



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0077112
(43) 공개일자 2008년08월21일

(51) Int. Cl.

B01D 53/90 (2006.01) B01D 53/94 (2006.01)
F01N 3/20 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7011360

(22) 출원일자 2008년05월13일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년05월13일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2006/050376

국제출원일자 2006년11월09일

(87) 국제공개번호 WO 2007/054740

국제공개일자 2007년05월18일

(30) 우선권주장

0523135.2 2005년11월14일 영국(GB)

(71) 출원인

존슨 맛셰이 퍼블릭 리미티드 컴파니

영국 런던 이 씨 1 엔 8이이 해튼 가든 40-42

(72) 발명자

라자람, 라즈, 라오

영국 에스엘3 7피에이치 슬라우 버크셔 버칼란드
애브뉴 34

트솔라키스, 아타나시오스

영국 비61 0유에이치 브롬스그로브 워세스터셔 우
들란드 그레이인지파빌론 가든즈 29

오엘, 발레리, 마리, 르네

영국 알쥐1 7제이에스 리딩 버크셔 케리 스트리트
11

(74) 대리인

김영, 양영준

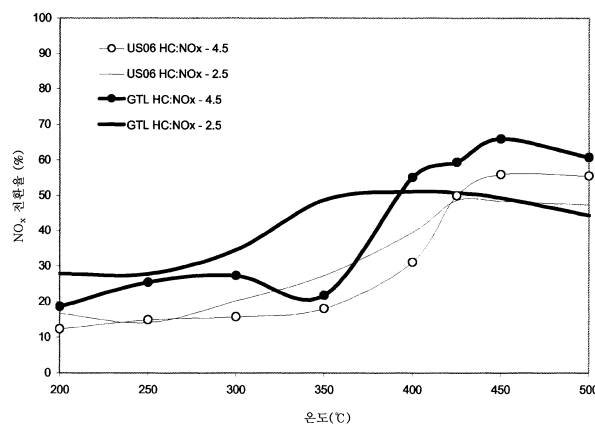
전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) AG/AL₂O₃ HC-SCR 촉매 위로의 코킹을 감소시키는방법

(57) 요약

본 발명은 탄화수소 및 NO_x를 포함하는, 린번 내연 엔진의 배기 스트림 중 Ag/Al₂O₃ 탄화수소 선택적 촉매적 환원 촉매 위로의 코킹(coking)을 감소시키는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 배기 스트림의 탄화수소 대 NO_x 물비를 특정 온도에서 특정 한도 내로 조절하는 것을 포함한다. 상기 방법에 적합화된 린번 엔진용 배기 시스템 및 린번 내연 엔진, 또는 이러한 배기 시스템을 포함하는 차량용 또는 고정식 동력원도 개시한다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

탄화수소 및 NO_x 를 포함하는 배기 스트림의 탄화수소 대 NO_x 몰비($\text{HC}:\text{NO}_x$)를, 배기 스트림 온도가 300°C 이하인 경우에는 2.0 이하, 배기 스트림 온도가 300°C 내지 425°C 인 경우에는 2.0 내지 4.5, 배기 스트림 온도가 425°C 이상인 경우에는 4.5 이상이 되도록 조절하는 것을 포함하는, 린번(lean burn) 내연 엔진의 배기 스트림 중 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 탄화수소 선택적 촉매적 환원(HC-SCR) 촉매 위로의 코킹(coking)을 감소시키는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 탄화수소가 0 내지 10%의 방향족 중을 포함하는 것인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, $\text{HC}:\text{NO}_x$ 를, 배기 스트림 온도가 300°C 이하인 경우에는 0.5 내지 2.0, 배기 스트림 온도가 425°C 이상인 경우에는 4.5 내지 7.0이 되도록 조절하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 탄화수소가 10 내지 40%의 방향족 중을 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, $\text{HC}:\text{NO}_x$ 를, 배기 스트림 온도가 300°C 이하인 경우에는 1.0 내지 2.0, 배기 스트림 온도가 425°C 이상인 경우에는 4.5 내지 5.0이 되도록 조절하는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 배기 스트림 중에 존재하는 NO_x 의 양을 모니터링하는 단계, 및 그에 대응하여 배기 스트림 중에 존재하는 탄화수소의 양을 변경하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 엔진 성능을 기초로 배기 스트림 중에 존재하는 NO_x 의 양을 예측하는 단계, 및 그에 대응하여 배기 스트림 중에 존재하는 탄화수소의 양을 변경하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 배기 스트림 중에 존재하는 탄화수소의 양을 모니터링하는 단계, 및 그에 대응하여 배기 스트림 중에 존재하는 NO_x 의 양을 변경하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 엔진 성능을 기초로 배기 스트림 중에 존재하는 탄화수소의 양을 예측하는 단계, 및 그에 대응하여 배기 스트림 중에 존재하는 NO_x 의 양을 변경하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 탄화수소를 HC-SCR 촉매의 상류에서, 엔진 배기 스트림 내로 주입하는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 탄화수소 종이 엔진의 연소 실린더 내 또는 배기 스트림 내에서 엔진 연료를 분해(crack)함으로써 생산되는 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 배기 스트림이 수소도 포함하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 수소가 1000 ppm 미만, 임의로는 600 ppm 이하로 존재하는 것인 방법.

