성 곡선 필드가 저장된다. 또한, 특성 값 측정 수단이 배치된다: 전기 온도 측정용 센서(21)가 제어를 위해 필요하며, 경우에 따라 센서(22), 바람직하게는 전기 화학적 또는 광학 센서가 환원제(R)의 농도 측정을 위해 제공되고, 센서(23), 바람직하게는 전기 화학적 또는 광학 센서가 NO_x 및 HC의 농도 측정을 위해 제공된다.

비열적 정상 압력 가스 방전과 선택적 촉매 환원(SCR)의 조합은 실제 배기 가스 정화에 있어 현저한 개선을 나타낸다. 이것에 대한 것을 도 9를 참고로 요약하면 다음과 같다: 곡선(91)에 따른 플라즈마 활성화 없는 SCR의 결과와 곡선(92)에 따른 플라즈마 처리만의 결과의 합으로부터, 곡선(94)에 따른 조합시 얻어지는 처리 결과가 곡선(93)에 따른 2개의 NO 분해 조치의 단순한 합이 아니라는 것을 알 수 있다. 실제로, 공간적으로 그리고 시간적으로 분리되어 이루어지는 플라즈마 활성화를 포함하는 전술한 공정은 촉매 분해를 증대시킨다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

배기가스(A)를 먼저 비열적 정상 압력 가스 방전 동안 예비 처리한 다음, 환원제(R)의 첨가 하에 산화 유해물질을 선택적 촉매 환원(SCR)시키는 방식으로, 산소 함유 배기가스 중의 산화 유해물질을 제거하기 위한, 특히 내연 기관 또는 화석 연료로 작동되는 다른 엔진, 특히 디젤 엔진의 배기가스를 정화하기 위한 방법에 있어서,

산화질소(NO_x)의 분해시 사용하기 위해 먼저 가스 방전에 의해 일산화질소(NO)가 이산화질소(NO_2)로 산화되고, 일산화질소(NO)로부터 이산화질소(NO_2)로의 산화율이 50% 미만으로 유지되며, 후속하는 선택적 촉매 환원(SCR)시 암모니아(NH_3)가 환원제로서 사용됨으로써, 반응 생성물로서 물(H_2O) 및 질소(N_2)가 생성됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 비열적 정상 압력 가스 방전이 유전체 장벽 방전임을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 비열적 정상 압력 가스 방전이 코로나 방전, 특히 맥동 또는 직류 코로나 방전임을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 비열적 정상 압력 가스 방전이 맥동 글로우 방전임을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 가스 방전 동안 일산화질소(NO)의 산화를 위한 에너지 소비량이 배기가스에 존재하는 또는 배기가스에 첨가된 탄화수소에 의해 첨가제 없는 산화에 비해 감소되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제 5항에 있어서, 일산화질소(NO)로부터 이산화질소(NO_2)로의 산화율이 가스 방전에 이용될 수 있는 파워에 의해 배기가스 파라미터, 즉 NO_x 유동량 및 HC 유동량 및 촉매 변환기 평균 온도에 따라 조절됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제 6항에 있어서, 엔진의 경우, 배기가스 파라미터가 특성 다이어그램에 의해 결정됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

상기 항들 중 어느 한 항에 있어서, 플라즈마 예비 처리 없는 촉매 공정의 사용 온도 미만인 온도에서 배기가스 처리가 시작됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

제 8항에 있어서, 플라즈마 예비 처리 없는 촉매 공정을 위한 한계 온도를 초과하는 온도에서 가스 방전의 작동이 세팅됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.

제 8항에 있어서, 촉매 변환기 체적이 플라즈마 예비 처리 없는 작동에서의 설계에 비해 감소되고, 가스 방전이 플라즈마 예비 처리 없는 촉매 공정을 위한 한계 온도 보다 높은 온도에서도 작동됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.

제 8항에 있어서, 배기가스 정화의 유효 범위가, 촉매 공정에 대한 최대 온도 이상의 온도로 배기가스(A)를 냉각하여 확대됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 12.

