



등록특허 10-2345100



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

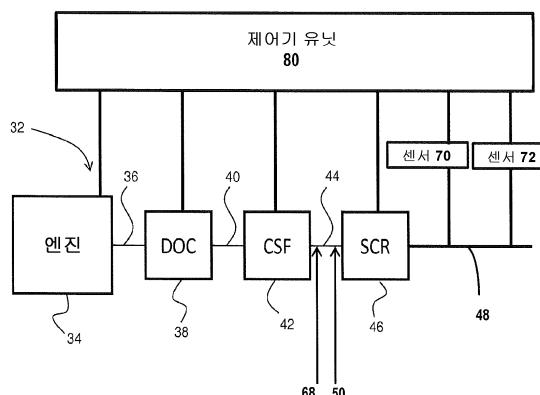
(45) 공고일자 2021년12월30일
(11) 등록번호 10-2345100
(24) 등록일자 2021년12월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 38/04 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)
B01J 29/06 (2006.01) *B01J 29/072* (2006.01)
B01J 29/70 (2006.01) *B01J 29/72* (2006.01)
B01J 29/90 (2006.01) *F01N 3/20* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 38/04 (2013.01)
B01D 53/9413 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7030729
- (22) 출원일자(국제) 2017년03월28일
심사청구일자 2020년03월27일
- (85) 번역문제출일자 2018년10월24일
- (65) 공개번호 10-2018-0122022
- (43) 공개일자 2018년11월09일
- (86) 국제출원번호 PCT/IB2017/051774
- (87) 국제공개번호 WO 2017/168327
국제공개일자 2017년10월05일
- (30) 우선권주장
201610187747.1 2016년03월29일 중국(CN)
- (56) 선행기술조사문헌
Applied Catalysis B: Environmental, 2014,
(뒷면에 계속)
- 전체 청구항 수 : 총 26 항
- (54) 발명의 명칭 SCR 촉매에 대한 탈황 방법
- 심사관 : 한상현

(57) 요 약

본 발명은 황 피독 SCR 촉매를 저온 탈황하는 방법, 및 접촉 NOx 전환 활성을 재생하기 위해 이러한 탈황 방법을 적용하도록 적합화된 배출물 제어 시스템을 제공한다. 상기 방법은, SCR 촉매를 처리하여 SCR 촉매의 표면으로부터 황을 탈착시키고 SCR 촉매의 NOx 전환 활성을 증가시키도록 적합화되고, 상기 처리 단계는, SCR 촉매를 제 1 처리 시간 동안 약 350°C 이하인 제 1 처리 온도에서 환원제를 포함하는 기상 스트림으로 처리하고, 이어서 제 2 처리 시간 동안 제 1 처리 온도보다 높은 제 2 처리 온도로 처리하는 단계를 포함하며, 이때 상기 처리 단계 동안 환원제 대 NOx의 몰비는 약 1.05:1 이상이다.

대 표 도 - 도4



(52) CPC특허분류

B01J 29/06 (2013.01)
B01J 29/072 (2013.01)
B01J 29/7015 (2013.01)
B01J 29/723 (2013.01)
B01J 29/90 (2013.01)
F01N 3/2066 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020150059535 A*
JP5037283 B2
WO2015085305 A1
JP2001113131 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

황을 상부에 갖는 SCR 촉매를 탈황(desulfating)시키는 방법으로서,

상기 방법은, SCR 촉매의 표면으로부터 황을 탈착시켜 상기 SCR 촉매의 NOx 전환 활성을 증가시키도록 SCR 촉매를 처리하는 단계를 포함하며,

상기 처리 단계는, 상기 SCR 촉매를 환원제를 포함하는 기상 스트립으로 제 1 처리 시간 동안 350°C 이하인 제 1 처리 온도에서 처리하고, 이어서 제 2 처리 시간 동안 제 1 처리 온도보다 높은 제 2 처리 온도에서 처리하는 것을 포함하고, 이때 상기 처리 단계 동안 환원제 대 NOx의 몰비는 2:1 이상인, 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 처리 온도가 300°C 이하인, 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 처리 온도가 250°C 이하인, 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 처리 온도가 400°C 내지 600°C 범위인, 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 처리 온도가 400°C 내지 450°C 범위인, 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 처리 온도 및 상기 제 2 처리 온도가 모두 200°C 내지 600°C 범위인, 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 처리 온도 및 상기 제 2 처리 온도 모두가 250°C 내지 425°C 범위인, 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 처리 시간이 상기 제 1 및 제 2 처리 시간의 합계의 10 % 내지 50 %인, 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 처리 시간이 상기 제 1 및 제 2 처리 시간의 합계의 10 % 내지 20 %인, 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 처리 시간이 15 내지 45 초이고, 제 2 처리 시간이 1 내지 3 분인, 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

제 1 항에 있어서,

엔진으로부터의 배기 가스에 기상 환원제를 분사(injecting)하는 단계;

상기 SCR 촉매를 상기 배기 가스에 노출시키는 단계로서, 상기 배기 가스는 하나 이상의 황-함유 기상 종을 포함하는, 단계; 및

주기적 간격으로, 상기 처리 단계에 의해 SCR 촉매를 탈황시키는 단계
를 추가로 포함하는 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 탈황 처리를 위한 주기적 간격이

(a) 탈황을 위한 주행거리 간격(mileage interval)을 미리 선택하는 단계;

(b) 상기 SCR 촉매로부터 하류의 NOx 수준을 측정하고, 상기 NOx 수준을 사전결정된 임계 값과 비교하여, 이를 초과하는 경우, 탈황 단계를 개시하는(trigger) 단계; 및

(c) 상기 SCR 촉매로부터 하류의 SOx 수준을 측정하고, 상기 SOx 수준을 사전결정된 임계 값과 비교하여, 이를 초과하는 경우, 탈황 단계를 개시하는 단계

중 하나 이상에 의해 결정되는, 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 10 항, 제 12 항, 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 SCR 촉매가, AEI, AFT, AFX, CHA, EAB, ERI, KFI, LEV, LTN, MSO, SAS, SAT, SAV, SFW, 및 TSC로부터 선택된 이중(double) 6 환 구조 유형을 갖는 소공(small pore) 8-환 분자체를 포함하는, 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 SCR 촉매가 CHA 결정 구조를 갖는 알루미노실리케이트 제올라이트를 포함하는, 방법.

청구항 16

제 1 항 내지 제 10 항, 제 12 항, 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 SCR 촉매가, 금속 산화물로서 계산 시 분자체의 총 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 15.0 중량%의 양으로 촉진제(promoter) 금속을 함유하는 분자체를 포함하는, 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 촉진제 금속이 철 또는 구리인, 방법.

청구항 18

제 1 항 내지 제 10 항, 제 12 항, 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 환원제가 암모니아 또는 암모니아 전구체를 포함하는, 방법.

청구항 19

제 1 항 내지 제 10 항, 제 12 항, 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 SCR 촉매의 표면으로부터 탈착된 황이 기상 SO_2 로서 방출되는, 방법.

청구항 20

제 1 항 내지 제 10 항, 제 12 항, 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 처리 단계 이후에 상기 SCR 촉매의 탈 NO_x 효율이, 300 ppm의 NO , 300 ppm의 NH_3 , 10 부피%의 O_2 , 5 부피% H_2O , 잔부의 N_2 의 공급 가스 혼합물에 220°C의 입구 온도에서 60,000/h의 공간 속도로 노출 시에 70 % 이상인, 방법.

청구항 21

제 1 항 내지 제 10 항, 제 12 항, 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 처리 단계가 상기 SCR 촉매 상에 흡착된 황의 50 중량% 이상을 제거하는, 방법.

청구항 22

배기 가스 스트림의 처리를 위한 배출물 처리 시스템으로서,

상기 배출물 처리 시스템이

- a. 배기 가스 스트림을 생성하는 엔진;
- b. 상기 배기 가스 스트림과 유체 연통 상태로 상기 엔진으로부터 하류에 위치되고, 상기 배기 가스 스트림 내의 NO_x 를 환원시켜 처리된 배기 가스 스트림을 형성하도록 적합화된 SCR 촉매;
- c. 상기 배기 가스 스트림이 SCR 촉매에 노출될 때 NO_x 의 N_2 및 물로의 환원을 촉진하기 위해 상기 배기 가스 스트림에 환원제를 첨가하도록 적합화된, 상기 SCR 촉매의 상류의 분사기; 및
- d. 상기 엔진 및 상기 분사기에 작동 가능하게 연결되고 주기적 간격으로 상기 SCR 촉매에 탈황 처리 공정을 적용하도록 구성된 제어기

를 포함하며,

상기 탈황 처리 공정이, 상기 SCR 촉매를 제 1 처리 시간 동안 350°C 이하인 제 1 처리 온도에서 환원제를 포함하는 기상 스트림으로 처리하고, 이어서 제 2 처리 시간 동안 상기 제 1 처리 온도보다 높은 제 2 처리 온도로 처리하는 단계를 포함하고,

상기 처리 단계 동안 환원제 대 NO_x 의 몰비는 2:1 이상인, 배출물 처리 시스템.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

상기 SCR 촉매가, 금속 산화물로서 계산 시 분자체의 총 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 15.0 중량%의 양으로 촉진제 금속을 함유하는 분자체를 포함하는, 배출물 처리 시스템.

청구항 24

제 22 항에 있어서,

- (1) 상기 SCR 촉매의 하류에 위치되어 배기 가스 스트림 내의 NO_x 가스를 측정하도록 적합화된, 상기 제어기와

통신하는 NOx 센서; 및

(2) 상기 SCR 촉매의 하류에 위치되어 배기 가스 스트림 내의 SOx 가스를 측정하도록 적합화된, 상기 제어기와 통신하는 SOx 센서

중 하나 또는 둘다를 추가로 포함하는, 배출물 처리 시스템.

청구항 25

제 22 항에 있어서,

상기 엔진이 디젤 엔진인, 배출물 처리 시스템.

청구항 26

제 25 항에 있어서,

상기 SCR 촉매의 상류에 디젤 산화 촉매 또는 촉매화된 매연 필터(catalyzed soot filter)를 추가로 포함하는, 배출물 처리 시스템.