청구항 14

Ag/Al₂O₃ HC-SCR 촉매; 및 사용시, 배기 스트림의 HC:NO_x 비율을, 배기 스트림 온도가 300℃ 이하인 경우에는 2.0 이하, 배기 스트림 온도가 300℃ 내지 425℃인 경우에는 2.0 내지 4.5, 배기 스트림 온도가 425℃ 이상인 경우에는 4.5 이상이 되도록 조절하는 수단을 포함하는, 린번 내연 엔진용 배기 시스템.

청구항 15

제14항에 있어서, 사용시, 탄화수소의 공급을 조절하는 수단을 포함하는 배기 시스템.

청구항 16

제15항에 있어서, 탄화수소의 공급을 조절하는 수단이 탄화수소 증을 배기 스트림 내로 주입하는 수단을 포함하는 것인 배기 시스템.

청구항 17

제15항에 있어서, 탄화수소의 공급을 조절하는 수단이 하나 이상의 엔진 실린더로의 연료 주입 시기를 조정하는 수단을 포함하는 것인 배기 시스템.

청구항 18

제14항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 사용시, NO_x의 공급을 조절하는 수단을 포함하는 배기 시스템.

청구항 19

제18항에 있어서, NO_x의 공급을 조절하는 수단이 배기 가스 재순환을 포함하는 것인 배기 시스템.

청구항 20

제18항에 있어서, NO_x의 공급을 조절하는 수단이 연료 연소 기술, 예를 들어, HCCI를 포함하는 것인 배기 시스템.

청구항 21

제14항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 조절 수단이 미리 프로그램된 전자 제어 유닛을 포함하는 것인 배기 시스템.

청구항 22

제14항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 배기 스트림에 존재하는 수소의 양을 증가시키는 수단을 포함하는 배기 시스템.

청구항 23

제22항에 있어서, HC-SCR 촉매의 상류에, 배기 스트림 중 엔진 연료를 분해하는 수단을 포함하는 배기 시스템.

청구항 24

제22항에 있어서, 엔진의 실린더 내에, 엔진 연료를 분해하는 수단을 포함하는 배기 시스템.

청구항 25

제22항에 있어서, 탄화수소를 재형성 촉매와 접촉시킴으로써 배기 스트림의 탄화수소 함량을 동시에 증가시키지 않고 배기 스트림 내로 수소를 도입하는 수단을 포함하는 배기 시스템.

청구항 26

제14항 내지 제25항 중 어느 한 항에 따른 배기 시스템을 포함하는 린번 내연 엔진.

청구항 27

제26항에 따른 린번 엔진을 포함하는 차량용 또는 고정식 동력원.

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 린번 엔진 배기 가스 스트림 중 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 탄화수소 선택적 촉매적 환원(HC-SCR) 촉매의 코킹(coking)을 감소시키는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- <2> HC-SCR은 때때로 문헌에서, 비-선택적 촉매적 환원 (NSCR) 촉매, 린(lean) NO_x 촉매(LNC), 린 NO_x 환원 촉매, "De NO_x 촉매" 및 NO_x 폐쇄(occluding) 촉매로도 지칭된다.
- <3> 탄화수소 선택적 촉매적 환원에서, 탄화수소(HC)는 산소(O_2)보다는 질소 산화물(NO_x)과 반응하여, 하기 반응식 1에 따라 질소(N_2), 이산화탄소(CO_2) 및 물(H_2O)을 형성한다.

반응식 1

- <4> $\{\text{HC}\} + \text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- <5> 산소와의 경쟁적, 비-선택적 반응은 하기 화학식 2에 나타냈다.

반응식 2

- <6> $\{\text{HC}\} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- <7> 원하는 반응 1을 선택적으로 촉진하는데 사용되는 가장 효과적인 HC-SCR 촉매는 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Cu 교환 ZSM-5 및 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 이다. $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매는 고온 및 넓은 온도 범위에 걸쳐 작용하며, 최근 차량 시험에서 유망한 것으로 밝혀졌다(문헌[Klingstedt et al., Topics in Catalysis, 30/31, 2004, 27] 및 [Lindfors et al., Topics in Catalysis, 28, 2004, 185], 상기 문헌들의 모든 내용은 참조에 의해 본 명세서에 포함됨).
- <8> 이들 촉매 모두는 장쇄 알칸 및 디젤 원료를 포함하는 탄화수소에 의한 NO_x 의 선택적 환원에 대하여 높은 활성을 나타내지만, 각각의 종류의 촉매는 사용시 어떤 형태의 한계점을 가진다. $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매는 낮은 NO_x 전환율, 및 질소를 향한 낮은 선택성을 나타내어, N_2O (전환율 60% 초과)가 기본적인 생성물이다. 또한, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매의 HC-SCR 활성 원도우는 저온(약 150 내지 250°C)으로 국한된다. 일반적으로, Cu/ZSM-5 촉매는 구리 소결 및 제올라이트의 탈알루미늄화로 인한 열 불활성화를 겪을 수 있다. $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매는 열수 노화(hydrothermal aging)를 잘 견디지만, 코킹 또는 황화에 의해 유발되는 화학적 불활성화를 겪을 수 있다. $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매의 비교적 불량한 성능 및 일단 노화된 Cu/ZSM-5 및 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ HC-SCR 촉매의 비교적 불량한 활성이, 여태까지 이들이 광범위하게 실시되기에 불충분했다는 것을 이해한다(문헌[Konig et al., Topics in Catalysis, 28, 2004, 99], 참조에 의해 본 명세서에 포함됨).
- <9> 코킹은 고온에서의 임의의 HC-SCR 촉매의 활성에 중요한 인자가 아닌데, 이는 약 400°C가 넘으면 존재하는 모든 탄소는 연소하여 CO_2 를 형성함으로써, 거기서 일어나는 반응에 관여할 수 있는 촉매 표면을 남기게 된다. 따라서, 임의의 특정 HC-SCR 촉매의 절대 활성과, 코킹이 일으킬 수 있는 활성의 감소를 구별하는 것이 중요하다. 임의의 특정 HC-SCR 촉매의 절대 활성의 증가가, 반드시 코킹에서 동시적 환원의 결과는 아니다.