청구항 제 1항 또는 2항 내지 11항 중 어느 한 항에 따른 단계를 실시하기 위한 수단을 포함하며, 가스 방전 구간을 가진 적어도 하나의 모듈(1) 및 촉매 변환기 구간을 가진 적어도 하나의 모듈(2)이 직렬로 접속된, 산소 함유 배기가스 중의 산화 유해물질 제거를 위한, 특히 내연 기관 또는 화석 연료로 작동되는 다른 엔진, 예컨대 디젤 엔진의 배기가스 정화를 위한 장치에 있어서,

NO로부터 NO₂로의 산화율을 50% 미만으로 유지하기 위해, 배기가스내의 NO_x 및 HC 유동량, 촉매 변환기 평균 온도 및 가스 방전 파워에 따라 환원제의 첨가를 제어하기 위한 수단이 제공됨을 특징으로 하는 장치.

청구항 13.

제 12항에 있어서, 각각 하나의 방전 구간 및 촉매 변환기 구간으로 이루어진 모듈(1, 2; 1, 2;...)을 포함하는 다수의 유닛(6)이 교대로 차례로 배치되는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 14.

제 1항 내지 11항 중 어느 한 항에 따른 방법을 실시하기 위한, 제 12항 또는 13항에 따른 장치에 있어서, 환원제(R)는, 환원 작용이 최대이고 소비되지 않은 환원제(R)의 이온 누출량(s)이 최소인 장소에서 배기가스(A)에 공급되는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 15.

제 14항에 있어서, 환원제(R)가 적어도 제 1 비열적 정상 압력 가스 방전 구간(1) 앞에서 배기가스(A)에 공급됨으로써, 배기 가스가 가스 방전에 의해 활성화됨을 특징으로 하는 장치.

청구항 16.

제 14항에 있어서, 가스 방전에 의한 활성화가 이용되지 않는 경우에는 환원제(R)가 비열적 정상 압력 가스 방전 구간(1) 다음에서 첨가되는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 17.

제 14항에 있어서, 공급 파이프(3)에서 또는 비열적 정상 압력 가스 방전 구간(1) 전 및/또는 후의 배기가스 파이프(4)내에서 환원제(R)의 예비 처리를 위해 배치된 부가의 촉매 변환기(7)가 제공되는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 18.

제 12항 내지 17항 중 어느 한 항에 있어서, 소비되지 않은 환원제의 이온 누출량을 제어하기 위한 수단이 제공되는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 19.

제 18항에 있어서, 배기가스 정화 장치의 출구에서 환원제의 농도가 광학적 또는 전기 화학적 센서에 의해 측정되는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 20.

제 12항 내지 19항에 있어서, 배기 가스 중의 NO_x 및 HC 유동량 및 촉매 변환기 평균 온도에 따라 가스 방전 파워를 조절하기 위한 수단이 제공되는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 21.

제 12항 내지 20항 중 어느 한 항에 있어서, 배기 가스 중의 NO_x 및 HC 유동량, 촉매 변환기 평균 온도 및 가스 방전 파워에 따라 환원제의 첨가를 조절하기 위한 수단이 제공되는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 22.

제 20항 또는 21항에 있어서, NO_x 및 HC 유동량에 대한 정보가 엔진의 특성 곡선 필드로부터 인출되어 엔진 제어에 이용될 수 있는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 23.

제 20항 또는 21항에 있어서, NO_x 및 HC 유동량을 측정하기 위해, NO_x 및 HC 농도가 광학적 또는 전기 화학적 센서에 의해 측정되고, 엔진의 특성 곡선 필드에서 인출되어 엔진 제어에 이용될 수 있는 배기 가스 유동량에 대한 정보와 함께 후속 처리되는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 24.

제 20항 및 21항에 있어서, 촉매 변환기 평균 온도가 전기적으로 측정되는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 25.

제 1항 내지 11항에 따른 방법에 따라 작동하는, 제 12항 내지 24항 중 어느 한 항에 따른 장치 및 엔진 제어를 위한 유닛을 포함하는 엔진, 특히 디젤 엔진에 있어서, 가스 방전을 제어하기 위한 유닛(13) 및 경우에 따라 환원제(R)의 공급을 제어하기 위한 유닛(15)이 엔진 제어 유닛(14)에 배치되는 것을 특징으로 하는 엔진.