청구항 27

제 22 항 내지 제 26 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 환원제가 암모니아 또는 암모니아 전구체를 포함하는, 배출물 처리 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 일반적으로, 선택적 접촉(catalytic) 환원 촉매, 및 질소 산화물의 선택적 환원에 대한 이의 접촉 활성을 유지하기 위해 이들 촉매에 사용되는 탈황(desulfation) 방법의 분야에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

시간이 지남에 따라, 질소 산화물(NOx)의 유해 성분이 대기 오염을 일으켰다. NOx는 내연 엔진(예컨대, 자동차 및 트럭 내), 연소 설비(예: 천연 가스, 오일 또는 석탄에 의해 가열되는 발전소) 및 질산 생산 설비로부터의 배기 가스에 함유되어 있다.

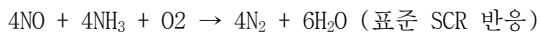
[0003]

대기 오염을 감소시키기 위해 NOx-함유 가스 혼합물의 처리를 위해 다양한 처리 방법이 사용되어 왔다. 한 가지 유형의 처리는, 질소 산화물의 접촉 환원을 포함한다. 2 가지 방법이 있다: (1) 일산화탄소, 수소 또는 탄화수소가 환원제로서 사용되는 비선택적 환원 공정; 및 (2) 암모니아 또는 암모니아 전구체가 환원제로서 사용되는 선택적 환원 공정. 선택적 환원 공정으로, 화학양론적 양의 환원제로 고도의 질소 산화물을 제거가 달성될 수 있다.

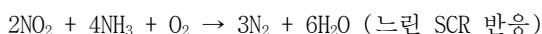
[0004]

선택적 환원 공정은 SCR(Selective Catalytic Reduction) 공정이라고 불린다. SCR 공정은 대기 산소의 존재하에 환원제(예: 암모니아)로 질소 산화물을 접촉 환원시켜 주로 질소와 스텝을 형성한다.

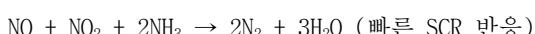
[0005]



[0006]



[0007]



[0008]

SCR 공정에 사용되는 촉매는 이상적으로 열수(hydrothermal) 조건 하에 광범위한 사용 온도 조건(예컨대 200°C 내지 600°C 또는 그 이상)에서 우수한 촉매 활성을 유지할 수 있어야 한다. SCR 공정에서 사용되는 현재의 촉매는, 바나듐 도핑된 티타니아 및 제올라이트와 같은 분자체(molecular sieve)를 포함하며, 이는 산소 존재 하에 암모니아, 우레아 또는 탄화수소와 같은 환원제로 질소 산화물의 선택적 접촉 환원에서 사용된다. 이들 제올라이트는 철-촉진형 및 구리-촉진형 제올라이트 촉매와 같은 금속-촉진형 제올라이트 촉매를 포함한다. 예를 들어, 철-촉진형 제올라이트 베타는 암모니아에 의한 질소 산화물의 선택적 환원에 효과적인 상업용 촉매였다. 불행하게도, 혹독한 열수 조건 하에(예: SCR 촉매의 탈황 동안 또는 국지적으로 600°C를 초과하는 온도에 의한

매연 필터 재생 동안에 나타남) 많은 금속-촉진형 제올라이트의 접촉 활성이 감소하기 시작한다. 이러한 감소는 제올라이트의 텔알루미늄화(dealumination) 및 그에 따른 제올라이트 내 금속-함유 활성 중심의 손실에 기인한다.

[0009] 연소 부산물로서 생성되는 황 산화물(SOx)이 NOx 전환의 촉매 기능을 저해하여 촉매를 분해하거나 "중독(poisoning)" 시킬 때에 SCR 촉매의 탈황이 요구된다. 저황 디젤 연료의 도입에도 불구하고, 이를 연료에서 15ppmw(중량 ppm)의 황 농도는 여전히 현재의 SCR 촉매를 비활성화시키는 경향이 있다. 황은 SCR 촉매에 존재하는 금속 촉진제와 복합체를 형성하며, 예컨대 구리-촉진형 촉매에서 구리 세레이트를 형성하는 것으로 여겨진다. SCR 촉매의 성능을 회복하기 위해서는, 금속 세레이트 복합체를 분해하고 SCR 촉매 성능을 허용 수준 까지 회복시키기 위해 고온(> 600°C)에서 SCR 촉매 표면으로부터 주기적인 황 제거(탈황)가 필요하다. 그러나, SCR 촉매의 열분해는 이러한 고온 탈황 처리에 기인한다.

[0010] 많은 디젤 차량은 이러한 높은 탈황 온도를 달성하는데 어려움이 있으며, 결과적으로 탈황 온도를 낮추고 장기간 SCR 촉매 성능을 유지하기 위한 새로운 탈황 방법 개발에 대한 당업계의 큰 요구가 남아 있다.

발명의 내용

[0011] 본 발명은, 황-피독(poisoned) SCR 촉매 조성물을, 이를 촉매의 접촉 NOx 전환 활성을 재생하기 위해 저온에서 탈황시키는 방법을 제공한다. 상기 방법은, 상기 SCR 촉매 조성물을, 촉매 조성물로부터 황 종의 탈착에 충분한 시간 및 온도 동안 환원제에 노출시키는 것을 포함한다. 황을 제거하기 위해 고온(> 600°C)을 이용하는 기존의 탈황 방법과는 달리, 본원에 기재된 탈황 방법은, 환원제의 존재 하에 보다 낮은 온도(<600°C)에서 황을 탈착한다. 환원제는 암모니아 또는 이의 임의의 전구체일 수 있다.

[0012] 본원에 기술된 SCR 촉매 조성물은, 기상 NOx 배출물의 적어도 부분적 전환에 적합하며, NOx 전환 활성에 영향을 주는, 분자체와 같은 다공성 내화성 산화물 지지체 상에서 이온-교환된 하나 이상의 금속을 포함한다. 금속 이온-교환된 분자체가 배기 가스 스트림에 존재하는 황에 노출되면, 기상 황 산화물(SOx)은 분자체 상에서 이온-교환된 금속과 결합하여 금속 세레이트 종을 형성할 것이다. 세레이트 종의 제거는 종종 금속과 세레이트 이온 사이의 강한 결합 에너지로 인해 높은 에너지, 예를 들어 열을 필요로 한다. 이러한 금속 세레이트 종의 형성은 NOx 전환에 이용 가능한 자유 금속 이온의 감소를 초래한다. 결과적으로, 접촉 NOx 전환 활성은 표준 SCR 조건 하에 감소한다. 저온에서 피독 SCR 촉매 조성물에 암모니아계 환원제를 도입하는 것은, 암모늄 세레이트 종으로부터 암모니아 또는 이의 전구체를 갖는 분자체 내 금속 세레이트 종의 이온 교환을 촉진시키고, 이는 600°C 미만의 온도에서 촉매로부터 해리되어 분자체 내의 금속을 유리시켜 NOx 전환에 대한 접촉 활성을 회복시킨다.

[0013] 본 발명의 일 양태에서, 일정량의 황을 갖는 금속-촉진형 분자체 촉매를 탈황, 즉 이로부터 황을 제거하는 방법이 기재되어 있으며, 상기 방법은, 금속-촉진형 분자체 촉매를 과량의 환원제를 포함하는 기상 스트림으로 제 1 처리 시간 동안 제 1 처리 온도에서 처리하고, 이어서 암모늄 세레이트를 분해하여 상기 금속-촉진형 분자체 촉매의 표면으로부터 황을 탈착시키기에 충분한 제 2 처리 시간 동안 제 2 처리 온도로 처리하는 단계를 포함한다. 이 탈황 공정은, 금속-촉진형 분자체 촉매의 NOx 전환 활성을 증가시키는데, 이때 상기 제 1 처리 온도는 평균적으로 상기 제 2 처리 온도보다 낮으며, 상기 처리 단계 동안 기상 환원제 대 NOx의 몰비는 적어도 약 1.05:1이다. 일부 실시양태에서, 제 1 처리 온도는, 상기 처리 시간의 적어도 일부 동안 약 350°C 미만이다. 일부 실시양태에서, 제 1 처리 시간의 일부는 제 1 처리 시간의 약 10 % 내지 약 100 % 범위이다. 일부 실시양태에서, 금속-촉진형 분자체 촉매는 AEI, AFT, AFX, CHA, EAB, ERI, KFI, LEV, LTN, MSO, SAS, SAT, SAV, SFW, 및 TSC로부터 선택된 이중 6 환 구조 유형을 갖는 소공 8-환 분자체를 포함한다. 다른 실시양태에서, 금속-촉진형 분자체 촉매는 CHA 결정 구조를 갖는 분자체를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, CHA 결정 구조는, SSZ-13, SSZ-62, 천연 카바자이트, 제올라이트 K-G, 린데 D, 린데 R, LZ-218, LZ-235, LZ-236, ZK-14, SAPO-34, SAPO-4, SAPO-47, 및 ZYT-6으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 특정 실시양태에서, CHA 결정 구조는 알루미노실리케이트 제올라이트이다. 추가의 실시양태에서, 상기 촉매는 구리-촉진형 분자체 또는 철-촉진형 분자체를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 금속-촉진형 분자체 촉매는 금속 산화물로서 계산 시 분자체의 총 중량을 기준으로 약 0.01 중량% 내지 약 15.0 중량%의 양으로 촉진제 금속을 함유하는 분자체를 포함한다. 일 실시양태에서, 금속-촉진형 분자체 촉매는, 산화구리(CuO) 또는 산화철(Fe₂O₃)로서 계산 시 분자체의 총 중량을 기준으로 상기 분자체의 약 0.01 중량% 내지 약 10.0 중량%의 양으로 금속-촉진형 분자체에 존재하는, 구리 또는 철을 함유하는 금속-촉진형 분자체를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 금속-촉진형 분자체 촉매는 SCR 촉매이다. 다른 실시양태에서, 환원제는 암모니아 또는 암모니아 전구체를 포함한다. 일 실시양태에서, 금속-촉진형 분자체 촉매의 표