- <10> 그럼에도 불구하고, 코킹은 저온에서의 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매의 HC-SCR 활성에 현저한 영향을 미치며, 따라서, 본 발명

자들은 촉매에 코크 축적을 일으키는 탄화수소 종의 접근을 제한함으로써 코킹 불활성화를 최소화하는 수단을 고안하였다. 상기 수단은 Ag/Al₂O₃ 촉매 배합을 변경하는 것을 포함하며, WO 2005/016496 (참조에 의해 본 명세서에 포함됨)에 개시되어 있다. 구체적으로, 본 발명자들은 공지된 HC-SCR 촉매를 부분 산화 촉매(POC)와 조합함으로써, 저온 코크 형성을 억제 또는 회피할 수 있다는 것을 발견하였다. WO 2005/016496 발명에서, POC는 린번 내연 엔진의 배기 가스 중 탄화수소가 일산화탄소(CO), 수소 가스(H₂) 및 부분적으로 산소화된 탄화수소 종으로 부분적 산화되는 것을 촉진함으로써 코킹을 방지하는 것을 돕는다. 따라서, 배기 가스에 존재하는 무거운 탄화수소 종은 하류의 HC-SCR 촉매와 접촉하기 전에, 더 작고 반응성이 높은 종으로 부분적 산화된다.

발명의 상세한 설명

- <11> 본 발명자들은 배기 가스의 탄화수소 대 NO_x 몰비 (C1으로서 HC:NO_x)를 최적화함으로써, 촉매 형성을 조절할 필요 없이, Ag/Al₂O₃ HC-SCR 촉매 위로의 코킹을 감소시켜 넓은 온도 범위에 걸쳐 Ag/Al₂O₃ HC-SCR 촉매에 대하여 높은 NO_x 전환율을 달성하는 신규한 방법을 발견하였다.
- <12> 제1 국면에 따르면, 본 발명은 린번 내연 엔진의 탄화수소 및 NO_x를 포함하는 배기 스트림 중 Ag/Al₂O₃ 탄화수소 선택적 촉매적 환원 (HC-SCR) 촉매 위로의 코킹을 감소시키는 방법을 제공하며, 상기 방법은 배기 스트림의 탄화수소 대 NO_x 몰비를, 배기 스트림 온도가 300℃ 이하인 경우에는 2.0 이하, 배기 스트림 온도가 300℃ 내지 425℃인 경우에는 2.0 내지 4.5, 배기 스트림 온도가 425℃ 이상인 경우에는 4.5 이상으로 조절하는 것을 포함한다. 본 발명과 관련된 배기 스트림의 온도는 HC-SCR 촉매에 영향을 미칠 때의 배기 스트림 온도이다.
- <13> 연구 과정 중, 본 발명자들은 Ag/Al₂O₃ 촉매에 의한, 탄화수소를 사용하는 NO_x의 선택적 촉매적 환원은 사용되는 탄화수소에 따라 달라진다는 것을 발견하였다(도 1). 단쇄 알칸, 예를 들어, 옥탄 및 데칸은 불량한 NO_x 전환율을 나타낸 반면, 장쇄 알칸은, 상기 설명한 바와 같이 코킹 때문에 시간에 따라 감소하긴 했지만, 우수한 초기 활성을 나타냈다.
- <14> NO_x의 선택적 촉매적 환원에 사용되는 탄화수소와 Ag/Al₂O₃ 촉매의 활성 간의 이러한 연관성 때문에, 온도에 대하여 HC:NO_x 비율을 변경하는 것뿐만 아니라, 사용된 탄화수소에 따라 HC:NO_x 비율을 어떻게 변경시킬 수 있는지도 연구하게 되었다. 그 결과, 본 발명자들은 사용되는 탄화수소의 방향족 함량에 따라 HC:NO_x 비율을 변경함으로써, 우수한 고온 활성을 유지하고, 코킹을 통한 저온 불활성화를 최소화할 수 있다는 것을 발견하였다. 따라서, 한 실시태양에서, 탄화수소는 비교적 낮은 방향족 중 함량을 가지며, 예를 들어, 0 내지 10%의 방향족을 포함한다. 이 방법을 비교적 낮은 방향족 중 함량을 가지는 탄화수소에 적용할 경우, HC:NO_x는 배기 가스 온도가 300℃ 이하인 경우 0.5 내지 2.0, 배기 스트림 온도가 425℃ 이상인 경우, 4.5 내지 7.0이 되도록 조절된다. 다른 실시태양에서, 탄화수소 종은 비교적 높은 방향족 중 함량을 가지고, 예를 들어, 10 내지 40%의 방향족을 포함한다. 이 방법을 비교적 높은 방향족 함량을 가지는 탄화수소에 적용할 경우, HC:NO_x는 배기 가스 온도가 300℃ 이하인 경우에는 1.0 내지 2.0, 배기 스트림 온도가 425℃ 이상인 경우에는 4.5 내지 5.0이 되도록 조절된다.
- <15> 본 명세서에서 정의된 "방향족"은 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌, 다환방향족, 1-메틸나프탈렌, n-펜틸벤젠, 비페닐, 1-부틸나프탈렌, n-노닐벤젠, 2-옥틸나프탈렌 및 n-테트라데실벤젠을 포함하나, 이에 한정되지 않는다.
- <16> 배기 스트림의 HC:NO_x 비율을 조절하는 것은, 존재하는 NO_x의 양에 대하여 존재하는 탄화수소의 양을 변경하거나, 또는 존재하는 탄화수소의 양에 대하여 존재하는 NO_x의 양을 변경함으로써 달성될 수 있다. 이는 배기 스트림에 존재하는 NO_x 또는 탄화수소의 농도를 모니터링하거나, 배기 스트림에 존재하는 NO_x 또는 탄화수소의 농도를 예측함으로써 달성될 수 있다. 이러한 농도는 특정 엔진 조건 하에 존재하는 것으로 알려진 NO_x 또는 탄화수소의 농도를 참조하여 예측할 수 있다.
- <17> 본 발명에서 사용되는 탄화수소는 HC-SCR 촉매의 상류에서 엔진 배기 스트림 내로 주입될 수 있거나, 또는 엔진 연료의 분해에 의해 생성될 수 있다. 엔진 연료는 엔진의 실린더 또는 배기 가스 스트림 내에서 분해될 수 있다. 엔진 연료의 분해 방법에 대한 추가적인 자세한 내용을 위해서는, 특허 출원 PCT/GB2006/002595를 참조할 수 있다(참조에 의해 본 명세서에 포함됨).