청구항 26.

삭제

청구항 27.

삭제

청구항 28.

삭제

청구항 29.

삭제

청구항 30.

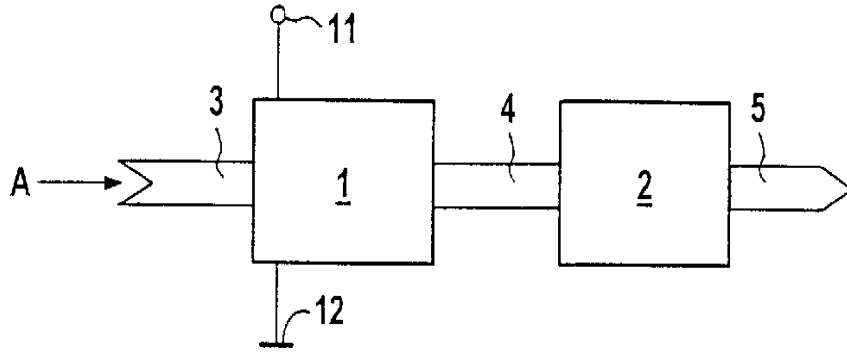
삭제

청구항 31.

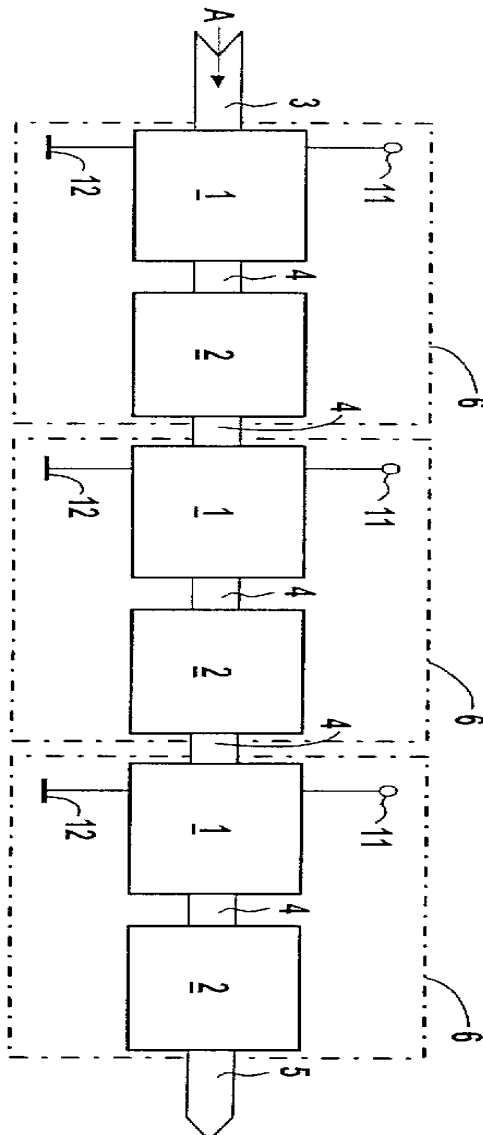
삭제

도면

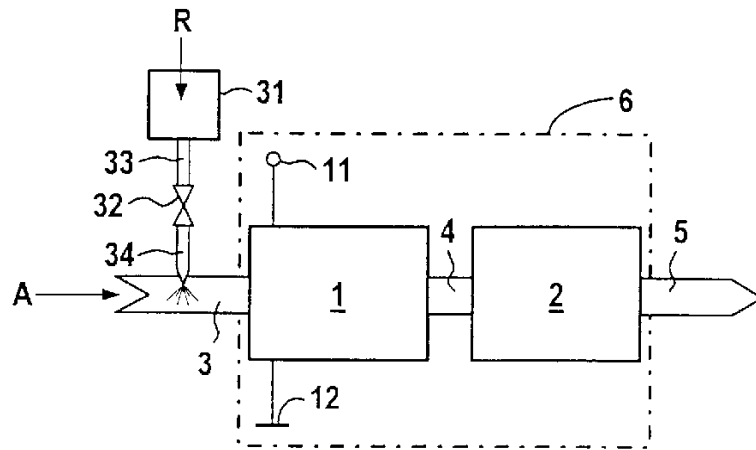
도면1