면으로부터 탈착된 황은 기상 SO_2 로서 방출된다. 일 실시양태에서, 처리 시간은 1 분 이상이다. 또 다른 실시양태에서, 처리 온도는, 상기 처리 시간의 적어도 일부 동안 약 $300^\circ C$ 미만이다. 특정 실시양태에서, 처리 단계 동안 처리 온도는 약 $200^\circ C$ 내지 약 $600^\circ C$ 의 범위로 유지된다. 추가의 실시양태에서, 상기 처리 단계에 이후에 금속-촉진형 분자체 촉매의 탈 NOx 효율은, 300 ppm의 NO , 300 ppm의 NH_3 , 10 부피%의 O_2 , 5 부피% H_2O , 잔부의 N_2 의 공급 가스(feed gas) 혼합물에 $220^\circ C$ 의 입구 온도에서 60,000/h의 공간 속도로 노출 시에 70 % 이상이다. 또 다른 실시양태에서, 상기 처리 단계는 금속-촉진형 분자체 촉매에 흡착된 황의 적어도 50 중량%를 제거한다. 또 다른 실시양태에서, 상기 처리 단계는, 금속-촉진형 분자체 촉매가 약 $350^\circ C$ 이하의 온도에서 환원제를 포함하는 기상 스트림에 노출되는 제 1 처리 시간, 및 제 2 처리 시간을 포함하고, 이때 처리 온도는 약 $400^\circ C$ 내지 약 $600^\circ C$ 범위의 최대 온도로 증가된다. 또 다른 실시양태에서, 제 1 처리 시간은 상기 처리 시간의 약 10 % 내지 20 %이다. 또 다른 실시양태에서, 제 1 처리 시간은 약 15 내지 약 45 초이고, 제 2 처리 시간은 약 1 내지 약 3 분이다. 또 다른 실시양태에서, 금속-촉진형 분자체 촉매의 표면으로부터 탈착된 황은 기상 SO_2 로서 방출된다. 또 다른 실시양태에서, 처리 시간은 1 분 이상이다. 또 다른 실시양태에서, 상기 처리 단계는 금속-촉진형 분자체 촉매에 흡착된 황의 적어도 50 중량%를 제거한다.

[0014] 본 발명의 또 다른 양태는 금속-촉진형 분자체 촉매를 탈황시키는 방법을 기술하며, 상기 방법은

[0015] 엔진으로부터의 배기 가스에 기상 환원제를 분사하는 단계;

[0016] 상기 금속-촉진형 분자체 촉매를 상기 배기 가스에 노출시키는 단계로서, 상기 배기 가스는 하나 이상의 황-함유 기상 종을 포함하는, 단계; 및

[0017] 주기적 간격으로, 2-단계 공정으로 제 1 처리 온도에서 제 1 처리 시간으로 환원제를 포함하는 기상 스트림으로 상기 금속-촉진형 분자체 촉매를 처리하고, 이어서 상기 금속-촉진형 분자체 촉매 조성물의 표면으로부터 황을 탈착시켜 상기 금속-촉진형 분자체 촉매의 NOx 전환 활성을 증가시키는데 충분한 제 2 처리 시간 동안 제 2 처리 온도로 상기 촉매를 가열함에 의해 금속-촉진형 분자체 촉매를 탈황시키는 단계를 포함하며, 이때 상기 처리 온도는 상기 처리 시간의 적어도 일부 동안 약 $350^\circ C$ 미만이고, 상기 처리 단계 동안 기상 환원제 대 NOx 의 몰비는 적어도 약 1.05:1이다.

[0018] 일부 실시양태에서, 상기 처리 단계는 금속-촉진형 분자체 촉매가 약 $350^\circ C$ 이하의 온도에서 환원제를 포함하는 기상 스트림에 노출되는 제 1 처리 시간, 및 제 2 처리 시간을 포함하고, 처리 온도는 약 $400^\circ C$ 내지 약 $600^\circ C$ 범위의 최대 온도로 증가된다. 또 다른 실시양태에서, 제 1 처리 시간은 상기 처리 시간의 약 10 % 내지 20 %이다. 또 다른 실시양태에서, 제 1 처리 시간은 약 15 내지 약 45 초이고, 제 2 처리 시간은 약 1 내지 약 3 분이다. 다른 실시양태에서, 탈황 단계에 대한 주기적 간격은, (a) 탈황을 위한 주행거리 간격을 미리 선택하는 단계; (b) 상기 SCR 촉매로부터 하류의 NOx 수준을 측정하고, 상기 NOx 수준을 사전결정된 임계 값과 비교하여, 이를 초과하는 경우, 탈황 단계를 개시하는 단계; 및 (c) 상기 SCR 촉매로부터 하류의 SOx 수준을 측정하고, 상기 SOx 수준을 사전결정된 임계 값과 비교하여, 이를 초과하는 경우, 탈황 단계를 개시하는 단계 중 하나 이상에 의해 결정된다. 다른 실시양태에서, 환원제는 암모니아 또는 암모니아 전구체를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 상기 처리 단계는 금속-촉진형 분자체 촉매 상에 흡착된 황의 적어도 50 중량%를 제거한다. 또 다른 실시양태에서, 상기 처리 시간은 1 분 이상이다. 또 다른 실시양태에서, 상기 2 단계 처리 공정은 탈황 공정의 효율을 개선하기 위해 여러 번 반복될 수 있다. 다른 실시양태에서, 상기 처리 단계 동안 처리 온도는 약 $200^\circ C$ 내지 약 $600^\circ C$ 의 범위로 유지된다. 또 다른 실시양태에서, 금속-촉진형 분자체 촉매는 SCR 촉매이다.

[0019] 본 발명의 다른 양태는, 배기 가스 스트림의 처리를 위한 배출물 처리 시스템으로서, 상기 배출물 처리 시스템이

[0020] a. 배기 가스 스트림을 생성하는 엔진;

[0021] b. 상기 배기 가스 스트림과 유체 연통 상태로 상기 엔진으로부터 하류에 위치되고, 상기 배기 가스 스트림 내의 NOx 를 환원시켜 처리된 배기 가스 스트림을 형성하도록 적합화된 SCR 촉매;

[0022] c. 상기 배기 가스 스트림이 SCR 촉매에 노출될 때 NOx 의 N_2 및 물로의 환원을 촉진하기 위해 상기 배기 가스 스트림에 환원제를 첨가하도록 적합화된, 상기 SCR 촉매의 상류의 분사기; 및

[0023] d. 상기 엔진 및 상기 분사기에 작동 가능하게 연결되고 주기적 간격으로 상기 SCR 촉매에 탈황 처리 공정을 적용하도록 구성된 제어기

[0024] 를 포함하며,

[0025] 상기 탈황 처리 공정은, 구리 설페이트를 암모늄 설페이트로 전환시키는데 충분한 제 1 처리 시간 동안 제 1 처리 온도에서 환원제를 포함하는 기상 스트림으로 상기 SCR 촉매를 처리하고, 이어서 상기 SCR 촉매 조성물의 표면으로부터 황을 탈착시키고 상기 SCR 촉매의 NOx 전환 활성을 증가시키는데 충분한 제 2 처리 시간 동안 제 2 처리 온도로 상기 촉매를 가열하는 단계를 포함하고, 이때 제 1 처리 온도는 제 1 처리 시간 동안 약 350°C 미만이고, 상기 처리 단계 동안 기상 환원제 대 NOx의 몰비는 적어도 약 1.05:1이고, 상기 가열 단계 동안 배기 가스 온도는, 암모늄 설페이트를 분해하고 상기 촉매로부터 황을 방출시켜 SCR 반응에 대한 활성을 회복시키기 위해 충분한 제 2 시간 동안 약 400°C 내지 약 600°C 범위의 제 2 온도로 증가된다.

[0026] 일부 실시양태에서, 배기 가스 온도는 단계 e에서 신속하게 증가된다.

[0027] 일부 실시양태에서, SCR 촉매는 금속-촉진형 분자체를 포함한다. 다른 실시양태에서, 상기 시스템은, 상기 SCR 촉매의 하류에 위치되어 배기 가스 스트림 내의 NOx 가스를 측정하도록 적합화된, 상기 제어기와 통신하는 NOx 센서를 추가로 포함한다. 또 다른 실시양태에서, SOx 센서는 상기 SCR 촉매의 하류에 위치되어 배기 가스 스트림 내의 SOx 가스를 측정하도록 적합화되고, 상기 제어기와 통신한다. 특정 실시양태에서, 상기 엔진은 디젤 엔진이다. 또 다른 실시양태에서, 상기 시스템은, 상기 금속-촉진형 분자체 촉매의 상류 또는 하류에 디젤 산화 촉매 및/또는 촉매화된 매연 필터(catalyzed soot filter)를 추가로 포함한다. 일부 실시양태에서, 상기 환원제는 암모니아 또는 암모니아 전구체를 포함한다.

[0028] 본 발명은, 제한없이 하기 실시양태를 포함한다.

[0029] 실시양태 1:

[0030] 황을 상부에 갖는 SCR 촉매를 탈황시키는 방법으로서, 상기 방법은, SCR 촉매의 표면으로부터 황을 탈착시켜 상기 SCR 촉매의 NOx 전환 활성을 증가시키도록 SCR 촉매를 처리하는 단계를 포함하며, 상기 처리 단계는, 상기 SCR 촉매를 환원제를 포함하는 기상 스트림으로 제 1 처리 시간 동안 약 350°C 이하인 제 1 처리 온도에서 처리하고, 이어서 제 2 처리 시간 동안 제 1 처리 온도보다 높은 제 2 처리 온도에서 처리하는 것을 포함하고, 이때 상기 처리 단계 동안 환원제 대 NOx의 몰비는 약 1.05:1 이상인, 방법.

[0031] 실시양태 2:

[0032] 상기 제 1 처리 온도가 약 300°C 이하인, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 방법.

[0033] 실시양태 3:

[0034] 상기 제 1 처리 온도가 약 250°C 이하인, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 방법.

[0035] 실시양태 4:

[0036] 상기 제 2 처리 온도가 약 400°C 내지 약 600°C 범위인, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 방법.

[0037] 실시양태 5:

[0038] 상기 제 2 처리 온도가 약 400°C 내지 약 450°C 범위인, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 방법.

[0039] 실시양태 6:

[0040] 상기 제 1 처리 온도 및 상기 제 2 처리 온도가 모두 약 200°C 내지 약 600°C 범위인, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 방법.

[0041] 실시양태 7:

[0042] 상기 제 1 처리 온도 및 상기 제 2 처리 온도 모두가 약 250°C 내지 약 425°C 범위인, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 방법.