- <18> 기관 속도/하중 맵의 관련된 부분 중 배기 가스 재순환 또는 연료 연소 기술, 예컨대, HCCI는 HC-SCR 촉매에 대한 NO_x의 공급을 변경하기 위해 사용될 수 있다.
- <19> 적절한 엔진 연료는 비교적 높은 방향족 탄화수소 중 함량을 가지는 것, 예컨대, 디젤 (2007년에 상용화된 초저황 디젤(Ultra Low Sulphur Diesel)-ULSD인 US06을 포함) 및 가솔린, 및 비교적 낮은 방향족 탄화수소 중 함량을 가지는 것, 예컨대, FT-GTL(피셔-트로프쉬(Fischer-Tropsch) 가스 내지 액체) 및 바이오디젤을 포함한다.
- <20> Ag/Al₂O₃ 촉매의 특징 중 하나는 그의 HC-SCR 활성을 촉진하는 수소의 능력이다. 수소의 역할은 알루미나 상에 존재하는 Ag₂O 클러스터를 활성화하거나, 탄화수소 중을 변형하여(예를 들어, 산소화에 의해) NO_x 환원에 활성이 더 높은 종을 생성시키는 것이라고 문헌[Satokawa, Chem. Lett., 2000, 294 and Satokawa et. al., Appl. Cat. B, 42, 2003, 179, and Shibata et. al., Phys. Chem., 5, 2003, 2154] (모든 내용이 참조에 의해 본 명세서에 포함됨)에 보고되어 있다. 본 발명의 한 실시태양에서, 배기 가스 스트림은 수소도 포함한다. 본 발명자들은 수소가 비교적 낮은 농도, 예를 들어, 1000 ppm 미만, 임의로는 600 ppm 이하에서 HC-SCR 활성에 유리한 영향을 미칠 수 있다는 것을 발견하였다. 예를 들어, HC-SCR의 상류에서 배기 가스 내로 주입된 탄화수소 연료를 연소시키거나, 또는 엔진 보정(engine calibration)에 의해 배기 가스 내의 수소 함량을 증가시킬 수 있지만, 이러한 수소 증가는 일반적으로 탄화수소의 증가에 의해서도 달성된다. 특정 실시태양에서, 재형성 촉매를 탄화수소와 접촉시킴으로써 배기 가스의 탄화수소 함량을 동시적으로 증가시키지 않고 배기 가스 내로 비교적 낮은 농도의 수소가 도입될 수 있다.
- <21> 제2 국면에 따르면, 본 발명은 린번 엔진용 배기 시스템을 제공하며, 상기 시스템은 Ag/Al₂O₃ HC-SCR 촉매, 및 사용시, 배기 가스의 HC:NO_x 비율을, 배기 스트림 온도가 300℃ 이하인 경우에는 2.0 이하, 배기 스트림 온도가 300℃ 내지 425℃인 경우에는 2.0 내지 4.5, 배기 스트림 온도가 425℃ 이상인 경우에는 4.5 이상으로 조절하는 수단을 포함한다.
- <22> 실제로, HC:NO_x는 배기 가스 중 NO_x 농도를 조정하거나, 배기 가스 중 HC 농도를 조정하거나, 또는 양자 모두에 의해 조절될 수 있다. 한 실시태양에서, 배기 시스템은 사용시 탄화 수소의 공급을 조절하는 수단을 포함한다. 이러한 수단은 HC-SCR 촉매의 상류에서 배기 가스 내로 탄화수소를 주입하는 수단, 또는 하나 이상의 엔진 실린더 내로의 연료 주입 시점을 조정하는 수단을 포함할 수 있다. 다른 실시태양에서, 배기 시스템은 사용시, NO_x의 공급을 조절하는 수단을 포함한다. NO_x 조절 수단은 배기 가스 재순환 또는 연료 연소 기술, 예컨대, 엔진 속도/하중 맵의 관련 부분 중 HCCI를 포함할 수 있다. 이들 두 실시태양 중 어느 쪽에서도, 조절 수단은 미리 프로그램된 전자 제어 유닛을 포함할 수 있다.
- <23> 다른 실시태양에서, 배기 시스템은 배기 가스 스트림에 존재하는 수소의 양을 증가시키는 수단을 포함한다. 이러한 수단은 백금군 금속 또는 니켈을 기재로 하는 연료 재형성기를 포함할 수 있다 (문헌[Trimm et al., Catalysis Reviews - Science and Engineering, 43, 2001, 31-84] 참조, 참조에 의해 본 명세서에 포함됨).
- <24> 상기에 자세히 설명한 방법에서와 같이, 탄화수소 중은 HC-SCR 촉매의 상류에서 엔진 배기 가스 스트림 내로 주입될 수 있거나, 엔진 연료를 분해함으로써 생성될 수 있으며, 이로써 단쇄 탄화수소를 생성한다. 탄화수소 중이 엔진 연료의 분해에 의해 생성되는 경우, 이 분해는 엔진의 연소 실린더 내 또는 배기 가스 스트림 내에서 수행될 수 있다. 따라서, 배기 시스템은 탄화수소 중을 배기 가스 스트림 내로 주입하는 수단, 또는 엔진의 연소 실린더 내 또는 배기 가스 스트림 내에서 엔진 연료를 분해하는 수단을 포함할 수 있다.
- <25> 추가적인 국면에 따르면, 본 발명은 본 발명에 따른 배기 시스템을 포함하는 린번 내연 엔진, 및 이러한 린번 엔진을 포함하는 차량용 또는 고정식 동력원을 제공한다.
- <26> 본 발명이 보다 완전히 이해되도록 하기 위하여, 아래와 같은 첨부된 도면을 참조하여 하기 실시예를 예시의 목적으로만 제공한다.