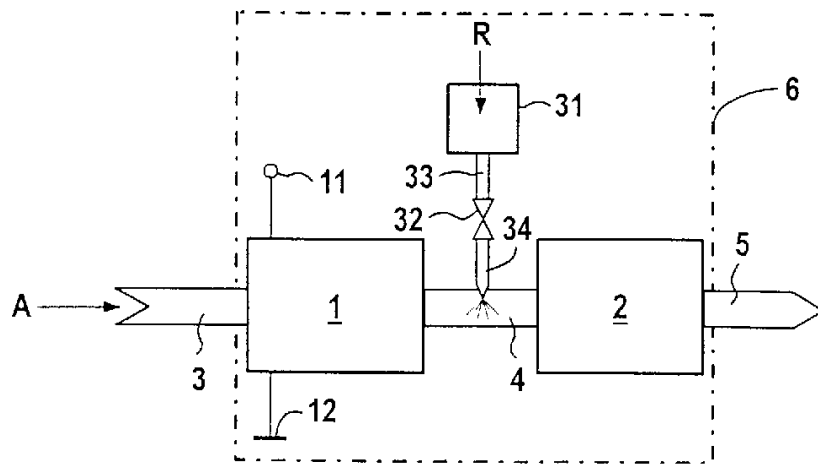
도면2



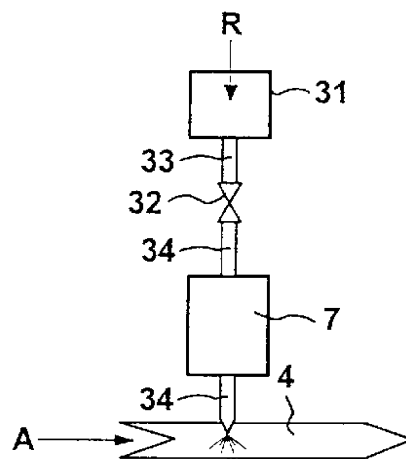
도면3



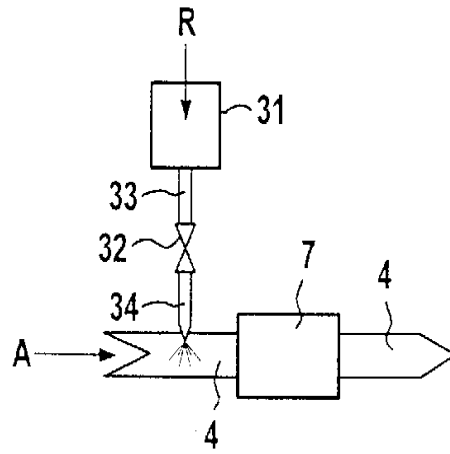