[0043] 실시양태 8:

[0044] 상기 제 1 처리 시간이 상기 제 1 및 제 2 처리 시간의 합계의 약 10 % 내지 약 50 %인, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 방법.

[0045] 실시양태 9:

- [0046] 상기 제 1 처리 시간이 상기 제 1 및 제 2 처리 시간의 합계의 약 10 % 내지 약 20 %인, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 방법.
- [0047] 실시양태 10:
- [0048] 상기 제 1 처리 시간이 약 15 내지 약 45 초이고, 제 2 처리 시간이 약 1 내지 약 3 분인, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 방법.
- [0049] 실시양태 11:
- [0050] 상기 처리 단계 동안 환원제 대 NOx의 몰비가 약 2:1 이상인, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 방법.
- [0051] 실시양태 12:
- [0052] 엔진으로부터의 배기 가스에 기상 환원제를 분사하는 단계; 상기 SCR 촉매를 상기 배기 가스에 노출시키는 단계로서, 상기 배기 가스는 하나 이상의 황-함유 기상 종을 포함하는, 단계; 및 주기적 간격으로, 상기 처리 단계에 의해 SCR 촉매를 탈황시키는 단계를 추가로 포함하는, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 방법.
- [0053] 실시양태 13:
- [0054] 상기 탈황 처리를 위한 주기적 간격이 (a) 탈황을 위한 주행거리 간격(mileage interval)을 미리 선택하는 단계; (b) 상기 SCR 촉매로부터 하류의 NOx 수준을 측정하고, 상기 NOx 수준을 사전결정된 임계 값과 비교하여, 이를 초과하는 경우, 탈황 단계를 개시하는 단계; 및 (c) 상기 SCR 촉매로부터 하류의 SOx 수준을 측정하고, 상기 SOx 수준을 사전결정된 임계 값과 비교하여, 이를 초과하는 경우, 탈황 단계를 개시하는 단계 중 하나 이상에 의해 결정되는, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 방법.
- [0055] 실시양태 14:
- [0056] 상기 SCR 촉매가 AEI, AFT, AFX, CHA, EAB, ERI, KFI, LEV, LTN, MSO, SAS, SAT, SAV, SFW, 및 TSC로부터 선택된 이중 6 환 구조 유형을 갖는 소공 8-환 분자체를 포함하는, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 방법.
- [0057] 실시양태 15:
- [0058] 상기 SCR 촉매가 CHA 결정 구조를 갖는 알루미노실리케이트 제올라이트를 포함하는, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 방법.
- [0059] 실시양태 16:
- [0060] 상기 SCR 촉매가, 금속 산화물로서 계산 시 분자체의 총 중량을 기준으로 약 0.01 중량% 내지 약 15.0 중량%의 양으로 촉진제(promoter) 금속을 함유하는 분자체를 포함하는, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 방법.
- [0061] 실시양태 17:
- [0062] 상기 촉진제 금속이 철 또는 구리인, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 방법.
- [0063] 실시양태 18:
- [0064] 상기 환원제가 암모니아 또는 암모니아 전구체를 포함하는, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 방법.
- [0065] 실시양태 19:
- [0066] 상기 SCR 촉매의 표면으로부터 탈착된 황이 기상 SO₂로서 방출되는, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 방법.
- [0067] 실시양태 20:
- [0068] 상기 처리 단계 이후에 상기 SCR 촉매의 탈 NOx 효율이, 300 ppm의 NO, 300 ppm의 NH₃, 10 부피%의 O₂, 5 부피% H₂O, 잔부의 N₂의 공급 가스 혼합물에 220°C의 입구 온도에서 60,000/h의 공간 속도로 노출 시에 70 % 이상인, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 방법.
- [0069] 실시양태 21:
- [0070] 상기 처리 단계가 상기 SCR 촉매 상에 흡착된 황의 50 중량% 이상을 제거하는, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 방법.

- [0071] 실시양태 22:
- [0072] 배기 가스 스트림의 처리를 위한 배출물 처리 시스템으로서, 상기 배출물 처리 시스템이
- [0073] a. 배기 가스 스트림을 생성하는 엔진;
- [0074] b. 상기 배기 가스 스트림과 유체 연통 상태로 상기 엔진으로부터 하류에 위치되고, 상기 배기 가스 스트림 내의 NOx를 환원시켜 처리된 배기 가스 스트림을 형성하도록 적합화된 SCR 촉매;
- [0075] c. 상기 배기 가스 스트림이 SCR 촉매에 노출될 때 NOx의 N₂ 및 물로의 환원을 촉진하기 위해 상기 배기 가스 스트림에 환원제를 첨가하도록 적합화된, 상기 SCR 촉매의 상류의 분사기; 및
- [0076] d. 상기 엔진 및 상기 분사기에 작동 가능하게 연결되고 주기적 간격으로 상기 SCR 촉매에 탈황 처리 공정을 적용하도록 구성된 제어기
- [0077] 를 포함하며,
- [0078] 상기 탈황 처리 공정이
- [0079] 상기 SCR 촉매를 제 1 처리 시간 동안 약 350°C 이하인 제 1 처리 온도에서 환원제를 포함하는 기상 스트림으로 처리하고, 이어서 제 2 처리 시간 동안 상기 제 1 처리 온도보다 높은 제 2 처리 온도로 처리하는 단계를 포함하고,
- [0080] 상기 처리 단계 동안 환원제 대 NOx의 몰비는 약 1.05:1 이상인, 배출물 처리 시스템.
- [0081] 실시양태 23:
- [0082] 상기 SCR 촉매가, 금속 산화물로서 계산 시 분자체의 총 중량을 기준으로 약 0.01 중량% 내지 약 15.0 중량%의 양으로 촉진제 금속을 함유하는 분자체를 포함하는, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 배출물 처리 시스템.
- [0083] 실시양태 24:
- [0084] (1) 상기 SCR 촉매의 하류에 위치되어 배기 가스 스트림 내의 NOx 가스를 측정하도록 적합화된, 상기 제어기와 통신하는 NOx 센서; 및
- [0085] (2) 상기 SCR 촉매의 하류에 위치되어 배기 가스 스트림 내의 SOx 가스를 측정하도록 적합화된, 상기 제어기와 통신하는 SOx 센서
- [0086] 중 하나 또는 둘다를 추가로 포함하는 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 배출물 처리 시스템.
- [0087] 실시양태 25:
- [0088] 상기 엔진이 디젤 엔진인, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 배출물 처리 시스템.
- [0089] 실시양태 26:
- [0090] 상기 SCR 촉매의 상류에 디젤 산화 촉매 또는 촉매화된 매연 필터를 추가로 포함하는 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 배출물 처리 시스템.
- [0091] 실시양태 27:
- [0092] 상기 환원제가 암모니아 또는 암모니아 전구체를 포함하는, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 배출물 처리 시스템.
- [0093] 본 발명의 이러한 및 다른 특징, 양태 및 이점은 첨부된 도면과 함께 이하의 상세한 설명을 읽음으로써 명백해질 것이며, 이는 이후 간략하게 기재될 것이다. 본 발명은 본 명세서에 개시된 임의의 2, 3, 4 개 또는 그 이상의 특징 또는 요소의 조합뿐만 아니라 상술한 실시양태 중 2, 3, 4 개 또는 그 이상의 임의의 조합을 포함하며, 그러한 특징 또는 요소가 본 명세서의 특정 실시양태 기재에서 명시적으로 조합되었는지 여부는 상관 없다. 본 발명은, 임의의 그의 다양한 양태 및 실시양태에서, 개시된 발명의 임의의 분리가능한 특징 또는 요소가, 문맥에서 명백하게 달리 지시되지 않는 한, 조합가능한 것으로 의도되는 것과 같이 보여야 하게 되도록 전체적으로 읽혀지게 의도된다. 본 발명의 다른 양태 및 이점은 하기로부터 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0094]

본 발명의 실시양태에 대한 이해를 제공하기 위해, 첨부된 도면을 참조하며, 이는 반드시 축척대로 그려진 것은 아니며, 참조 번호는 본 발명의 예시적인 실시양태의 구성 요소를 나타낸다. 도면은 단지 예시적인 것이며, 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

도 1은, 본 발명에 따른, 접촉 제품(즉, 선택적 접촉 환원 촉매(SCR)) 워시코트(washcoat) 조성물을 포함할 수 있는 허니콤형(honeycomb-type) 기재 캐리어의 사시도이다.

도 2는, 도 1에 대해 확대된 부분 단면도로서, 도 1의 기재 캐리어의 단부 면(end face)에 평행한 평면을 따라 취한 단면도이고, 이는 기재가 모놀리트형 유동-관통(monolithic flow-through) 기재인 실시양태에서 도 1에 도시된 복수의 가스 유동 통로의 확대도를 도시한다.

도 3은, 도 2에 대해 확대된 단면도로서, 도 1에서 기재의 단부면에 수직한 평면을 따라 취한 단면도이고, 여기서 도 1의 허니콤형 기재 캐리어는 벽(wall) 유동 필터 기재 모노리트를 나타낸다.

도 4는, 다수의 접촉 유닛 및 센서가 배기 시스템에 배열된, 본 발명의 배출물 처리 시스템의 실시양태의 개략도를 도시한다.

도 5는, SCR 촉매 조성물의 NOx 전환 활성을 재생하기 위해 탈황을 제어하는 예시적 제어기 장치를 도시하는 유동도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0095]

이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명은 많은 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 본원에 개시된 실시양태에 한정되는 것으로 해석되어서는 안되고, 오히려, 이들 실시양태는, 본 개시가 철저하고 완전하게 이루어질 수 있도록 제공되며, 당업자에게 본 발명의 범위를 전체적으로 전달할 것이다. 본 명세서 및 특허청구 범위에서 사용되는 단수 형태 표현은 문맥상 명시적으로 다르게 지시하지 않는 한 복수 대상을 포함한다.