실시예

<33> 실시예 1

<34> 촉매 형성

<35> 습식 함침에 의해 2 중량% Ag/Al₂O₃ 촉매를 제조하였다. 알루미나 지지체의 기공 부피에 따라 적정량의 물에 질

산은을 용해시켰다. 그후 질산염 용액을 혼합하면서 지지체에 가하였다. 밤새 건조시킨 뒤, 샘플을 2시간 동안 500℃에서 공기 중에서 소성시켰다.

<36> **실시예 2**

<37> **시험 조건**

<38> 촉매 0.6 g에 대해, 가스상 혼합물 (NO 500 ppm, 탄화수소 (C1 등가물) 2250 ppm, CO 240 ppm, O₂ 12%, H₂O 5%, CO₂ 4.6%, 3 L/분의 총 유속으로 N₂ 균형화) 중 디젤형 연료 (US06 또는 GTL)를 흘려보내어 촉매의 HC-SCR 활성을 측정하였다.

<39> NO_x 전환율은 전형적으로, 200℃에서 출발하여 50℃ 간격으로 500℃까지 온도를 증가시킨, 일정한 촉매 주입구 온도에서 10분 후에 측정하였다. 이를 정상 NO_x 전환율이라 지칭한다.

<40> **실시예 3**

<41> **2 중량% Ag/Al₂O₃의 반응성에 대한 사용된 탄화수소의 영향**

<42> 도 1은 250℃에서의 n-옥탄, n-데칸, n-도데칸, GTL 및 US06에 대한, 탄화수소 대 NO_x 비율 4.5에 대한 정상 NO_x 전환율을 시간의 함수로 나타낸다. 옥탄 및 데칸은 불량한 NO_x 전환율을 나타낸 반면, 도데칸은 GTL 및 US06에 비해 높은 그의 반응성이 코크 축적도 촉진시켜 반응성을 빠르게 감소시켰지만, 우수한 초기 활성을 나타냈다.

<43> **실시예 4**

<44> **2 중량% Ag/Al₂O₃의 반응성에 대한 HC:NO_x의 영향**

<45> 탄화수소 종의 공급원으로서 GTL 및 US06 연료를 사용하여 탄화수소 대 NO_x 비율 2.5 및 4.5에 대해, 실시예 1의 2 중량% Ag/Al₂O₃에 대한 정상 NO_x 전환 활성을 측정하였다.

