



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년09월26일
 (11) 등록번호 10-1659788
 (24) 등록일자 2016년09월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01D 53/94 (2006.01) B01D 53/56 (2006.01)
 F01N 3/20 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-7015495
 (22) 출원일자(국제) 2008년12월12일
 심사청구일자 2013년12월11일
 (85) 번역문제출일자 2010년07월13일
 (65) 공개번호 10-2010-0106477
 (43) 공개일자 2010년10월01일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2008/010570
 (87) 국제공개번호 WO 2009/077126
 국제공개일자 2009년06월25일
 (30) 우선권주장
 10 2007 060 623.2 2007년12월15일 독일(DE)
 (56) 선행기술조사문헌
 US20080223019 A1
 US20080202101 A1
 JP2010519458 A
 JP2005256727 A

(73) 특허권자
 우미코레 아게 운트 코 카게
 독일 63457 하나우-볼프강 로텐바허 샤우체 4
 (72) 발명자
 무스만 로타르
 독일 63069 오펜바흐 로베르트-코흐-스트라체 10
 라파스 인고
 독일 61479 글라슈에텐 아이히발트스트라체 2
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 장훈

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 최경연

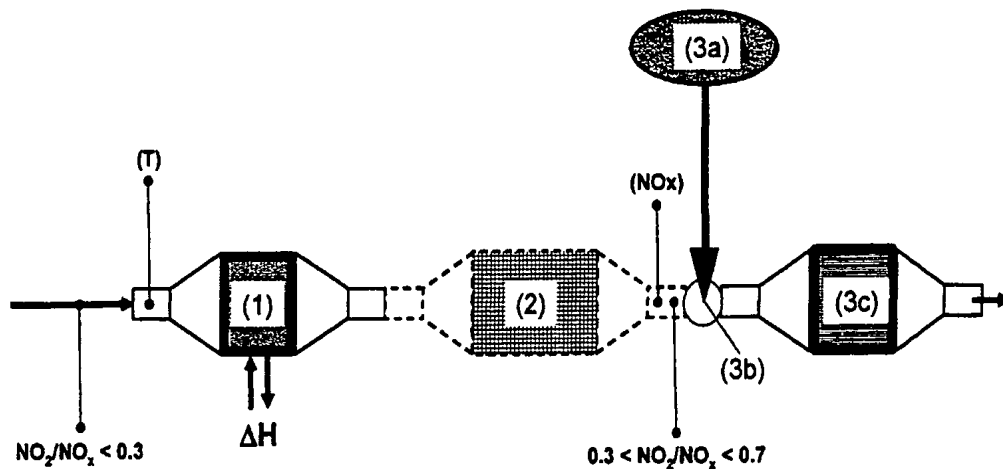
(54) 발명의 명칭 조건에 따라 이산화질소를 제공하기 위한 온도제어식 프리캐탈리스트를 사용하는 디젤기관 배기가스의 질소 산화물 제거

(57) 요약

유럽, 북아메리카 및 일본에서 디젤 차량들에 대해 향후 법적으로 규제하려는 배기가스 제한값들에 대한 집착은 입자들의 제거뿐만 아니라 배기가스로부터 효과적인 질소 산화물의 제거('deNOx')를 필요로 한다. '활성 SCR 프로세스'는 이를 위한 양호한 방법이다. 이러한 프로세스에 의해 달성된 질소 산화물 변환은, 최적의 NO₂/NO_x 비

(뒷면에 계속)

대표도 - 도3



(양호하계는 0.5)가 SCR 촉매의 상류측에서 설정될 때 특히 크게 달성된다. 본 발명은 엔진의 작동상태로부터 분리되는 프리캐탈리스트의 온도 제어에 의하여 조건에 따라 이산화질소를 공급하는 문제를 해결하는 프로세스를 제안한다. 관련 장치에서, 적어도 하나의 산화성분을 포함하고 그리고 엔진의 작동상태와는 독립적으로 온도를 제어할 수 있는 프리캐탈리스트(1)와, 외부소스(3a)로부터 환원제를 위한 상류측 계량설비(3b)를 갖는 SCR 촉매(3C)를 포함하는 활성 SCR 스테이지가 직렬로 배열된다. 입자필터(2)가 프리캐탈리스트와 계량설비 사이에 배치될 수 있다. 프리캐탈리스트는 양호하게 추가로 질소 산화물 저장재료를 내장한다.

(72) 발명자

가이셀만 안드레아스

독일 63075 오펜바흐 페첸하이머 스트라쎬 34

플러 빌프리트

독일 61184 카르벤 아우프 데어 바르테 21

명세서

청구범위

청구항 1

내연기관으로부터 회박 배기가스에 존재하는 질소 산화물의 양을 암모니아에 의한 선택적 촉매 환원에 의하여 저감하기 위한 저감방법으로서,

상기 배기가스내에 존재하는 일산화질소의 일부는 프리캐탈리스트(precatalyst; 예비 촉매)에서 이산화질소로 산화되고,

상기 프리캐탈리스트는 적어도 하나의 산화-활성 촉매성분을 함유하고 상기 환원 촉매의 상류에 장착되어, 상기 배기가스가 암모니아와 함께 환원 촉매를 통과하기 전에 0.3 내지 0.7의 NO₂/NO_x 비를 갖고,

상기 프리캐탈리스트의 온도는 원하는 NO₂/NO_x 비가 달성되도록 온도-제어장치를 사용하여 엔진의 작동상태와 독립적으로 설정되고,

상기 프리캐탈리스트는 지지체 및 촉매 활성 코팅을 포함하고, 온도의 설정은 상기 지지체를 가열 또는 냉각함으로써 수행되고,

제어 루프는 SCR-촉매 전에 측정된 NO₂/NO_x-비를 조절하기 위해 산화 촉매의 온도를 제어하는 것을 특징으로 하는 저감방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 프리캐탈리스트의 필요한 온도는 엔진제어시스템내에 기록된 새로이 생성된 상태와 열적 노화된 상태에서 상기 촉매의 활동 측정 특성의 데이터에 기초하여 결정되고, 상기 배기가스의 실제온도는 상기 프리캐탈리스트의 유입측에 배치된 온도센서에 의하여 결정되거나 또는 각각의 엔진 작동점의 함수로서 상기 엔진 제어 시스템에 기록된 특성들의 테이블로부터 얻게 되는 것을 특징으로 하는 저감방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 환원촉매의 상류의 상기 NO₂/NO_x 비는 센서에 의하여 결정되고 그리고 이 값은 상기 프리캐탈리스트의 온도를 설정하기 위한 추가 조절 파라미터로서 사용되는 것을 특징으로 하는 저감방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 프리캐탈리스트의 상기 촉매 활성 코팅은 질소 산화물 저장재료를 함유하고, 상기 질소 산화물 저장재료에는 미처리 배출물로부터의 질소 산화물들이 200℃ 미만의 배기가스 온도에서 임시로 저장되는 것을 특징으로 하는 저감방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 프리캐탈리스트의 상기 촉매 활성 코팅은 질소 산화물 저장재료를 함유하고, 상기 질소 산화물 저장재료로부터 이미 저장된 이산화질소(NO₂)가 250℃ 초과 온도에서 목표한 열적 탈착에 의하여 유리되어 원하는 NO₂/NO_x 비를 설정하는데 사용될 수 있는 것을 특징으로 하는 저감방법.