도면4



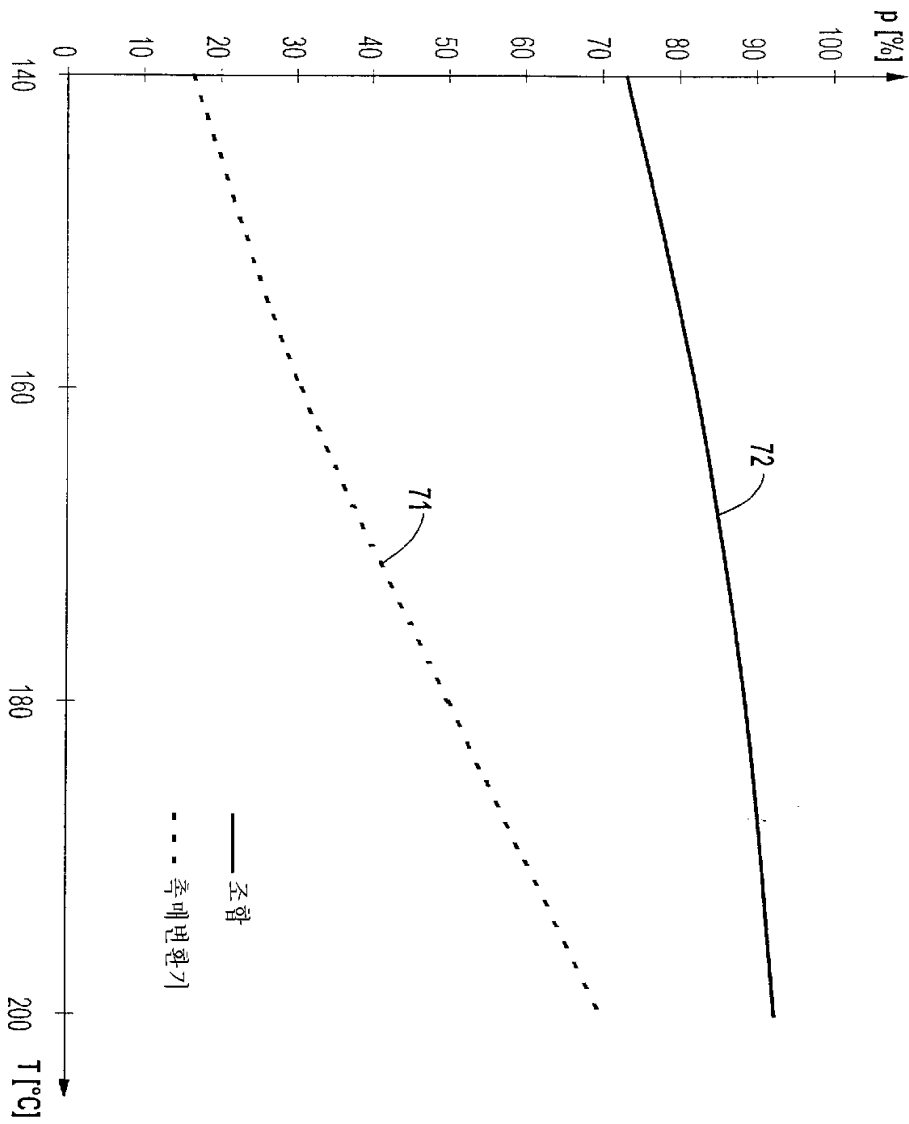
도면5



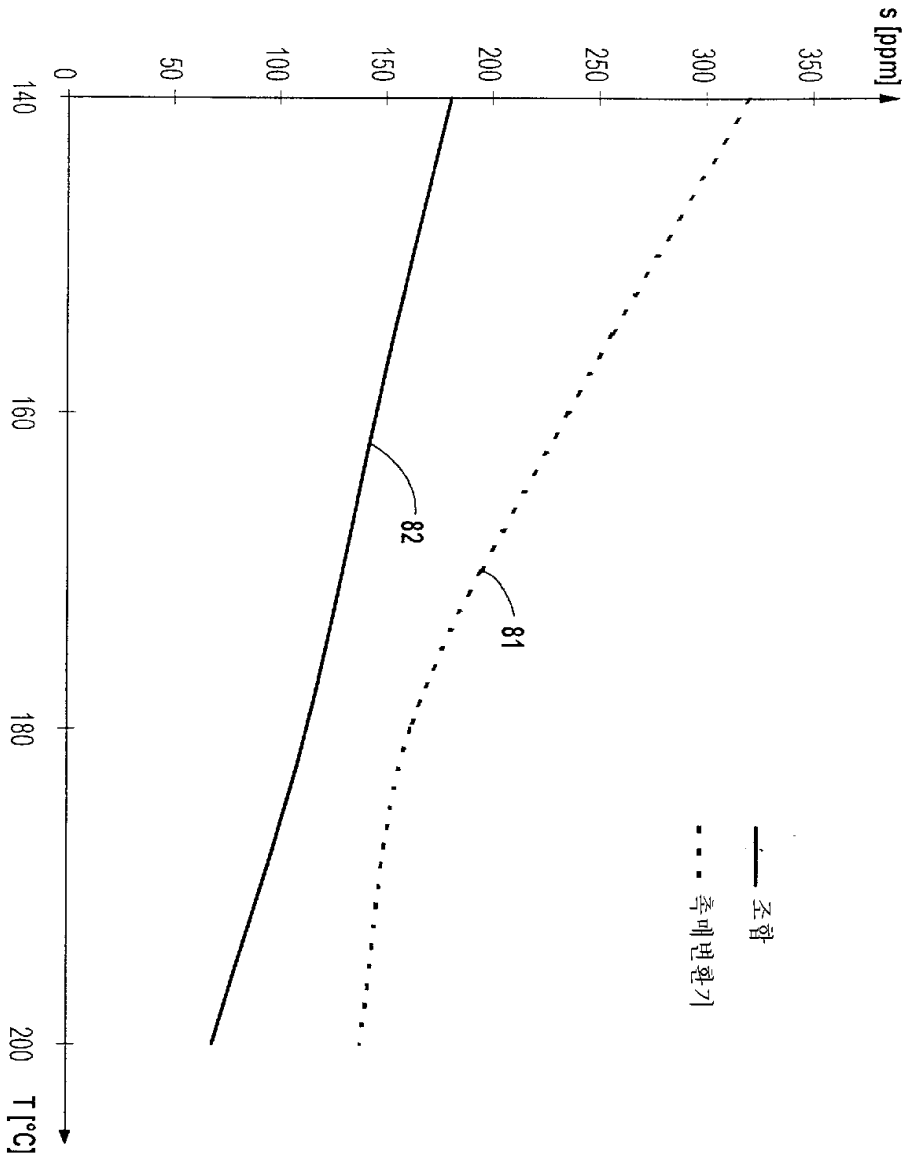
도면6