<46> 도 2는 NO_x 전환 활성이 일반적으로 US06에 비해 GTL에 대해서 더 높다는 점과, 저온에서 낮은 HC:NO_x를 이용하는 것이 NO_x 전환에 더 효과적이라는 것을 나타낸다. GTL 및 US06 간의 성능 차는 부분적으로, US06에 비해 높은 GTL의 세탄 수 때문일 수 있다 (표 1 참조). 또한, NO_x 전환율의 개선은 400℃ 미만의 온도(두 연료의 50% 증류 온도는 약 300℃임, 표 1 참조)에서 발생하는 코킹을 통한 불활성화 때문이며, 더 적은 탄화수소 종이 존재하기 때문에 코킹이 덜 일어난 것으로 여겨진다. 그러나, 고온에서는 높은 HC:NO_x가 NO_x 전환에 더 효과적이었다.

표 1

| 연료 분석 | 방법 | US06 | GTL |
|---------------------------------|------------|-------|-------|
| 세탄수 | ASTM D613 | 53.9 | 79 |
| 15℃에서의 밀도(kg m^{-3}) | ASTM D4052 | 827.1 | 784.6 |
| 40℃에서의 점도(cSt) | ASTM D445 | 2.467 | 3.497 |
| 50% 증류(°C) | ASTM D86 | 264 | 295.2 |
| 90% 증류(°C) | ASTM D86 | 329 | 342.1 |
| LCV(MJ kg^{-1}) | | 42.7 | 43.9 |
| 황(mg kg^{-1}) | ASTM D2622 | 46 | 0.05 |
| 방향족(wt%) | | 24.4 | 0.3 |
| C(% wt) | | 86.5 | 85 |
| H(% wt) | | 13.5 | 15 |
| O(% wt) | | - | - |
| H/C 비율(몰) | | 1.88 | 2.10 |

표1. 디젤 연료 특성

도 3은 300℃에서 GTL 및 US06에 대한, 탄화수소 대 NO_x 비율 2.5 및 4.5에 대한 정상 NO_x 전환율을 시간의 함수로 나타낸다. $\text{HC}:\text{NO}_x$ 비율이 4.5에서 2.5로 감소되면 초기 NO_x 전환율이 낮아졌으나, 낮은 $\text{HC}:\text{NO}_x$ 에서는 촉매 불활성화 속도 역시 낮아져, 30분 후 NO_x 전환율이 $\text{HC}:\text{NO}_x$ 가 2.5인 샘플에서보다 높았다.

도 4는 US06 및 GTL 연료에 대한, 최적화된 탄화수소 대 NO_x 비율에 대한 NO_x 전환 활성을 나타낸다. (최적화란, 배기 스트림 온도가 증가함에 따라, 본 발명에 따라 $\text{HC}:\text{NO}_x$ 를 증가시키는 것을 의미한다.) 두 탄화수소 공급원에 대한 변수 비도 오른쪽 축에 제시하였다. 이 결과는 $\text{HC}:\text{NO}_x$ 의 최적화가 전체 온도 윈도우에 걸쳐 HC-SCR 활성을 개선한다는 것을 나타낸다.

실시예 5

2 중량% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 반응성에 대한 수소의 영향

탄화수소 종의 공급원으로서 US06 연료를 사용하여, 최적화된 탄화수소 대 NO_x 비율에 대해, 가스상 혼합물에 존재하는 300 ppm 또는 600 ppm H_2 를 가지는 실시예 1의 2 중량% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 대한 정상 NO_x 전환 활성을 측정하였다.

도 5는 낮은 수준의 H_2 첨가에서도, H_2 의 첨가로 인해 HC-SCR 촉매 활성의 현저한 개선이 일어나며, 활성 윈도우가 저온을 향해 넓어진다는 것을 나타낸다.

탄화수소 종의 공급원으로서 GTL 연료를 사용하여 유사한 결과를 획득하였다.

실시예 6

2 중량% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 반응성에 대한 NO_x 의 영향

200 ppm NO_x 를 함유하고, 최적화된 탄화수소 대 NO_x 비율을 유지하도록 조정된 US06 존재량을 가지는 가스 혼합물을 이용하여 실시예 5로부터의 300 ppm H_2 시험을 반복하였다.