청구항 6

내연기관으로부터 희박 배기가스에 존재하는 질소 산화물의 양을 암모니아에 의한 선택적 촉매 환원에 의하여 저감하기 위한 저감장치로서,

환원 촉매와, 상기 환원 촉매의 상류에 장착되고 그리고 적어도 하나의 산화-활성 촉매성분을 포함하는 프리캐탈리스트와, 상기 배기가스 흐름에 독립적으로 환원제 소스에 연결되고 그리고 상기 프리캐탈리스트와 상기 환원 촉매 사이에 배치되는 암모니아 또는 암모니아로 분해될 수 있는 컴파운드를 위한 계량설비를 또한 포함하고,

원하는 NO₂/NO_x 비가 달성되도록 엔진의 작동상태와 독립적으로 상기 프리캐탈리스트의 온도를 설정할 수 있는 온도제어장치가 제공되고,

상기 프리캐탈리스트는 지지체 및 촉매 활성 코팅을 포함하고, 상기 온도제어장치는 상기 프리캐탈리스트내에 제공된 상기 지지체와 하나의 유닛을 형성하고,

제어 루프는 SCR-촉매 전에 측정된 NO₂/NO_x-비를 조절하기 위해 산화 촉매의 온도를 제어하는 것을 특징으로 하는 저감장치.

청구항 7

제6항에 있어서,

온도 센서가 상기 프리캐탈리스트의 유입측에 배열되는 것을 특징으로 하는 저감장치.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 환원촉매의 상류에서 상기 NO₂/NO_x 비를 측정하기 위한 센서가 상기 환원촉매의 상류에 배열되는 것을 특징으로 하는 저감장치.

청구항 9

제6항에 있어서,

전기 가열가능한 금속성 하니콤(honeycomb) 몸체가 지지체로서 사용되는 것을 특징으로 하는 저감장치.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 촉매 활성 코팅은 지지체로서 사용되는 열교환장치에 적용되는 것을 특징으로 하는 저감장치.

청구항 11

제6항에 있어서,

주위 공기가 열전달 매체로서 사용되고 그리고 자동차내에 제공된 2차 공기펌프에 의해 흡인되어 버너에 의해 가열되고, 상기 버너는 상기 배기가스 유닛 외측에 배치되고 그리고 연료에 의해 작동되며 필요할 때 켜질 수 있는 것을 특징으로 하는 저감장치.

청구항 12

제6항에 있어서,

상기 프리캐탈리스트의 상기 촉매 활성 코팅은 질소 산화물 저장재료를 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 저감장치.

청구항 13

제6항에 있어서,

암모니아로 분해될 수 있는 컴파운드 또는 암모니아를 위한 상기 계량설비와 상기 프리캐탈리스트 사이에 디젤

입자필터가 배열되는 것을 특징으로 하는 저감장치.

청구항 14

제6항에 있어서,

디젤입자필터가 상기 환원촉매의 유출측에 배열되는 것을 특징으로 하는 저감장치.

청구항 15

제6항에 있어서,

디젤입자필터가 SCR-활성 촉매코팅을 위한 지지체로서 사용되고 그리고 이 부품은 상기 환원촉매 대신에 상기 계량설비의 유출측에 배열되는 것을 특징으로 하는 저감장치.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 디젤기관 배기가스를 정화하는 방법에 관한 것으로서, 특히 질소 산화물(nitrogen oxides)을 제거하는 방법과, 본 발명의 방법을 실행하기 위한 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 자동차의 배기가스내에 존재하는 배출물들(emissions)은 두 그룹으로 나누어질 수 있다. 따라서, 용어 1차 배출물은 엔진내에서 연료의 연소공정에 의하여 직접 형성되고 그리고 실린더 출구에서의 미처리(raw) 배기가스에 존재하는 오염가스들을 말한다. 2차 배출물들은 배기가스 정화유닛에서 부산물로서 형성될 수 있는 오염가스들이다. 디젤기관들로부터의 미처리 배기가스는 보통의 1차 배출물들인 일산화탄소(CO), 탄화수소(HC) 및 질소 산화물(NOx)을, 최대 15 중량%의 비교적 높은 산소 함량과 함께 포함한다. 추가로, 주로 그을음 잔류물과 가능하면 유기 집합체들(agglomerates)을 포함하며 그리고 실린더내에서 연료의 부분 불완전 연소로부터 발생되는 입자 배출물들도 역시 존재할 수 있다.

[0003] 유럽, 북아메리카 및 일본에서 디젤 차량들에 대해 향후 법적으로 규제하려는 배기가스 제한값들에 대한 집착(adherence)은 입자들의 제거뿐만 아니라 배기가스로부터 효과적인 질소 산화물의 제거('deNOx')를 필요로 한다. 오염가스들인 일산화탄소 및 탄화수소는 희박(lean) 배기가스내에서 적절한 산화촉매를 거쳐 산화됨으로써 용이하게 오염이 제거될 수 있다. 입자 배출물들을 제거하기 위한 적절한 장치는 추가 촉매 활성 코팅을 갖거나 갖지 않는 디젤 입자 필터들이다. 질소 산화물을 질소로 환원하는 것은 높은 산소 함량 때문에 더 어렵다. 공지된 프로세스들은 질소 산화물 저장 촉매들(NOx 저장 촉매: NSC)을 사용하는 것에 기초하거나 또는, 간략히 SCR 촉매로서 알려진, 적절한 촉매에 걸쳐 보통 환원제로서 암모니아에 의한 선택적 촉매 환원(SCR)을 위한 프로세스들이다. 예를 들어 암모니아가 풍부한 작동조건들하에서 상류 질소 산화물 촉매에 걸쳐 2차 배출물로서 발생하는 프로세스와, 암모니아가 먼저 하류 SCR 촉매내에 저장되고 다음의 희박 작동상태에서 질소 산화물 저장 촉매를 통과하는 질소 산화물의 환원에 사용되는 프로세스를 조합한 것이 또한 알려져 있다.