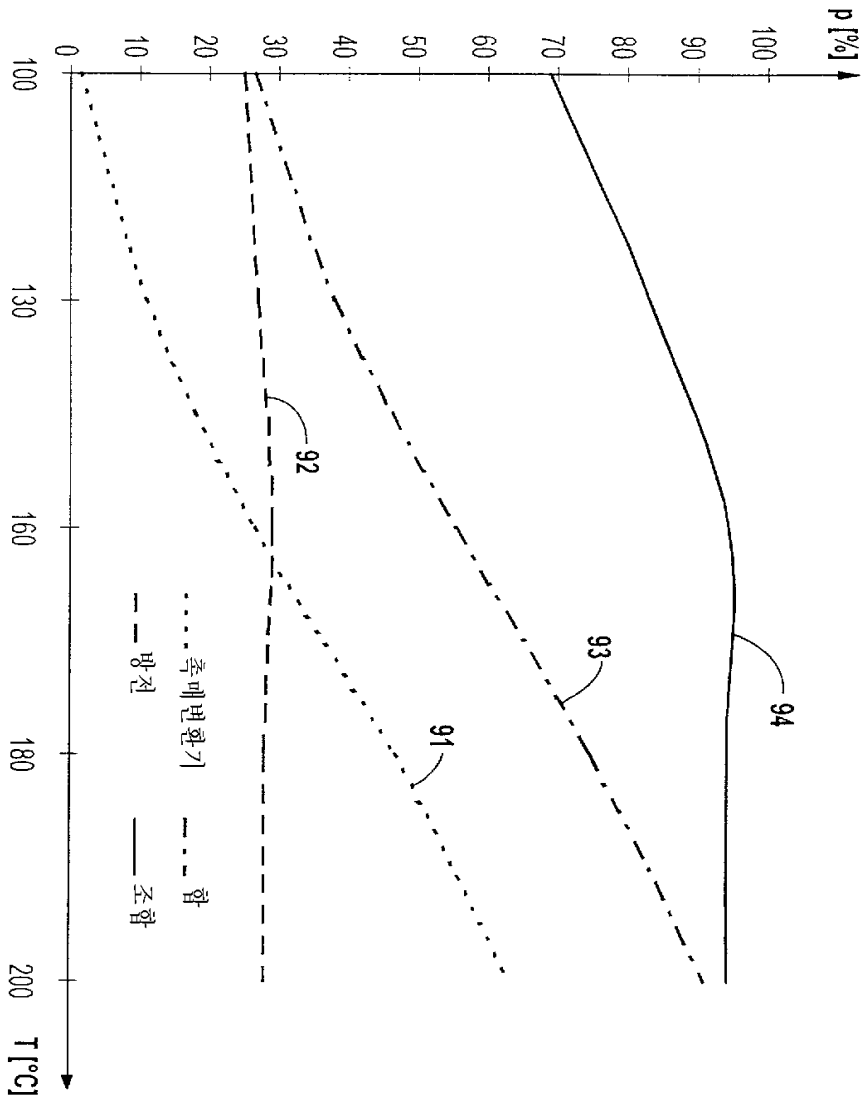
도면7



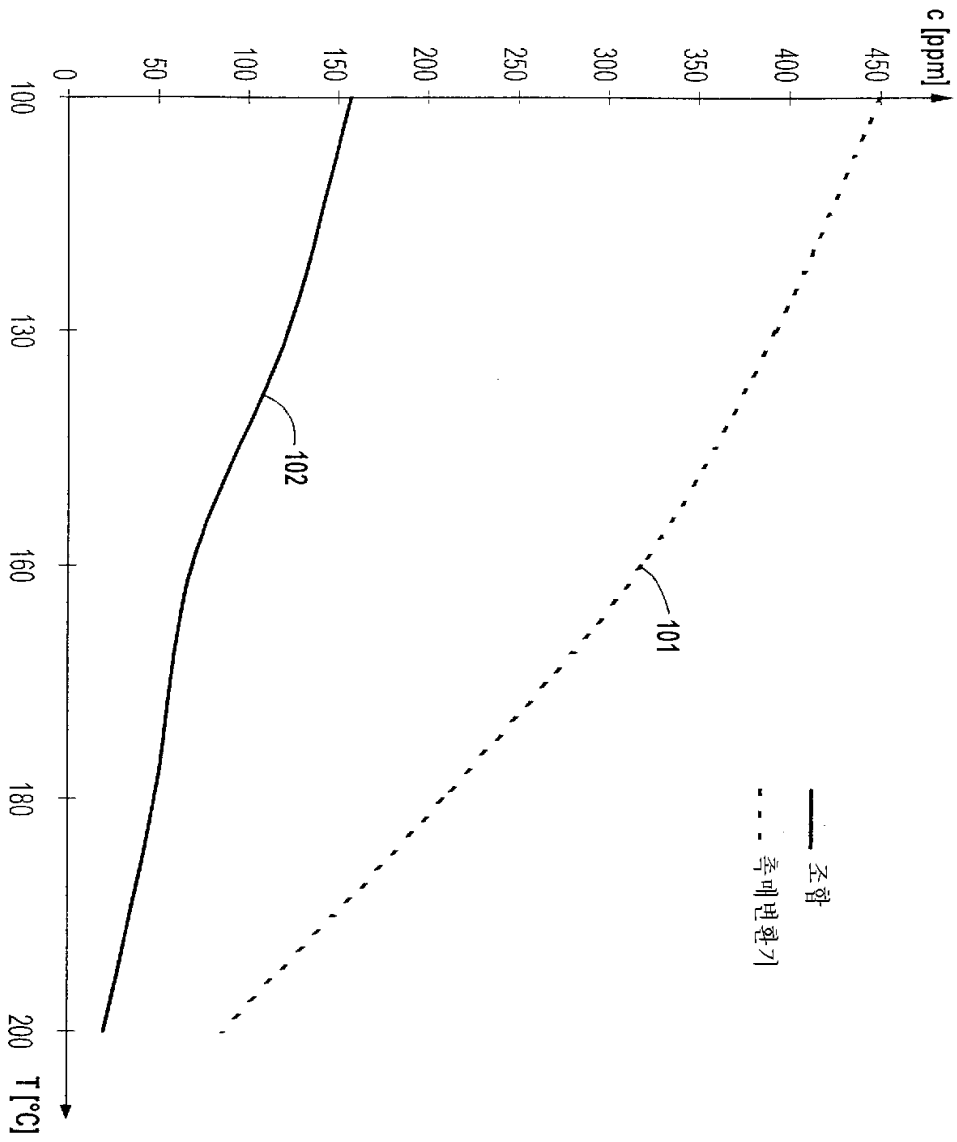
도면8



도면9



도면10



도면11