[0096]

본 발명은, 저온에서 황-피독 SCR 촉매 조성물을, 이들 촉매의 접촉 NOx 전환 활성을 재생하기 위해 탈황시키는 방법을 제공한다. 상기 방법은, SCR 촉매 조성물을 환원제에 제 1 시간 동안 제 1 온도에 노출하고, 이어서 상기 촉매 조성물의 표면으로부터 황 종을 탈착시키기에 충분한 제 2 시간 동안 제 2 온도로 상기 촉매를 가열하는 단계를 포함한다. 상기 촉매 상에 흡착된 황 종은, 원소 황으로 존재할 수 있거나 또는 상대 이온 황의 회합에 따라 -II, +II, +IV, +VI 또는 이들의 조합의 산화 상태로 존재할 수 있다. 마찬가지로, 촉매로부터 탈착된 황 종은 원소 황으로 존재할 수도 있고, 또는 상대 이온 황의 회합에 따라 -II, +II, +IV, +VI 또는 이들의 조합의 산화 상태로 존재할 수 있다. 황을 제거하기 위해 고온(즉, 600°C 초과)을 이용하는 현재의 탈황 방법과는 달리, 본원에 기재된 탈황 방법은 환원제의 존재 하에 훨씬 낮은 온도에서 황을 탈착시킨다. 환원제는 암모니아 또는 이의 전구체일 수 있다.

[0097]

본원에 기재된 SCR 촉매 조성물은, 기상 NOx 배출물의 적어도 부분적 전환에 적합하고, 다공성 내화성 산화물 지지체 상에 이온-교환된 하나 이상의 금속을 포함하고[예컨대, 분자체(금속 이온-교환된 CHA 제올라이트)], 이는 NOx 전환 활성에 영향을 준다. 금속 이온-교환된 CHA 제올라이트가 배기 가스 스트림에 존재하는 황에 노출되는 동안, 황은 분자체에서 및 금속 설페이트 종으로부터 이온-교환된 금속과 결합할 것이다. 설페이트 종의 제거는 종종 금속과 설페이트 이온 사이의 강한 결합 에너지로 인해 높은 에너지, 예를 들어 열을 필요로 한다. 이러한 금속 설페이트 종의 형성은, NOx 전환을 촉매반응시킬 수 있는 유리 금속 이온의 감소를 초래한다. 결과적으로, 접촉 NOx 전환 활성이 감소된다. 제 1 저온에서 암모니아계 환원제를 피독 SCR 촉매 조성물에 도입하는 것은, 분자체 내 금속 설페이트 종을 암모니아 또는 이의 전구체와 이온 교환하여 암모늄 설페이트 종을 형성하는 것을 촉진하고, 이는 상기 촉매로부터 해리될 수 있고, 제 2 온도에서 분자체 내의 금속을 유리시켜 NOx 전환에 대한 접촉 활성을 회복시킨다.

[0098]

SCR 촉매 조성물은, 금속 이온-교환 공정 또는 초기 습윤 함침 기술 또는 고체-상태 확산 방법을 사용하여 제조될 수 있으며, 보다 상세히 후술하는 바와 같이 워시코트 기술을 사용하여 촉매 기재 상에 코팅될 수 있다.

[0099]

이온 교환은 상이한 양이온으로 교환될 수 있는 제올라이트 내의 양이온 교환 부위에 존재하는 이온을 교환하기 위해 통상적으로 사용되는 공정이다. 이는, 교환되는 관심있는 외부 금속 양이온을 함유하는 용액 중에 다공성 지지체, 즉 제올라이트의 슬러리를 제조함으로써 달성된다. 이 과정에서 열을 임의로 적용할 수 있다. 외부 금속 이온은 이제, 지지체의 공극으로 확산되어, 존재하는 이온, 즉 나트륨(Na^+), 암모늄(NH_3^+) 또는 양성자(H^+) 양이온과 교환되어 금속 이온 제올라이트를 형성할 수 있다.

- [0100] 그러나, 이온 교환 공정과 달리, 이종(heterogeneous) 물질, 즉 촉매의 합성에 일반적으로 사용되는, 모세관 함침 또는 건식 함침이라고도 불리는 초기 습윤 함침 기술은 긴 이온 교환 절차를 필요로 하지 않는다. 전형적으로, 금속 전구체는 수성 또는 유기 용액에 용해되고, 이어서 금속-함유 용액은, 첨가된 용액의 부피와 동일한 공극 부피를 함유하는 촉매 지지체, 즉 제올라이트에 첨가된다. 모세관 작용은, 용액을 지지체의 공극 내로 끌어 당긴다. 지지체 공극 부피를 초과하여 첨가된 용액은, 용액 수송이 모세관 작용 공정으로부터 확산 공정으로 변화되게 하는데, 이는 훨씬 느린다. 그 후 촉매는 건조되고, 하소되어 용액 내의 휘발성 성분을 제거하여 촉매 표면에 금속을 침착시키고, 건조 및 하소가 정확하게 수행되면 금속 양이온이 제올라이트 내의 교환 부위에 잠재적으로 존재할 수 있다. 최대 로딩/loading)은 용액 중의 전구체의 용해도에 의해 제한된다. 함침된 물질의 농도 프로파일은 함침 및 건조 동안 공극 내의 물질 전달 조건에 의존한다.
- [0101] 전이 금속 교환된 제올라이트를 생성하기 위한 또 다른 방법은 밀접(intimate) 혼합물 중에서 제올라이트의 암모늄 또는 양성자 형태를 금속 산화물과 결합시키는 것이다. 그 후, 가열시, 금속은 고체-상태 확산 공정을 통해 제올라이트의 양이온 교환 부위로 이동할 수 있다.
- [0102] 하기 용어는 본원의 목적 상 후술되는 개별 의미를 가질 것이다.
- [0103] 본원에서 사용되는 "선택적 접촉 환원(SCR)"이라는 용어는 질소 환원제(예: 암모니아, 우레아 등)를 사용하여 질소의 산화물(NO_x)을 이질소(N_2)로 환원시키는 접촉 과정을 지칭한다.
- [0104] 본원에서 사용되는 용어 "촉매" 또는 "촉매 조성물"은, 반응을 촉진시키는 물질을 지칭한다. 본원에서 사용되는 문구 "촉매 시스템"은 두 개 이상의 촉매의 조합물, 예를 들어 제 1 SCR 촉매와 제 2 SCR 촉매의 조합물을 의미한다. 촉매 시스템은 2 개의 SCR 촉매가 함께 혼합되는 워시코트의 형태일 수 있다. 촉매는, 촉매가 특정의 짙은 시간 동안 고온에 노출된 것을 의미하는 "데그린(degreen)"될 수 있다.
- [0105] 본원에서 사용되는 용어 "상류" 및 "하류"는, 엔진으로부터 배기관을 향한 엔진 배기 가스 스트림의 유동에 따른 상대적인 방향을 의미하는 것으로서, 이때 엔진은 상류 위치에 있고, 배기관 및 임의의 오염 저감 제품, 예컨대 필터 및 촉매는 엔진으로부터 하류에 있다.
- [0106] 본원에서 사용되는 용어 "탈황"은, 황 함유 종을 촉매, 예컨대 분자체로부터 제거하는 것을 의미하는, 설페이트화 공정의 반대(reverse) 공정을 폭넓게 지칭한다. 종종, 이러한 제거에는 높은 에너지가 필요하며 혹독한 열 조건에서 수행된다. 여기서 표면 황 종은 황(S^{2-}), 원소 황(S^0), 설피아이트(SO_3^{2-}) 및 설피아이트(SO_4^{2-})를 포함하고; 촉매로부터 제거된 황은 이산화황(SO_2), 삼산화황(SO_3) 또는 황산(H_2SO_4)의 형태로 있다.
- [0107] 본원에서 사용되는 용어 "스트림"은 널리, 고체 또는 액체 미립자 물질을 함유할 수 있는 유동 기체의 임의의 조합을 의미한다. 용어 "기상 스트림" 또는 "배기 가스 스트림"은 또한 액체 소적, 고체 미립자 등과 같은 동반된 비-기상 성분도 함유할 수 있는 희박(lean) 연소 엔진의 배기 가스와 같은 가스 성분의 스트림을 의미한다. 희박 연소 엔진의 배기 가스 스트림은 전형적으로 연소 생성물, 불완전 연소 생성물, 질소 산화물(NO_x), (매연)으로도 알려진 가연성 및/또는 탄소질 미립자 물질(PM), 및 미-반응 산소 및 질소를 추가로 포함한다.
- [0108] 본원에서 사용되는 용어 "기재"는 전형적으로 그 위에 접촉 조성물을 함유하는 다수의 입자를 함유하는 워시코트 형태의, 촉매 조성물이 위치되는 모노리트 물질을 지칭한다. 워시코트는, 액체 비히클 중에 특정 고체 함량(예를 들어, 10-60 중량%)의 입자를 함유하는 슬러리를 제조한 다음, 이를 기재 상에 코팅하고 건조시켜 워시코트 층을 제공함으로써 형성된다. 이 공정은 워시코트 공정(washcoat process)으로 불리며, 여기서 기재는 슬러리로 코팅되어 기재 상에 접촉 코팅을 형성한다.
- [0109] 본원에서 사용되는 용어 "워시코트"는, 처리되는 가스 스트림의 통과를 허용하기에 충분히 다공성인, 허니콤형 캐리어 부재와 같은 기재 물질에 적용되는 접촉 물질 또는 다른 물질의 얇은 접착성 코팅의 당업계의 통상적인 의미를 갖는다.
- [0110] 본원에서 사용되는 용어 "접촉 제품(catalytic article)"은, 원하는 반응을 촉진시키기 위해 사용되는 요소를 의미한다. 예를 들어, 접촉 제품은, 기재 상에 촉매 조성물을 함유하는 워시코트를 포함할 수 있다. 접촉 제품은 촉매가 짙은 시간 동안 고온에 노출된 것을 의미하는 "데그린"될 수 있다. 접촉 제품은 또한, 촉매가 "전체 유용 수명(full useful life)"을 나타내는 보다 긴 특정 시간 동안 고온에 노출된 것을 의미하는 "시효(aging)"될 수 있다.
- [0111] 용어 "약화(abate)"는, 양의 감소를 의미하고, "경감(abatement)"은 어떤 수단에 의해 야기된 양의 감소를 의미

한다.

[0112] 본원에서 사용되는 "합침된" 또는 "합침"은 지지체 물질의 다공성 구조로의 가용성 접촉 물질의 침투를 지칭한다.