[0004] 디젤기관 배기가스로부터 질소 산화물을 제거하기 위한 그러한 "수동적(passive)" 프로세스들의 사용은 특히, 풍부한 작동상태들의 준비가 디젤기관들에서 의지대로 달성될 수 없다는 사실 때문에 제한되어 있다. 따라서, 질소 산화물 저장 촉매들의 재생(탈착(desorption)과 동시에 탈착된 질소 산화물을 질소로 환원하는 것}과, 질소 산화물의 변환(conversion)을 위한 SCR 촉매를 필요로 하는, 내부 환원제(NH₃, 가능하면 또한 HC 또는 CO)의 필요조건들(requirements)에 따른 발생은 피스톤의 배기 행정 동안 실린더 내로 또는 배기가스 트레인(train) 내로 추가로 연료를 분사하는 것과 같은 보조 수단들의 도움을 받아야만 달성될 수 있다. 그러한 보조수단들은 바람직하지 않게 연료 소비를 증가시키며 그리고 또한 CO 및 HC를 위한 법적 제한치에 집착하려는 것에 어려움

을 준다.

- [0005] 따라서, "활성(active)" SCR 프로세스가 현재 디젤기관 배기가스들로부터 질소 산화물을 제거하기 위한 양호한 프로세스이다. 여기서, 배기가스 내에 존재하는 질소 산화물의 양은 외부소스로부터 배기가스 트레인내로 도입된 환원제의 도움을 받아 저감된다. 암모니아 또는 암모니아로 분해될 수 있는 컴파운드 예로서 요소 또는 카르바산 암모늄(ammonium carbamate)을 환원제로서 사용하는 것이 바람직하다. 제위치(in situ)에서 전구체 컴파운드로부터 발생될 수 있는 암모니아는 역불균등화 반응(comproportionation reaction)으로 배기가스로부터 질소 산화물과 반응하여 SCR 촉매에서 질소를 형성한다.
- [0006] 다른 배기가스 정화장치들의 조합은 현재 임박한 법적 필요조건들을 만족시키기 위해서는 회피할 수 없다. 디젤 기관 배기가스들을 정화하기 위한 장치는 적어도 하나의 산화활성 촉매와, deNOx를 위해, 환원제(양호하게 암모니아 또는 요소 용액)를 위한 상류 계량설비(upstream metering facility)를 갖는 SCR 촉매와, 외부 환원제 소스(예로서 요소 용액을 담고 있는 보조 탱크)를 포함한다. 이들이 엔진에서 연소공정을 최적화함으로써 산화촉매를 거쳐서 산소에 의한 직접 산화에 의하여 입자 배출물들을 충분히 작게 제거할 수 없다면, 입자 필터를 추가로 사용하는 것이 필요하다.
- [0007] 대응하는 배기가스 정화시스템들은 이미 설명되었으며; 몇 개는 현재 실제로 시험되고 있다.
- [0008] 따라서, EP-B-1 054 722호는 질소 산화물 및 입자들을 포함하는 디젤 배기가스들의 처리용 시스템을 설명하고 있으며, 여기서 산화촉매가 입자 필터의 상류에 설치되어 있다. 환원제 소스와 이 환원제를 위한 계량설비 및 또한 SCR 촉매는 입자 필터의 유출측에 배치된다. 여기서 설명된 프로세스에서, 배기가스내의 이산화질소의 비율 즉 NO₂/NO_x 비는 산화촉매에서 NO의 적어도 부분 산화에 의해 증가되고, 상기 NO₂/NO_x 비는 양호하게 "SCR 촉매를 위해 최적인 예정 레벨로 설정"되어 있다(본 특허 문서의 청구항 12 참조). 설정될 특정(specific) NO₂/NO_x 비는 지시되어 있지 않다. 이것은 대신에 사용된 SCR 촉매의 타입에 의해 결정된 개별값으로서 간주된다([0009] 참조).
- [0009] EP-A-1 147 801호는 암모니아에 의한 선택적 촉매 환원에 의하여 내연기관의 회박 배기가스내에 존재하는 질소 산화물의 양을 저감하기 위한 프로세스를 공개하고, 유사하게 배기가스가 암모니아와 함께 SCR 촉매를 지나기 전에, 배기가스내에 존재하는 NO의 일부가 먼저 산화촉매에서 NO₂로 산화된다. 이 경우에, SCR 촉매는 천이금속들로 교환되었던 체올라이트들을 포함한다. 상기 환원촉매의 상류에 배치된 산화촉매는, 배기가스가 SCR 촉매와 접촉하기 전에 0.3 내지 0.7의 NO₂/NO_x 비를 갖는 질소 산화물 혼합물을 포함하도록 선택되고 치수가 정해진다.
- [0010] US 2007/0044456호는 디젤 배기가스 정화용 시스템을 공개하고, 여기서 질소 산화물의 제거는 촉매 또는 암모니아 발생되기 전에 도입된 요소 용액에 의해 SCR 촉매에서 수행된다. 산화촉매는 요소를 위한 계량설비와 환원 촉매의 상류에 배치되고; 입자 필터가 SCR 촉매의 유출측에 배치된다. 이 시스템의 개선된 질소 산화물 변환 성능은 SCR 촉매내에 저장된 암모니아의 양을 결정하는 것과 이에 대응하여 촉매의 상류에서 계량된 암모니아의 양을 최적화하는 것에 의하여 달성된다.
- [0011] 산화촉매와, 외부 환원제를 위한 계량설비를 갖는 SCR 촉매와 적절하다면 입자 필터를 포함하는 배기가스 정화 시스템들과는 별도로, 종래 기술은 또한 산화촉매가 질소 산화물 저장 촉매로 대체되는 시스템들을 설명하고 있다. 이것은, 종래 질소 산화물 저장 촉매가 질소 산화물을 NO₂로 산화한 다음에 이것을 질산염들로 저장할 수 있을 뿐만 아니라 배기가스 성분들 CO 및 HC에 대하여 양호한 산화 성질들(properties)을 발휘하기 때문에 가능하다.
- [0012] 예를 들어, EP-A-1 027 919호는 디젤 배기가스들을 위한 배기가스 정화 시스템을 공개하고 있으며, 이는 프리캐탈리스트(precatalyst; 예비 촉매)와 활성 SCR 스테이지(stage)를 내장하고, 상기 활성 SCR 스테이지는 SCR 촉매와 외부 소스로부터 환원제를 위한 상류 계량장치를 포함하고 있다. 프리캐탈리스트는 디젤 배기가스의 적절한 구성요소들(constituents)의 산화를 실시한다. 덧붙여, 이것은 질소 산화물 저장재료를 포함한다. 저온에서, 미처리 배출물로부터의 질소 산화물은 먼저 상기 프리캐탈리스트내에 저장된다. 배기가스 온도가 증가한 후에, 질소 산화물은 프리캐탈리스트로부터 열적으로 탈착되고 그리고 하류 환원촉매에서 질소, 가능하면 또한 N₂O로 변환된다.
- [0013] WO 2004/076829호는 유사하게 프리캐탈리스트와, SCR 촉매와 외부 소스로부터 환원제를 위한 상류 계량장치를 포함하는 활성 SCR 스테이지로 구성된 배기가스 정화 시스템을 설명하고 있다. 프리캐탈리스트는 유사하게 산화