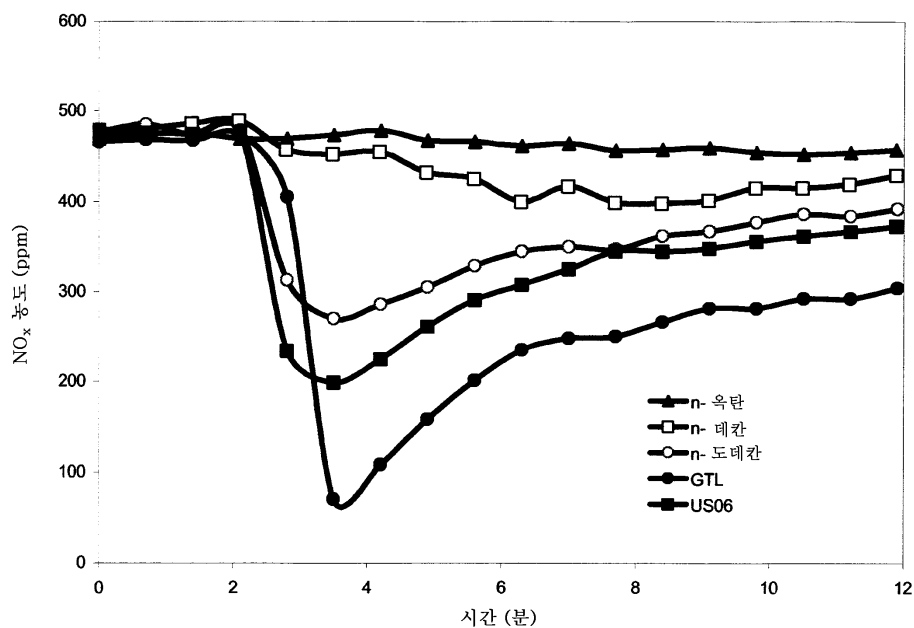
도 6은 HC-SCR 촉매가 고농도의 NO_x 에서만 아니라, 저농도의 NO_x 에서도 매우 효과적이라는 것을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

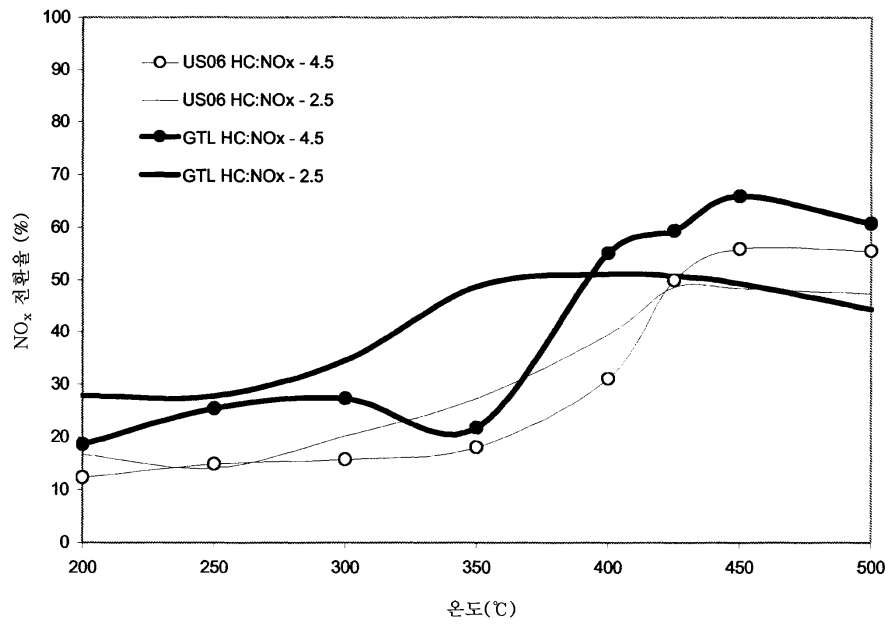
- <27> 도 1은 상이한 연료에 대하여, 250℃에서의 NO_x 전환 활성이 시간에 따라 어떻게 변하는지 보여준다.
- <28> 도 2는 탄화수소 대 NO_x 비율 2.5 및 4.5에서, GTL 및 US06 연료 양자 모두에 대하여, 정상(steady state) NO_x 전환 활성이 온도에 따라 어떻게 변하는지 보여준다.
- <29> 도 3은 탄화수소 대 NO_x 비율 2.5 및 4.5에서, GTL 및 US06 연료 양자 모두에 대하여, 300℃에서의 NO_x 전환 활성이 시간에 따라 어떻게 변하는지 보여준다.
- <30> 도 4는 최적화된 탄화수소 대 NO_x 비율에서, GTL 및 US06 연료 양자 모두에 대하여, 정상 NO_x 전환 활성이 온도에 따라 어떻게 변하는지 보여준다.
- <31> 도 5는 가스상 혼합물에 존재하는 300 ppm 또는 600 ppm H₂에 대하여, US06 연료의 정상 NO_x 전환 활성 (최적화된 탄화수소 대 NO_x 비율에서)이 온도에 따라 어떻게 변하는지 보여준다.
- <32> 도 6은 저농도의 NO_x에서 가스상 혼합물에 존재하는 300 ppm H₂에 대하여, US06 연료의 정상 NO_x 전환 활성 (최적화된 탄화수소 대 NO_x 비율에서)이 온도에 따라 어떻게 변하는지 보여준다.