[0113] SCR 촉매 조성물(접촉 제품)

[0114] a. 촉매 조성물

[0115] 촉매 조성물은 하나 이상의 금속을 함유하는 금속 이온-교환된 분자체를 포함한다. 금속 이온-교환된 분자체에 존재하는 금속의 농도는 다양할 수 있지만, 전형적으로, 금속 산화물로서 계산 시 이온-교환된 분자체의 중량에 대하여 약 0.1 중량% 내지 약 15 중량%일 것이다. 마찬가지로, 금속 이온-교환된 분자체에 존재하는 임의적인 임의의 추가 금속의 농도는 또한 다양할 수 있지만, 전형적으로 금속 산화물로서 계산 시 이온-교환된 분자체의 중량에 대하여 약 0.1 중량% 내지 약 15 중량%일 것이다. 일부 실시양태에서, 구리가 금속으로서 선택되고, 산화구리로서 계산 시 이온-교환된 분자체의 중량에 대하여 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%의 농도로 구리 이온-교환된 분자체에 존재한다. 일부 실시양태에서, 철이 금속으로서 선택되고, 산화철로서 계산 시 이온-교환된 분자체의 중량에 대하여 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%의 농도로 철 이온-교환된 분자체에 존재한다. 추가의 실시양태에서, 분자체는 카바자이트(CHA) 제올라이트 지지체이다.

[0116] 의도적으로 첨가된 금속을 갖지 않는 분자체와 비교하여 촉매 활성을 향상시키기 위해 금속을 의도적으로 분자체에 첨가한다. 이러한 금속은 종종 "촉진제 금속"으로 불리며, 이온 교환 공정 또는 초기 습윤 공정을 사용하여 분자체에 첨가된다. 따라서, 이러한 이온 교환된 분자체는 종종 '금속-촉진형' 분자체로 불린다. 하나 이상의 실시양태에서, 질소 산화물의 SCR을 촉진시키기 위해, 적절한 금속이 분자체 성분으로 교환된다.

[0117] 따라서, 하나 이상의 실시양태의 분자체는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIIB, IB 및 IIB 족의 전이 금속, IIIA 족 원소, IVA 족 원소, 란타나이드, 악티나이드 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속으로 연속적으로 이온 교환될 수 있다. 추가의 실시양태에서, 하나 이상의 실시양태의 분자체는 구리(Cu), 코발트(Co), 니켈(Ni), 란타늄(La), 망간(Mn), 철(Fe), 바나듐(V), 은(Ag), 및 세륨(Ce), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 아연(Zn), 주석(Sn), 철(Fe), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 하프늄(Hf), 이트륨(Y) 및 텅스텐(W)과 같은 하나 이상의 촉진제 금속으로 연속적으로 이온-교환될 수 있다. 특정 실시양태에서, 분자체 성분은 Cu 또는 Fe로 촉진된다.

[0118] 전술한 바와 같이, 산화물로서 계산 시, 금속 이온-교환된 분자체 성분의 촉진제 금속 함량은, 하나 이상의 실시양태에서, 무 휘발성 물질 기준으로 보고 시 적어도 약 0.1 중량%이다. 하나 이상의 실시양태에서, 촉진제 금속은, 이온-교환된 분자체의 총 중량을 기준으로 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량% 범위의 양으로 존재한다. 하나 이상의 특정 실시양태에서, 촉진제 금속은 Cu를 포함하고, CuO로서 계산 시 Cu 함량은 각각의 경우 하소된 이온-교환된 분자체 성분의 총 중량을 기준으로 산화물 기준으로 무 휘발성 물질 기준으로 보고 시 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0.5 및 0.1 중량%를 비롯한 약 10 중량% 이하 범위에 있다.

[0119] 하나 이상의 특정 실시양태에서, 촉진제 금속은 Fe를 포함하고, Fe₂O₃로서 계산 시 Fe 함량은 각각의 경우 하소된 이온-교환된 분자체 성분의 총 중량을 기준으로 산화물 기준으로 무 휘발성 물질 기준으로 보고 시 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0.5 및 0.1 중량%를 비롯한 약 10 중량% 이하 범위에 있다.

[0120] 임의적인 임의의 추가 금속은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIIB, IB 및 IIB 족의 전이 금속, IIIA 족 원소, IVA 족 원소, 란타나이드, 악티나이드 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0121] 전술한 바와 같이, 산화물로서 계산 시 금속 이온-교환 분자체 성분의 임의적인 임의의 추가 금속 함량은, 하나 이상의 실시양태에서, 무 휘발성 물질 기준으로 보고 시 적어도 약 0.1 중량%이다. 하나 이상의 실시양태에서, 임의적인 추가 금속은 이온-교환된 분자체의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 10 중량% 범위의 양으로 존재한다.

[0122] 본 발명의 분자체는, 촉매로서 사용되는 제올라이트 및 기타 골격 물질(예컨대, 동형으로(isomorphously) 치환된 물질)과 같은 지지체 물질을 지칭하며, 이는 미립자 형태일 수 있고, 하나 이상의 촉진제 금속과 조합될 수 있다. 분자체는 일반적으로 사면체 유형의 부위를 함유하고 실질적으로 균일한 공극 분포를 가지며 평균 공극 크기가 20Å 이하인, 광범위한 산소 이온의 3 차원 네트워크에 기초한 물질이다. 공극 크기는 고리 크기로 정의된다. 제올라이트는 규소 및 알루미늄 원자를 포함하며 알루미노실리케이트 및 알루미노포스페이트와 같은 물질

을 포함하는 분자체의 특정 예를 지칭한다. 하나 이상의 실시양태에 따르면, 분자체를 그의 구조 유형에 의해 정의함으로써, 제올라이트 물질과 동일한 구조 유형을 갖는 SAPO, ALPO 및 MeAPO 물질과 같은 구조 유형 및 임의의 모든 이소형 골격 물질을 포함하는 것으로 의도된다.

[0123] 보다 특정한 양태에서, 알루미노실리케이트 제올라이트 구조 유형에 대한 언급은, 상기 물질을 골격에서 치환된 인 또는 다른 금속을 포함하지 않는 분자체로 제한한다. 그러나, 명백한 바와 같이, 본원에서 사용되는 "알루미노실리케이트 제올라이트"는, 제올라이트 골격 내에 알루미늄 및 포스페이트 원자를 포함하는 SAPO, ALPO 및 MeAPO 물질과 같은 알루미노포스페이트 물질을 배제한다.

[0124] 알루미노실리케이트는 일반적으로 코너-공유 TO_4 사면체로 구성된 개방 3 차원 골격 구조를 포함하며, 여기서 T는 Al 또는 Si이다. 하나 이상의 실시양태에서, 소공 분자체는 $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$ 사면체를 포함하고, 공통 산소 원자에 의해 연결되어 3 차원 네트워크를 형성한다. 하나 이상의 실시양태의 소공 분자체는 $(\text{SiO}_4)/\text{AlO}_4$ 사면체의 경질 네트워크에 의해 형성된 기공(void)의 기하학적 구조에 따라 주로 구별된다. 기공으로의 입구는, 입구 개구를 형성하는 원자에 대하여 6, 8, 10 또는 12 개의 고리 원자로 형성된다. 하나 이상의 실시양태에서, 분자체는 6 및 8 개를 비롯한 8 개 이하의 고리 크기를 포함한다.

[0125] 하나 이상의 실시양태에 따르면, 분자체는 구조가 확인되는 골격 토플로지에 기초할 수 있다. 전형적으로, ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ASV, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BCT, BEA, BEC, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, SCO, CFI, SGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EON, EPI, ERI, ESV, ETR, EUO, FAU, FER, FRA, GIS, GIU, GME, GON, GOO, HEU, IFR, IHW, ISV, ITE, ITH, ITW, IWR, IWW, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LIT, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAR, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MOZ, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAB, NAT, NES, NON, NPO, NSI, OBW, OFF, OSI, OSO, OWE, PAR, PAU, PHI, PON, RHO, RON, RRO, RSN, RTE, RTH, RUT, RWR, RWY, SAO, SAS, SAT, SAV, SBE, SBS, SBT, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN, SFO, SGT, SOD, SOS, SSY, STF, STI, STT, TER, TON, TSC, UEI, UFI, UOZ, USI, UTL, VET, VFI, VNI, VSV, WIE, WEN, YUG, ZON, 또는 이들의 조합의 구조 유형과 같은 임의의 구조 유형의 제올라이트를 사용할 수 있다.

[0126] 하나 이상의 실시양태에서, 분자체는 8-환 소공 알루미노실리케이트 제올라이트를 포함한다. 본원에서 사용되는 "소공"은 약 5 Å보다 작은, 예를 들어 약 3.8 Å의 공극 개구를 가리킨다. 문구 "8-환" 제올라이트는 8-환 공극 개구를 갖는 제올라이트를 의미한다. 일부 8-환 제올라이트는, 이중 6-환 2 차 빌딩(building) 유닛을 가지며, 여기에는 4 개의 고리로 이중 6-환 빌딩 유닛을 연결함으로써 케이지형 구조가 형성된다. 제올라이트는 2 차 빌딩 유닛(SBU)과 복합 빌딩 유닛(CBU)으로 구성되며 많은 다른 골격 구조로 나타난다. 2 차 빌딩 유닛은 16 개 이하의 사면체 원자를 함유하며 비-키랄이다. 복합 빌딩 유닛은 아키랄(achiral)일 필요는 없으며 반드시 전체 골격을 제조하는데 사용될 수는 없다. 예를 들어, 제올라이트 기는 골격 구조에 단일 4-환(s4r) 복합 빌딩 유닛을 가진다. 4-환에서, "4"는 사면체 규모 및 알루미늄 원자의 위치를 나타내고, 산소 원자는 사면체 원자 사이에 위치한다. 다른 복합 빌딩 유닛은 예를 들어, 단일 6-환(s6r) 유닛, 더블 4-환(d4r) 유닛 및 이중 6-환(d6r) 유닛을 포함한다. d4r 유닛은 두 개의 s4r 유닛을 결합하여 생성된다. d6r 유닛은 두 개의 s6r 유닛을 결합하여 생성된다. d6r 유닛에는 12 개의 사면체 원자가 있다. d6r 2 차 빌딩 유닛을 갖는 제올라이트 구조 유형은 AEI, AFT, AFX, CHA, EAB, EMT, ERI, FAU, GME, JSR, KFI, LEV, LTL, LTN, MOZ, MSO, MWW, OFF, SAS, SAT, SAV, SBS, SBT, SFW, SSF, SZR, TSC, 및 WEN을 포함한다.