-활성 성분과 질소 산화물 저장재료를 포함하고, 이 선택된 재료들은 그들의 조성물(composition)의 관점에서 EP-A-1 027 919호에 기재된 시스템과는 다르다. 특별한 실시예에서, 코팅이 입자 필터 기관에 적용된다. 이 시스템은 EP-A-1 027 919호에 기재된 유닛과 유사한 방법으로 작동한다. 추가로, NO₂/NO_x 비는 이 문서의 데이터에 따라 미처리 배출물에서 0.05 내지 0.35이고, 하류 SCR 촉매에서 변환을 향상시키기 위하여 프리캐탈리스트에서 목표한 방법으로 증가된다. SCR 촉매를 위한 최적의 NO₂/NO_x 비는 0.5라는 것을 알게 되었다.

[0014] 디젤기관 배기가스를 위한 종래 기술에 따른 이러한 배기가스 정화시스템에서, 배기가스 정화장치들은 열적 및 화학적으로 즉 배기가스의 조성물에 기초하여 서로 연결되며 또한 엔진의 각각의 작동상태와 연결된다. 엔진의 작동상태는 미처리 배기가스의 조성물과 배기가스에서 이용가능한 산화제 및 환원제의 양을 모두 결정하고, 또한 하류 촉매의 온도를 실질적으로 결정한다. 따라서 배기가스 정화장치들 자신들의 효율은 계속적으로 변하는 엔진의 작동점(operating point)에 따라 대단히 중요하게(critically) 의존하고 있다.

[0015] 이것으로 인하여 상술한 종래 배기가스 정화시스템들은 저부하(low-load) 작동점들과 낮은 배기가스 온도들(평균적으로 250℃ 미만)이 주도하는 적용분야에서는 사용하기가 부적절하다. 그러한 적용분야에서, 시스템의 만족할만한 정화효과를 위해 필요한 평균 배기가스 온도들은 엔진에 의해 제공되지 못한다. 이것은 예를 들어, 주로 도심지역들에서 사용되는 고부하(high-load) 디젤차량 예로서 시내버스들 또는 시내 세척 차량들, 또는 아시아 지역에서 사용하도록 계획되어 있는 표준 디젤 차량들에 적용한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 본 발명의 목적은, 적어도 프리캐탈리스트와, 외부 소스로부터의 환원제를 위한 상류 계량설비를 갖는 SCR 촉매를 구비한 활성 SCR 스테이지를 포함하는 디젤차량용의 조합된 배기가스 정화 시스템의 효율을, 배기가스 정화 성분들을 적어도 부분적인 디커플링(decoupling)을 함으로써 상당한 증가를 달성하는 것이다. 특히, 디젤 배기가스에서 질소 산화물의 양을 감소시키는 관점에서 배기가스 정화유닛의 변환 성능의 개선은 낮은 배기가스 온도들에서 발생되어야 한다. 이러한 목적은, 청구항 1의 특징들과 청구항 7에서 청구된 장치에 따라 암모니아에 의한 선택적 촉매 환원에 의하여 내연기관의 회박 배기가스내에 존재하는 질소 산화물의 양을 저감시키는 방법에 의하여 달성되며, 이는 아래에 이해하기 쉽게 설명되어 있다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명은 아래의 관찰에 기초하고 있다.

[0018] 환원제의 적절한 공급을 이용할 수 있을 때 SCR 촉매가 최선의 질소 산화물 변환 성능을 발휘하는 것으로 알려져 있다. NH₃/NO_x 비가 0.9 내지 1.1 범위에 있는 것이 이상적이다. 이것은 암모니아가 활성 SCR 프로세스의 조건에 따라 조절된 양이 계량될 때에는 아무런 어려움을 주지 않는다.

[0019] 더구나, 최적의 질소 산화물 변환은, 다만 일산화질소와 이산화질소의 동일한 몰 양(equimolar amounts)이 존재할 때(NO₂/NO_x =1) 또는 NO₂/NO_x 비가 0.5일 때에만 달성된다. 도 1은 예를 들어, 이온교환식 제올라이트에 기초한 종래 SCR 촉매에 대하여 NO_x/NH₃ = 0.9일 때의 NO₂/NO_x 비에 관하여 질소 산화물 변환의 의존도(dependence)와 변환의 선택도(selectivity)를 도시하고 있다. 약 90%의 질소 산화물 변환이 NO₂/NO_x 비가 0.5 일 때에만 200 내지 500℃의 전체 온도 범위에 걸쳐 달성된다는 것을 명백하게 알 수 있다. NO₂/NO_x 비가 가장 큰 영향을 미치는 것은 저온 범위가 최대 250℃에서 관찰된다. 도입된 배기가스내에 이산화질소가 없는 경우에는, 일반적으로 미처리 배기가스의 경우와 같이 200℃ 미만에서 실질적으로 아무런 변환이 관찰되지 않는다. 다른 한편, NO_x이 전체적으로 NO₂로 조성되면, 대략 이론적 변환이 250℃에서 달성되지만, 촉매 하류에서 배기가스를 분석하면 상당한 양의 NO₂의 환원이 오염되지 않은 질소를 만드는 것이 아니라 아산화질소 N₂O를 만든다는 것을 보여준다. 150℃만큼 낮은 온도에서 75% 변환에서 시작함과 동시에 질소에 대한 최적 선택도를 갖는 최적의 변환은 NO₂/NO_x 비가 0.5 일 때에만 아래 반응식의 화학량론에 따라 달성된다.