도면

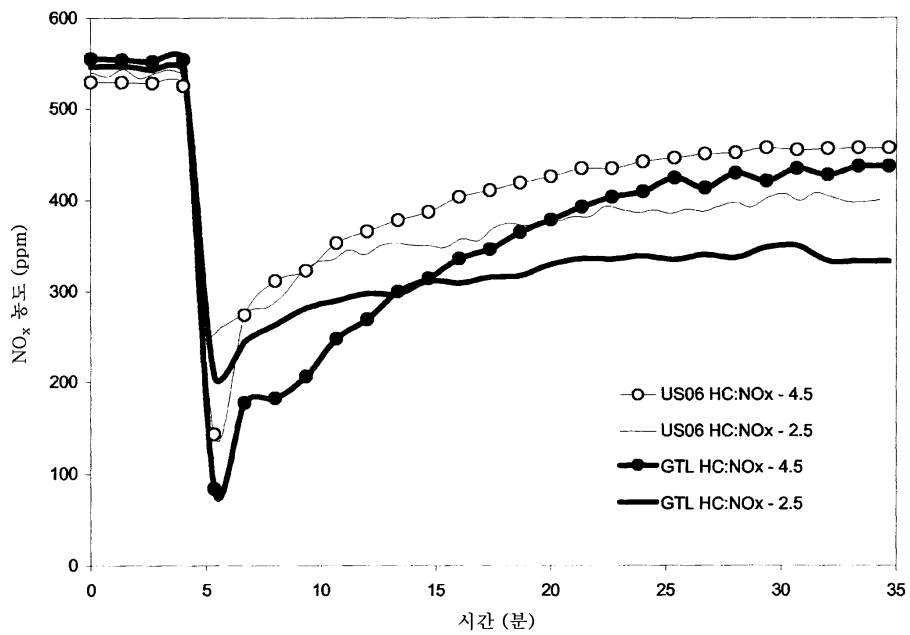
도면1



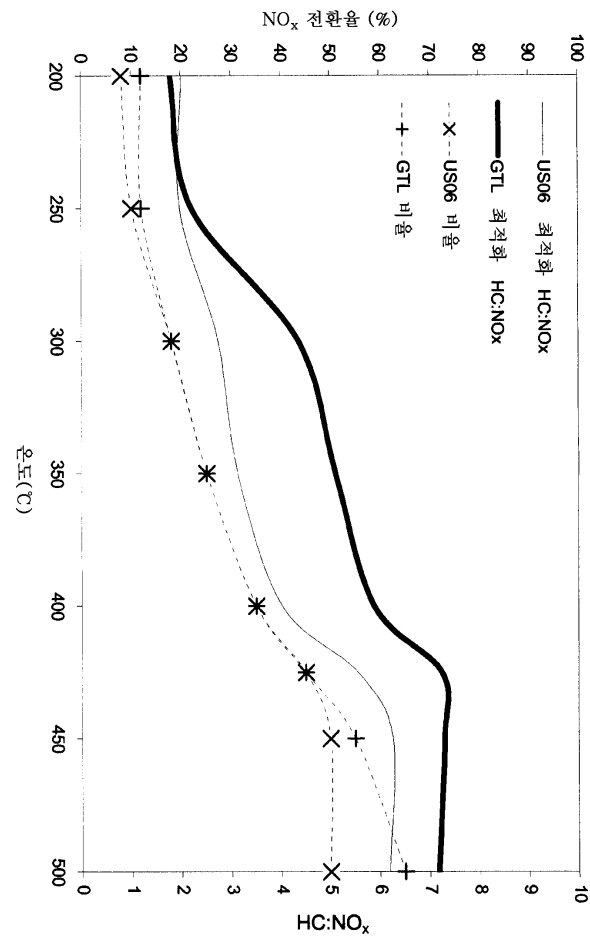
도면2



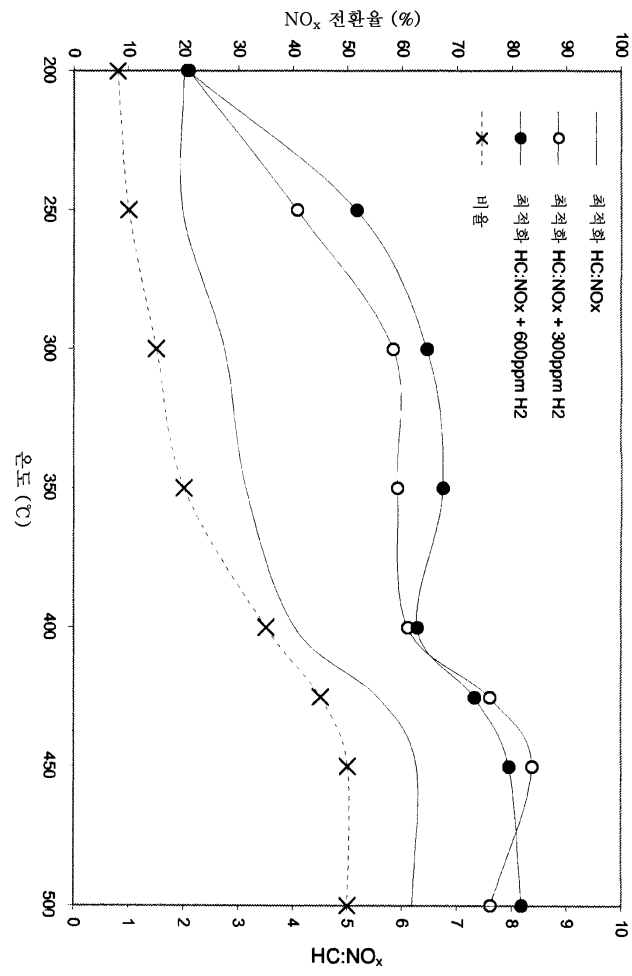
도면3



도면4



도면5



도면6