[0127] 하나 이상의 실시양태에서, 분자체는 공극 구조 및 8 개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 소공 8-환 분자체이다. 다른 실시양태에서, 소공 분자체는 d6r 유닛을 포함한다. 따라서, 하나 이상의 실시양태에서, 소공 분자체는 AEI, AFT, AFX, CHA, EAB, ERI, KFI, LEV, LTN, MSO, SAS, SAT, SAV, SFW, TSC, 및 이들의 조합을 포함한다. 다른 특정 실시양태에서, 분자체는 CHA, AEI, AFX, ERI, KFI, LEV 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 구조 유형을 갖는다. 또 다른 특정 실시양태에서, 소공 분자체는 CHA, AEI 및 AFX로부터 선택된 구조 유형을 갖는다. 하나 이상의 매우 특정한 실시양태에서, 소공 분자체 성분은 CHA 구조 유형을 갖는다.

[0128] 하나 이상의 실시양태에서, 분자체는 카바자이트(CHА) 결정 구조 제올라이트를 포함하고, 알루미노실리케이트 제올라이트, 보로실리케이트, 갈로실리케이트, SAPO 및 ALPO, MeAPSO 및 MeAPO로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, CHA 결정 구조는 알루미노실리케이트 제올라이트이다. 합성 제올라이트뿐만 아니라 천연 제올라이트도 사용될 수 있지만, 합성 제올라이트는 보다 균일한 실리카-알루미나 비(SAR), 결정자(crystallite) 크기 및 결정

자 형태를 가지며 더 적거나 덜 농축 된 불순물(예: 알칼리 및 알칼리 토금속)을 갖는다. 예를 들어, 일부 실시 양태에서, 제올라이트성 카바자이트는 근사 화학식: $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Mg})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (예를 들어, 수화된 칼슘 알루미늄 실리케이트)를 갖는 제올라이트 기의 천연 텍토실리케이트 미네랄을 포함한다. 제올라이트성 카바자이트의 3 가지 합성 형태는 본원에 참고로 인용된 문헌["Zeolite Molecular Sieves," by D. W. Breck, published in 1973 by John Wiley & Sons]에 기재되어 있다. 브렉에 의해 보고된 상기 3 가지 합성 형태는 제올라이트 K-G(문헌[J. Chem. Soc., p. 2822 (1956), Barrer et al]에 기재됨), 제올라이트 D(문헌[British Patent No. 868,846 (1961)]에 기재됨), 및 제올라이트 R(미국 특허 제 3,030,181 호에 기재됨)이고, 전술된 문헌들은 본원에 참고로 인용된다. 제올라이트성 카바자이트의 또 다른 합성 형태인 SSZ-13의 합성은 미국 특허 제 4,544,538 호에 기재되어 있고, 이는 본원에 참고로 인용된다. 카바자이트 결정 구조를 갖는 분자체인 실리코알루미노포스 페이트 34(SAPO-34)의 합성 형태의 합성은 미국 특허 제 4,440,871 호 및 제 7,264,789 호에 개시되어 있고, 이들은 본원에 참고로 인용된다. 카바자이트 구조를 갖는 또 다른 합성 분자체인 SAPO-44의 제조 방법은 미국 특허 제 6,162,415 호에 기재되어 있고, 이는 본원에 참고로 인용된다.

[0129] 본 발명에 유용한 CHA 구조를 갖는 특정 제올라이트는, SSZ-13, SSZ-62, 천연 카바자이트, 제올라이트 K-G, 린데 D, 린데 R, LZ-218, LZ-235, LZ-236, ZK-14, SAPO-34, SAPO-44, SAPO-47, CuSAPO-34, CuSAPO-44, CuSAPO-47 및 ZYT-6을 포함하지만, 이로 한정되지는 않는다.

[0130] 분자체는 전형적으로 고 결정질 물질의 형태로 존재하며, 상기 물질은 적어도 약 75 %의 결정질, 적어도 약 80 %의 결정질, 적어도 약 85 %의 결정질, 적어도 약 90 %의 결정질, 적어도 약 95 %의 결정질, 적어도 약 98 %의 결정질, 적어도 약 99 %의 결정체 또는 적어도 약 99.5 %의 결정질이다.

[0131] 제올라이트의 입자 크기는 다양할 수 있다. 일반적으로 CHA 제올라이트의 입자 크기는 약 10 내지 약 40 미크론, 바람직하게는 약 10 내지 약 30 미크론, 보다 바람직하게는 10 미크론 내지 약 20 미크론의 D90 입자 크기를 특징으로 할 수 있다. D90은 입자의 90 %가 더 미세한 입자 크기를 갖는 입자 크기로 정의된다.

[0132] 분자체는 전형적으로 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과, 종종 약 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 BET 표면적을 나타낸다. "BET 표면적"은 N_2 흡착에 의한 표면적을 측정하기 위한 브루나우어, 엠텍, 텔러(Brunauer, Emmett, Teller) 방법을 지칭하는 통상의 의미를 갖는다. 하나 이상의 실시양태에서, 표면적은 적어도 약 $200 \text{ m}^2/\text{g}$, 또는 적어도 약 $400 \text{ m}^2/\text{g}$, 또는 적어도 약 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다.

[0133] 제올라이트는, 제올라이트의 유형 및 제올라이트 격자에 포함된 양이온의 유형 및 양에 따라 직경이 약 3 내지 10 Å인 다소 균일한 공극 크기를 갖는 결정질 물질이다.

[0134] 알루미노실리케이트 분자체의 실리카 대 알루미나의 비는 얇은 범위에 걸쳐 변할 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 분자체는 5 내지 250; 5 내지 200; 5 내지 100; 및 5 내지 50을 비롯한 2 내지 300 범위의 실리카 대 알루미나의 몰비(SAR)를 갖는다. 하나 이상의 특정 실시양태에서, 분자체는 10 내지 200, 10 내지 100, 10 내지 75, 10 내지 60 및 10 내지 50; 15 내지 100, 15 내지 75, 15 내지 60 및 15 내지 50; 20 내지 100, 20 내지 75, 20 내지 60 및 20 내지 50 범위의 실리카 대 알루미나의 몰비(SAR)를 갖는다.

[0135] 하나 이상의 특정 실시양태에서, 소공 분자체는 CHA 구조 유형을 가지며 5 내지 250, 5 내지 200, 5 내지 100 및 5 내지 50; 10 내지 200, 10 내지 100, 10 내지 75, 10 내지 60 및 10 내지 50; 15 내지 100, 15 내지 75, 15 내지 60 및 15 내지 50; 20 내지 100, 20 내지 75, 20 내지 60 및 20 내지 50을 비롯하여 2 내지 300의 범위의 실리카 대 알루미나 비를 갖는다. 특정 실시양태에서, 소공 분자체는 SSZ-13을 포함한다. 매우 특정한 실시 태양에서, SSZ-13은 5 내지 250, 5 내지 200, 5 내지 100 및 5 내지 50; 10 내지 200, 10 내지 100, 10 내지 75, 10 내지 60 및 10 내지 50; 15 내지 100, 15 내지 75, 15 내지 60 및 15 내지 50; 20 내지 100, 20 내지 75, 20 내지 60 및 20 내지 50을 비롯한 2 내지 300의 실리카 대 알루미나 비를 갖는다.

[0136] 제올라이트 및 관련 마이크로다공성 및 메조다공성 물질의 합성은 제올라이트성 물질의 구조 유형에 따라 다르지만 전형적으로 몇몇 성분(예: 실리카, 알루미나, 인, 알칼리, 유기 주형 등)의 조합을 포함하여 합성 겔을 형성하고, 이어서 이를 열수적으로(hydrothermally) 결정화하여 최종 생성물을 형성한다. 구조 유도제(directing agent)(SDA)는 유기물, 즉 테트라에틸암모늄 하이드록사이드(TEAOH), 또는 무기 양이온, 즉 Na^+ 또는 K^+ 의 형태일 수 있다. 결정화 동안, 사면체 유닛은 SDA 주변을 조직화하여 원하는 골격을 형성하고, SDA는 종종 제올라이트 결정의 공극 구조 내에 매립된다. 하나 이상의 실시양태에서, 분자체 물질의 결정화는 구조 유도제/주형, 결

정 핵 또는 원소의 첨가에 의해 수득될 수 있다. 일부 경우, 결정화는 100°C 미만의 온도에서 수행될 수 있다. CHA 구조를 갖는 분자체는 당업계에 공지된 다양한 기술[예를 들어, 보이텔(Beutel) 등의 미국 특허 제 8,293,198 호; 트루칸(Trukhan) 등의 미국 특허 제 8,715,618 호; 불(Bull) 등의 미국 특허 제 9,162,218 호; 불 등의 미국 특허 제 8,883,119 호; 존스(Zones) 등의 미국 특허 제 4,544,538 호; 및 존스(Zones) 등의 미국 특허 제 6,709,644 호에 기재되어 있으며, 이들은 본원에 참고로 인용됨]에 따라 제조될 수 있다.

[0137] 임의적으로, 수득된 알칼리 금속 제올라이트는 NH₄-교환되어 NH₄-카바자이트를 형성한다. NH₄-이온 교환은 당분야에 공지된 다양한 기술(예를 들어 문헌[Bleken, F.; Bjorgen, M.; Palumbo, L.; Bordiga, S.; Svelle, S.; Lillerud, K.-P.; and Olsbye, U. Topics in Catalysis 52, (2009), 218-228])에 따라 수행될 수 있다.