[0020] [반응식 1]

- [0021] $2 \text{ NH}_3 + \text{NO} + \text{NO}_2 \rightarrow 2 \text{ N}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$
- [0022] 이것은 이온교환식 제올라이트들에 기초한 SCR 촉매들뿐만 아니라 모든 종래의, 즉 상업적으로 구매가능한 활성 SCR 촉매들에도 적용한다.
- [0023] 종래 기술의 프로세스들에서, 환원촉매의 상류에서 NO/NO_2 또는 NO_2/NO_x 비는 첫째로 엔진의 작동점, 배기가스 온도 및 미처리 배기가스의 조성물에 의해 결정되고, 둘째로 활성 SCR 스테이지의 유입의 상류에 배치된 배기가스 정화장치들의 타입, 개수 및 활동도에 의해 영향을 받는다.
- [0024] NO_2 는 보통 적어도 하나의 산화-활성 성분을 포함하는 프리캐탈리스트에서 NO 및 산소 모두를 포함하는 미처리 배출물을 통과시킴으로써 발생된다. 변환은 촉매 자체의 타입, 노화(aging)의 상태, 배기가스 온도 및 미처리 배출물에서 산소 분압에 의해 결정된다. 후자의 두 파라미터들은 산화 환원의 평형 위치 및 따라서 달성될 수 있는 최대 NO_2/NO_x 비를 결정한다. 촉매의 조성물 및 노화상태는 최소 배기가스 온도를 결정하고, 이 최소 배기가스 온도에서 산화 환원에 필요한 활성 에너지가 촉매의 도움을 받아 초과되고 그리고 촉매가 "활성화한다 {lights (off)}": 촉매의 활성온도(light-off temperature). 도 2는 예를 들어 종래 백금함유 산화촉매에서 6 체적%의 산소 함량에서 모델 가스내에서 얻어진 NO_2/NO_x 비와 배기가스 온도 사이의 관계를 도시하고 있다. 실선은 산화 환원의 평형 위치를 온도의 함수로서 보여주고 있다. 200°C 바로 아래에서의 저온에서, 평형은 완전히 이산화질소 형성물 측에 놓여 있다. 700°C 초과에서, NO_2 는 더 이상 안정되지 못하고 그리고 NO 만이 존재한다. 0.5의 NO_2/NO_x 비는 약 400°C 에서 통과된다. 측정지점들로 구성된 곡선은 새로이 생성된 종래 백금함유 산화촉매에서 성분-환원된(component-reduced) 모델 가스내에서 달성된 NO_2/NO_x 비를 보여주고 있다. 촉매는 대략 140°C 에서만 "활성화한다". 다음에 NO_2 형성물은 평형선들이 약 280°C 에 도달될 때까지 온도의 증가에 따라 급격히 증가한다. 0.5의 NO_2/NO_x 비가 약 160°C 에서 도달되고 그리고 실제로 즉시 초과된다. 촉매의 열적 노화와 산화가능한 배기가스 성분들의 존재는 NO 활성온도의 증가를 초래하고 동시에 산화 활성의 감소를 초래한다. 노화가 증가함에 따라, 평형 곡선의 달성은 더 높은 배기가스 온도에서 발생한다. 촉매가 큰 범위로 노화되었을 때, NO 산화에서의 50% 변환 및 따라서 0.5의 NO_2/NO_x 비는 가끔 더 이상 관찰되지 않는다.
- [0025] 도 2는, 더 이상 조절되지 않는 산화 촉매에서 순수하게 "수동적으로(passively)" 설정할 때 최적의 NO_2/NO_x 비를 보장하는 것이 얼마나 어려운지를 명백히 보여주고 있다. 배기가스 정화 시스템이 추가로 EP-B-1 054 722호에서와 같이, 다른 배기가스 정화장치, 예로서 입자 필터를 산화촉매와 활성 SCR 스테이지 사이에서 포함할 때 다른 난관들이 만들어진다. 이 경우에, 이산화질소는 필터가 적어도 부분적으로 그을음으로 쌓여있을 때 입자 필터를 통해 배기가스가 통과하는 동안에 소비된다. 그때 강한 산화제 즉 NO_2 는 그을음과 반응하여 CO 또는 CO_2 및 NO 를 형성하고, 따라서 NO_2/NO_x 비가 감소된다. 이 프로세스는 또한 기술에 숙련된 자에게는 "CRT 효과"로서 알려져 있다(CRT® = Continuous Regenerating Trap). NO_2/NO_x 비가 감소되는 범위는 입자 필터의 로딩 상태, 배기가스의 NO_2 함량 및 배기가스 온도에 의존한다. 그러한 시스템 배치구조에서는, 활성 SCR 스테이지의 조건에 따른 이산화질소의 공급은 엔진의 모든 작동점들에 대해 그리고 자동차의 전체 작동 주기에 걸쳐 더 이상 보장될 수 없다.
- [0026] 본 발명은 엔진의 작동 상태로부터 디커플링된(decoupled) NO_2/NO_x 비를 결정하는, 프리캐탈리스트의 온도 제어에 의하여 필요조건들에 따라 이산화질소의 유입의 문제를 해결하는 것이다. 본 발명의 프로세스에 따라, 내연 기관으로부터의 회박 배기가스내에 존재하는 질소 산화물의 양은 배기가스가 먼저 프리캐탈리스트를 통과하는 상태에서, 암모니아에 의한 선택적 촉매 환원에 의하여 저감되며, 상기 프리캐탈리스트는 환원촉매의 상류에 배치되며 그리고 산화-활성 촉매 성분을 포함한다. 배기가스내에 존재하는 일산화질소의 일부는 프리캐탈리스트를 지나며 이산화질소로 산화되고, 따라서 배기가스가 암모니아와 함께 환원촉매를 통과하기 전에 0.3 내지 0.7의 NO_2/NO_x 비를 갖게 된다. 이 프로세스는, 프리캐탈리스트의 온도가 원하는 NO_2/NO_x 비가 달성되도록 온도제어장치를 사용하는 엔진의 작동상태와 무관하게 설정되어 있다는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 프리캐탈리스트의 온도 조절을 위해 기본이 되는 것은 도 2에 실례를 들어 도시한 바와 같이, 새로이 생성된 상태와 열적으로 노후화된 상태에서 사용된 촉매의 활성도 측정 특성(characteristic)에 있다. 이 데이터는 엔진

제어 시스템내에 기록된다. 원하는 NO₂/NO_x 비를 생성하기 위해 프리캐탈리스트가 가져야 하는 필요한 온도가 이러한 기본에 놓여 있다. 유입될 실제 열량을 위한 제2 결정 파라미터로서 필요로 하는, 배기가스의 실제 온도는 프리캐탈리스트의 유입측에 위치한 온도센서에 의하여 결정될 수 있다. 그러나, 상기 실제 온도는 또한 각각의 엔진 작동지점의 함수로서 엔진 제어 시스템에 기록된 특성들의 테이블(table)로부터 얻어질 수도 있다. 센서는 추가로 여기서 퍼지는 NO₂/NO_x 비를 측정하기 위해 환원촉매의 상류에 배치될 수 있다. 이 측정의 결과는 프리캐탈리스트의 온도를 설정하기 위한 추가 조절 파라미터로서 사용될 수 있다.

[0028] 지지체(support body)와 촉매 활성 코팅을 포함하는 프리캐탈리스트의 온도의 설정은, 양호하게 지지체의 가열 및 냉각에 의하여 수행된다. 이를 위하여, 프리캐탈리스트내에 제공된 지지체와 온도제어장치는 하나의 유닛을 형성하게 된다. 이것으로 인하여 지지체로부터 직접 촉매 활성 코팅으로의 고체/고체 열전달이, 열전달에 참여하는 매체들의 밀접한 접촉과 재료의 더 높은 열용량 때문에, 특히 온도상승(heating-up) 위상들에서 배기가스 내로의 열전달에 비하여 촉매의 가열/냉각을 더욱 신속하게 초래한다는 것을 보장한다.

[0029] 장치(apparatus)의 관점에서, 프리캐탈리스트의 온도 제어는 양호하게 촉매 활성 코팅을 위한 지지체로서 전기적으로 가열되는 금속 하니콤(honeycomb) 몸체를 사용함으로써 달성된다.

[0030] 대안으로서, 촉매 활성 코팅은 열교환장치에 적용될 수 있다. 열전달 매체로서, 자동차내에 제공된 2차 공기펌프와 버너에 의하여 흡인되는 주위 공기를 사용하는 것이 양호하며, 상기 버너는 배기가스 유닛 외측에 배치되고 그리고 연료에 의하여 작동되며 필요에 따라 켜질 수 있다. 장치의 관점에서 이러한 배치구조의 장점은, 버너가 꺼져 있을 때에, 예를 들어 프리캐탈리스트가 엔진내에서 불완전 연소로부터 잔류 탄화수소들의 발열성 촉매 반응의 결과 강하게 온도가 상승할 때 상기 프리캐탈리스트의 활성적인 카운터쿨링(countercooling)에 버너가 사용될 수도 있다는 것이다. 촉매는 이러한 방법으로 급속한 열적 노화에 대해 보호받을 수 있다.

[0031] 특히, 프리캐탈리스트 지지체의 가열은 차량의 저온 시동 상태(cold start phase) 중에 급속한 가열을 보장하며, 따라서 최적의 NO_x질소 산화물 변환에 필요한 환원촉매의 상류에서의 NO₂의 양이 이러한 상태에서도 제공된다. 덧붙여, 저온 시동 상태 중에서도, CO 및 HC 활성을 달성하기에 충분한 온도가 프리캐탈리스트에서 얻어진다는 점이 보장될 수 있다. 따라서 상당한 가스 배출물 모두가 본 발명의 프로세스가 사용될 때에는 자동차의 저온 시동 상태 중에서도 효과적으로 감소될 수 있다.

[0032] 온도제어장치에 의한 프리캐탈리스트의 가열은 엔진의 저온 시동 상태 중에서만 뿐만 아니라, 엔진에 의해 제공된 배기가스 온도가 프리캐탈리스트의 최적 작동에 충분하지 않은 모든 작동점들에서도 사용될 수 있기 때문에, 본 발명의 프로세스는 종래 기술의 시스템들과는 달리, 시내 버스들, 도시 세척 차량들(city cleaning vehicles) 등과 같은 "냉각(cold)" 적용분야에도 적절하다.

[0033] 저온 변환을 더욱 개선하기 위하여, 프리캐탈리스트가 또한 양호하게 질소 산화물 저장 재료를 포함한다. 이것은 특히 200°C 미만의 배기가스 온도에서 미처리 배출물로부터 임시로 질소 산화물을 저장할 수 있으므로, 배기가스 유닛을 통과하는 NO_x 돌파(breakthroughs)가 예를 들어 차량의 저온 시동 상태 중에, 완전히 방지될 수 있다. 80 내지 220°C 의 범위에 있는 온도에서도 질소 산화물을 위한 양호한 저장 성질들을 나타내는 질소 산화물 저장 재료들이 특히 적합하다. 여기서 질소 산화물 저장 재료들로서 희토류 산화물들이 양호하다. 특히 산화세륨 또는 세륨-농후 세륨-지르코늄 혼합된 산화물들(cerium-rich cerium-zirconium mixed oxides)을 함유하는 질소 산화물 저장 재료들을 사용하는 것이 양호하다.

[0034] 가열된 프리캐탈리스트의 촉매 코팅내에 통합된 질소 산화물 저장 재료도 역시 필요조건들에 따라 NO₂의 유입을 활성적으로 지지하기에 효과적으로 사용될 수 있다. 이것은 특히 배기가스 정화유닛이, 외부 소스로부터 환원제를 위한 상류 계량설비를 갖는 SCR 촉매를 포함하는 활성 SCR 스테이지와 프리캐탈리스트 사이에 디젤입자 필터를 내장할 때 적용한다. 이 경우에, 환원촉매의 상류에서의 NO₂/NO_x 비는 입자 필터의 로딩 상태와 필터에 존재하는 어떤 활성 코팅의 산화 활성도에 의하여 추가로 결정된다.

[0035] 프리캐탈리스트내에서 질소 산화물 저장 재료와 온도제어장치의 조합은, NO₂/NO_x 비가 배기가스 온도와 그을음에 의한 필터의 로딩에 의존하여 심지어 필터를 지나서 하류 환원촉매의 필요조건들에 따라 최적으로 설정되도록 프로세스를 작동시킬 수 있게 한다. 따라서, "CRT 효과" 즉, 필터를 통해서 CO 또는 CO₂ 및 NO를 형성하기 위해 NO₂와 그을음이 반응하는 것은 250°C 초과의 온도와 적절한 그을음 로딩에서만 발생한다. "CRT 효과"를 위한 조건들이 충족되는 작동점들에서, 필터의 상류에서 양호하게 0.7보다 큰 NO₂/NO_x 비를 선택할 필요가 있다. 이것

이 프리캐탈리스트의 산화력만으로 달성될 수 없다면, 상기 비는 질소 산화물 저장 재료내에 이미 저장되어 있던, NO₂의 목표로 한 열적 탈착에 의하여 조정될 수 있다. 엔진에 의해 달성된 배기가스 온도가 NO₂의 열적 탈착을 위해 충분히 높지 않다면, 이 프로세스는 프리캐탈리스트의 지지체내에 통합된 온도제어장치에 의하여 목표한 방법으로 제어될 수 있다.

발명의 효과

[0036] 본 발명의 프로세스는, 특히 배기가스 정화유닛이, 외부 소스로부터 환원제를 위한 상류 계량설비를 갖는 SCR 촉매를 포함하는 활성 SCR 스테이지와 프리캐탈리스트에 부가로 디젤 입자 필터를 내장할 때 상술한 장점들을 나타낸다. 그때 디젤 입자 필터는 프리캐탈리스트와 계량설비 사이에 배치되는 것이 바람직하다. 대안으로서, 디젤 입자 필터는 또한 환원촉매의 유출측에 배치되거나 또는 SCR 활성 촉매 코팅을 위한 지지체로서 사용되고 그리고 환원촉매 대신에 계량설비의 유출측에 배치될 수 있다.

[0037] 본 발명은 도 1 내지 도 3에 의하여 아래에 실례로서 예시되어 있다.

도면의 간단한 설명

[0038] **도 1:** $\alpha = \text{NO}_x/\text{NH}_3 = 0.9$ 및 30 000 ℓ/h의 공간 속도에서의 NO₂/NO_x 비에 관하여 이온교환식 제올라이트에 기초한 종래 환원촉매에 대하여 질소 산화물 변환의 의존도와 질소 산화물 환원의 선택도;

촉매들은 규정된 모델 가스 조성물에서 새로이 생성된 상태에서 시험되었다; 검은색 네모들 및 실선들로 표시된 곡선들은 질소 산화물 변환을 나타내고, 한편 대응하는 흰색 네모들 및 점선들로 표시된 곡선들은 촉매의 하류에서 배기가스내의 각각의 NO₂ 농도들을 나타낸다;

여기서 (●)/(○) 은 NO₂/NO_x = 0.5에 대해 측정된 값들을 지칭한다;

(▲)/(△) 은 NO₂/NO_x = 0 → NO_x = NO 에 대해 측정된 값들을 지칭한다;

(■)/(□) 은 NO₂/NO_x = 1 → NO_x = NO₂ 에 대해 측정된 값들을 지칭한다.

도 2: 6 체적%의 산소 함량을 갖는 성분환원된(component-reduced) 모델 가스내에서 측정된, 종래 백금함유 산화촉매에서 설정된 NO₂/NO_x 비와 배기가스 온도 사이의 관계;

실선 = 반응식 $\text{NO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$ 의 계산된 평형 위치

(◇) = 백금계 산화 촉매에서 NO_x = NO + NO₂ 인 경우에 측정된 NO₂/NO_x 비.

도 3: 본 발명의 프로세스의 양호한 실시예를 수행하기 위한 배기가스 정화유닛; 여기서

(1)은 온도 제어가능한 프리캐탈리스트를 지칭하고,

(2)는 입자 필터(선택)를 지칭하고,

(3)은 외부 환원제 소스(3a) 예로서 요소 용액을 위한 탱크와, 계량설비(3b) 예로서 분사노즐과, 환원촉매(SCR 촉매)(3c)를 포함하는 활성 SCR 스테이지를 지칭한다.

도 4는 가동 시간과 온도와의 관계를 도시한 그래프.

도 4를 위한 주석:

T1: 가열가능한 DOC로 향하는 유입 온도

T2: 가열가능한 DOC에서 나오는 유출 온도

T3: SCR 촉매로 향하는 유입 온도

T4: SCR 촉매에서 나오는 유출 온도

NO_x 3: SCR 촉매로 향하는 NO_x 유입 농도 ppm

NOx 4: SCR 촉매에서 나오는 NOx 유출 농도 ppm

NO₂/NOx: SCR 촉매로 향하는 입구에서 물의 NO₂/NOx 비 %

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 예증적 실시예(illustrative embodiment)

[0040] 도 3은 디젤기관들을 위하여 본 발명의 배기가스 정화 프로세스를 실시하기 위한 배기가스 유닛의 양호한 형태를 도시한다.

[0041] 디젤기관에 의해 생성된 미처리 배출물은 먼저 산화-활성 촉매 성분 및 양호하게는 질소 산화물 저장 재료를 포함하는 프리캐탈리스트(1)를 통과하게 된다. 전체 촉매 용적이 기초하여, 세륨-농후 세륨-지르코늄 혼합된 산화물(> CeO₂ 의 50중량%)상에서 지지된, 백금의 0.07 내지 5.5 g/l을 포함하는 촉매를 사용하는 것이 바람직하다.

지지체로서, 통합된 가열 코일(전기 가열식 촉매 EHC; Emitec으로부터) 및 cm² 당 16 내지 62 셀들(cells)을 갖는 금속 허니콤을 사용할 수 있다. 프리캐탈리스트로 들어가는 입구에는, 프리캐탈리스트 앞에서의 배기가스 온도(실제 온도)를 측정하고 그리고 이 정보를 필요한 온도를 계산하기 위한 엔진 제어 시스템으로 전달하는 온도 센서(T)가 있다. EHC에서 보조 가열의 도움을 받아 원하는 NO₂/NOx 비를 확립하도록 초래하는 필요한 온도에서 유지되는, 프리캐탈리스트를 통과한 후, 배기가스는 입자 필터(2)를 지나서 활성 SCR 스테이지(3)로 향한다. 코팅되지 않은 벽유동형 필터(uncoated wall flow filter)가 입자 필터로서 사용된다. 입자 필터의 출구에서, NO₂/NOx 비는 적절한 센서(NOx)에 의해 측정되고, 그리고 필요하면, 프리캐탈리스트에서의 가열 동력은 측정된 NO₂/NOx 비가 0.3 < NO₂/NOx < 0.7 의 범위가 될 때까지 측정된 값에 기초하여 변경된다. 배기가스 유닛 외부에 배치된 탱크(3a)로부터 나오는, SCR 반응을 수행하는데 필요한 환원제는 필요조건들에 따라 계량설비(3b)를 통해 측정되며 배기가스 트레인으로 들어간다. 환원제 통상 요소 용액의 필요한 양은 유사한 방법으로 계량 위치의 상류에서 결정된 NOx 값의 도움을 받아 결정된다. 다음에 이러한 방법으로 생성된 환원제 및 배기가스의 최적 혼합물은 배기가스로부터 질소 산화물의 최적 제거를 보장하는 SCR 촉매(3c)를 통과하게 된다.

[0042] 작동 사례(working example)

[0043] 아래 시스템은 엔진 테스트 베드(코먼 레일 분사 시스템, 터보차저 및 AGR을 갖는 3.0 l 디젤기관, 6기통, 공칭 전력:180 kW)상에서 측정되었다:

[0044] 엔진에 인접한 위치: 금속성 가열식 허니콤 몸체상에 코팅된, Pt/Pd 촉매, 140 g/ft³ (전력 소비: 2 kW)= DOC

[0045] ● 하부 위치: 철-제올라이트 촉매 - SCR

[0046] ● 요소 도입, SCR 촉매의 상류에 설치됨.

[0047] ● 가열식 촉매가 SCR 촉매의 상류에서 약 0.5의 NO₂/NOx 비를 얻기 위해 켜지고 꺼질 수 있게 되어 있다.

[0048] 시험에서, 엔진은 일정한 작동점(1700 min⁻¹, 28 Nm, 배기가스의 질량 유량은 약 93 kg/h)에서 운행되었으며, 그 결과 DOC 에서의 유입 온도 T1은 200℃를 초래한다. 작동시간 165초부터 계속, 요소 수용액(32.3중량%)이 일정한 4.2 mg/sec로 분사된다. SCR 촉매의 상류에서 45ppm의 NOx 농도, NOx 3 이 환원제의 첨가에 의하여 SCR 촉매의 하류에서 38ppm의 값, NOx 4로 감소되고, 이것은 변환율 15.5% 에 해당된다. 약 400초 후에, 가열된 촉매가 켜진다. NO₂/NOx 비가 약 0.5의 값에 도달할 때까지 즉시 증가한다. 동시에, SCR 촉매를 지나는 NOx 변환율은 약 90%로 증가한다. 이러한 방법으로, SCR 촉매에서 온도 증가의 중첩된(super imposed) 효과를 상당히 지나치며 그리고 최적의 DOC 작동 온도를 설정하는 적극적(positive) 효과를 명백히 보여주는 변환율에서의 증가가 달성된다. 655초의 작동시간에서 가열에너지의 입력을 중단한 후에, SCR 촉매를 지나는 NO₂ 형성물 및 또한 NOx 변환율은 DOC의 점진적 냉각에 따라 다시 감소된다.

[0049] 논평: 가열에너지를 공급한 후 질소 산화물 레벨 NOx 3에서의 증가는 DOC를 지나서 감소된 HC-deNOx에 의하여 설명된다.

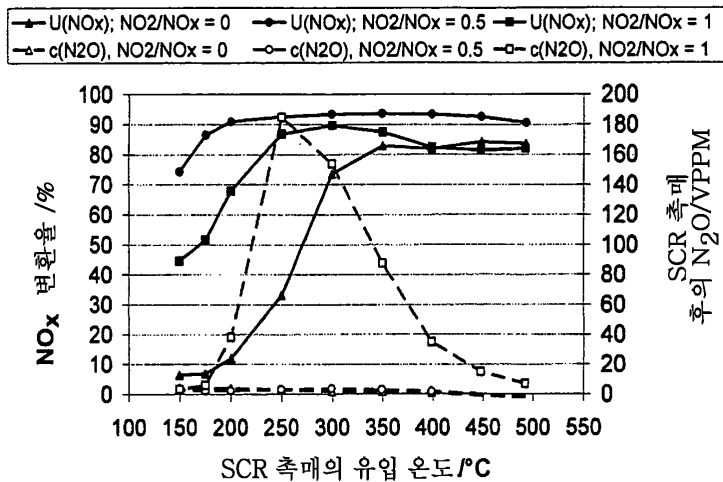
[0050] 도 4를 위한 주석:

- [0051] T1: 가열가능한 DOC로 향하는 유입 온도
- [0052] T2: 가열가능한 DOC에서 나오는 유출 온도
- [0053] T3: SCR 촉매로 향하는 유입 온도
- [0054] T4: SCR 촉매에서 나오는 유출 온도
- [0055] NOx 3: SCR 촉매로 향하는 NOx 유입 농도 ppm
- [0056] NOx 4: SCR 촉매에서 나오는 NOx 유출 농도 ppm
- [0057] NO₂/NOx: SCR 촉매로 향하는 입구에서 물의 NO₂/NOx 비 %

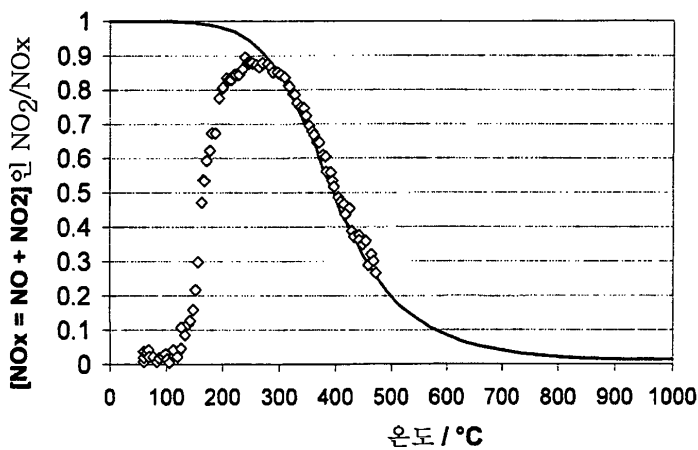
[0058] 최적 배기가스 정화 결과들은 그러한 배기가스 정화 유닛에 의하여 실제로 엔진의 모든 중대한 작동 상태들에 걸쳐 달성될 수 있다. 이것은 특히 엔진에 의해 발생된 배기가스 온도가 평균적으로 250℃ 보다 작은 작동점들에서 또는 불량한(poor) 질소 산화물 변환율이 종래 시스템, 예를 들어 EP-B-1 054 722호에서 달성되는 작동점에서 적용하는데, 왜냐하면 그을음을 갖는 중간 입자 필터의 적어도 부분적인 로딩으로 인하여 환원 촉매의 상류에서의 최적 NO₂/NOx 비가 "CRT 효과"의 결과로서 달성되지 않기 때문이다.

도면

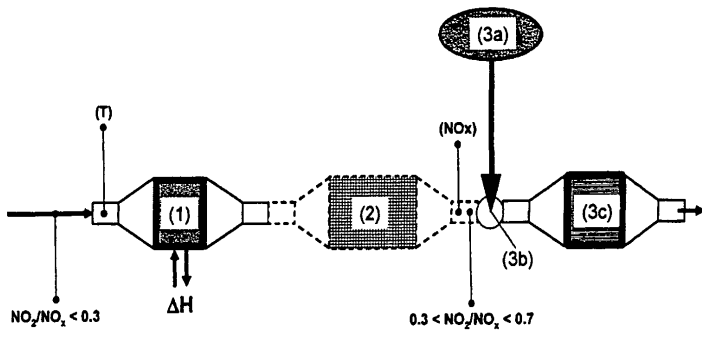
도면1



도면2



도면3



도면4