[0138] 알루미노실리케이트는 일반적으로 성질상 음이온성의 개방된 3 차원 골격 구조를 포함한다. 양이온은 음이온성 골격의 전하와 균형을 이루며 골격 산소와 느슨하게 결합하면서, 나머지 공극 부피는 물 분자로 채워진다. 비-골격 양이온은 일반적으로 교환가능하고, 물 분자는 제거가능하다. 예를 들어, 음이온성 골격의 일부로서 존재하는 알루미늄 원자는 금속 양이온과 같은 양이온에 의해 보상되는 과잉의 음 전하를 끌어 당긴다. 전형적으로 제올라이트의 금속 함량 또는 교환 정도는 제올라이트에 존재하는 금속 종의 양에 의해 결정된다. 교환 공간("교환가능한 위치 또는 부위"라고도 함)의 위치를 정의하는, 소위 α -, β - 및 γ -위치로 기술된 제올라이트에는 보통 3 개의 상이한 중심이 있다. 이러한 부위는 종종 촉진제 금속에 의해 부분적으로 점유되며 NH₃-SCR 반응에 참여한다. 이산화황 또는 삼산화황과 같은 황 종이 존재할 때, 이를 교환가능한 부위 내의 촉진제 금속은 이들 황 종과 결합하여 금속 설파이트 및 금속 설페이트를 생성한다. 예를 들어, 황 종은 구리 이온-교환된 CHA 제올라이트에 흡착되어 흡착된 구리 설파이트(CuSO₄)와 알루미늄 설파이트(Al₂(SO₄)₃)를 형성할 수 있다. 이러한 흡착제는 촉매 표면에 대해 높은 친화성을 가지며 NO_x 전환을 촉진시키는 교환가능한 부위("반응 부위")를 차단한다. 또한, SO₂ 및 SO₃와 같은 SO_x 종은 NO_x와 비교하여 구리와 같은 촉진제 금속에 대해 더 높은 친화성을 나타내므로 반응 부위에 대해 NO_x와 성공적으로 경쟁할 수 있다. 구리 설파이트에 의한 이를 반응성 부위의 차단은 촉매의 접촉 활성의 일반적인 감소를 초래한다. 반응 부위로부터 설파이트 종의 제거는 종종 수소 또는 탄화수소의 존재하에 고온에서 수행되고, 이어서 공기 중에서 산화된다. 종종 그러한 탈황 조건은 높은 연료 패널티(penalty)를 수반한다.

[0139] 본 발명에서, 저온(예를 들어, 350°C 미만)에서 암모니아계 환원제에 상술된 황 피독 촉매를 노출시키면 구리 설파이트 구리 설파이트 암모늄 종으로 전환시킨다. 온도가 상승하면 암모늄 설파이트는 촉매 표면에서 탈착하여 대기로 방출되어 NH₃ 및 SO₂를 형성하여 반응 부위의 금속을 유리시켜 NO_x 전환 활성을 회복시킨다. 일부 실시양태에서, 그러므로 암모늄 설파이트는 구리 설파이트보다 실질적으로 낮은 온도에서 분해되어 종종 탈황 공정과 관련된 연료 패널티를 저하시킨다.

b. 기재

[0141] 하나 이상의 실시양태에 따르면, 촉매 조성물(즉, SCR 촉매 조성물)용 기재는 자동차 촉매의 제조에 전형적으로 사용되는 임의의 물질로 제조될 수 있으며, 전형적으로 금속 또는 세라믹 허니콤 구조를 포함할 것이다. 기재는 전형적으로, 촉매 제품(즉, SCR 촉매) 워시코트 조성물이 적용되고 부착되는 다수의 벽면을 제공하여 촉매 조성물에 대한 캐리어로서 작용한다.

[0142] 예시적인 금속 기재는 내열성 금속, 및 티타늄 및 스테인레스 스틸과 같은 금속 합금뿐만 아니라 철이 실질적 또는 주요 성분인 다른 합금을 포함한다. 이러한 합금은 니켈, 크롬 및/또는 알루미늄 중 하나 이상을 함유할 수 있으며, 이를 금속의 총량은 유리하게는 적어도 합금의 15 중량% 이상, 예를 들어, 10-25 중량% 크롬, 3-8 중량% 알루미늄 및 20 중량% 이하의 니켈을 포함한다. 합금은 또한 망간, 구리, 바나듐, 티타늄 등과 같은 하나 이상의 다른 금속의 소량 또는 미량을 함유할 수 있다. 표면 또는 금속 담체는 예컨대 1000°C 이상의 고온에서 산화되어 기재의 표면 상에 산화물 층을 형성하여 합금의 내부식성을 향상시키고 금속 표면에 대한 워시코트 층의 접착을 용이하게 할 수 있다.

[0143] 기재 제조에 사용되는 세라믹 물질은 코디에라이트, 멜라이트, 코디에라이트- α 알루미나, 규소 카바이드, 규소 나이트라이드, 알루미늄 티타네이트, 지르콘 멜라이트, 스포듀멘, 알루미나-실리카 마그네시아, 지르콘 실리케이트, 실리마나이트, 마그네슘 실리케이트, 지르콘, 페탈라이트, α 알루미나, 알루미노실리케이트 등의 임의의 적합한 내화성 재료를 포함할 수 있다.

[0144] 통로가 유체 유동에 개방되도록 기재의 입구에서 출구면으로 연장되는 다수의 미세하고 평행한 복수의 가스 유

동 통로를 갖는 모놀리트형 유동-관통 기재와 같은 임의의 적합한 기재가 사용될 수 있다. 입구로부터 출구까지 본질적으로 직선 경로인 상기 통로는 접촉 물질이 워시코트로서 코팅되어 상기 통로를 통해 유동하는 가스가 접촉 물질과 접촉하는 벽에 의해 한정된다. 모놀리트형 기재의 유동 통로는 사다리꼴, 직사각형, 정사각형, 사인파형, 육각형, 타원형, 원형 등과 같은 임의의 적합한 단면 형상일 수 있는 얇은 벽 채널이다. 이러한 구조는 단면 1 평방 인치 당 약 60 내지 약 1200 (cpsi) 이상, 보다 통상적으로는 약 300 내지 600 cpsi의 가스 입구 개구(즉, "셀")를 함유할 수 있다. 유동-관통 기재의 벽 두께는 변할 수 있으며, 전형적인 범위는 0.002 내지 0.1 인치이다. 대표적인 상업적으로 입수 가능한 유동-관통 기재는 400 cpsi 및 6 mil의 벽 두께, 또는 600 cpsi 및 4 mil의 벽 두께를 갖는 코디에라이트 기재이다. 그러나, 본 발명은 특정 기재 유형, 물질 또는 기하 구조 (geometry)에 한정되지 않는다는 것을 이해할 것이다.

[0145] 다른 실시양태에서, 기재는 벽-유동 기재일 수 있으며, 이때 각각의 통로는 비-다공성 플러그로 기재 본체의 일 단부에서 차단되고, 이때 다른 통로는 대향하는 단부면에서 차단된다. 이는 벽-유동 기재의 다공성 벽을 통한 가스 유동이 출구에 도달할 것을 요구한다. 그러한 모놀리트형 기재는 약 700 cpsi 이상까지, 예컨대 약 100 또는 400 cpsi, 보다 전형적으로는 약 200 내지 약 300 cpsi를 함유할 수 있다. 셀의 단면 형상은 전술한 바와 같이 다양할 수 있다. 벽-유동 기재는 전형적으로 0.002 내지 0.1 인치의 벽 두께를 갖는다. 대표적인 상업적으로 입수 가능한 벽-유동 기재는 다공성 코디에라이트로 구성되고, 이의 예는 200 cpsi 및 10 mil 벽 두께 또는 300 cpsi 및 8 mil 벽 두께를 가지며 벽 공극률이 45-65 %이다. 알루미늄-티타네이트, 규소 카바이드 및 규소 나이트라이드와 같은 다른 세라믹 물질도 벽-유동 필터 기재로서 사용된다. 그러나, 본 발명은 특정 기재 유형, 재료 또는 기하 구조에 한정되지 않는다는 것을 이해할 것이다. 기재가 벽-유동 기재인 경우, 촉매 제품(즉, SCR 촉매) 조성물은 벽의 표면 상에 배치되는 것 이외에 다공성 벽의 공극 구조로 침투 할 수 있다(즉, 공극 개구를 부분적으로 또는 완전히 폐쇄시킨다). 또한, 도 1 및 도 2는 본원에 기재된 워시코트 조성물로 코팅된 유동-관통 기재의 형태의 예시적인 기재 (2)를 도시한다. 도 1을 참고하면, 예시적인 기재 (2)는 원통형이고 원통형 외면 (4), 상류 단부면 (6) 및 단부면 (6)과 동일한 대응 하류 단부면 (8)을 갖는다. 기재 (2)는 다수의 미세하고 평행한 가스 유동 통로 (10)가 내부에 형성되어 있다. 도 2에 도시된 바와 같이, 도 2에 도시된 바와 같이, 유동 통로 (10)는, 벽 (12)에 의해 형성되고 상류 단부면 (6)에서 하류 단부면 (8)으로 캐리어 (2)를 통해 연장되며, 통로 (10)는 유체, 예를 들어 가스 스트림이 캐리어 (2)를 통해 가스 유동 통로 (10)을 거쳐서 종방향으로 유동할 수 있도록 방해받지 않는다(unobstructed). 도 2에서 보다 쉽게 알 수 있는 바와 같이, 벽 (12)은 가스 유동 통로 (10)가 실질적으로 규칙적인 다각형 형상을 갖도록 치수가 정해지고 구성된다. 도시된 바와 같이, 워시코트 조성물은 필요에 따라 다수의 별개의 층으로 적용될 수 있다. 도시된 실시양태에서, 워시코트는 캐리어 부재의 벽 (12)에 접착된 별개의 하부 워시코트 층 (14) 및 하부 워시코트 층 (14) 위에 코팅된 제 2 별도의 상부 워시코트 층 (16)으로 구성된다. 본 발명은 하나 이상(예를 들어, 2, 3 또는 4 개)의 워시코트 층으로 수행될 수 있으며 예시된 2-층 실시양태로 제한되지 않는다.

[0146] 대안적으로, 도 1 및 3은 본원에 기술된 워시코트 조성물로 코팅된 벽 유동 필터 기재의 형태의 예시적인 기재 (2)를 도시한다. 도 3에 도시된 바와 같이, 예시적 기재 (2)는 다수의 통로 (52)를 갖는다. 그 통로는 필터 기재의 내부 벽 (53)에 의해 관형으로 둘러싸여 있다. 기재는 유입 단부 (54) 및 유출 단부 (56)를 갖는다. 대안적 통로는 입구 단부에서 입구 플러그 (58)로 출구 단부에서 출구 플러그 (60)로 막혀져서 유입 통로 (54) 및 유입 단부 (56)에서 대향하는 채커보드(checkerboard) 패턴을 형성한다. 가스 스트림 (62)은 플러그가 없는 채널 입구 (64)를 통해 들어가고, 출구 플러그 (60)에 의해 멈추어지고, (다공성인) 채널 벽 (53)을 통해 출구 층 (66)으로 확산된다. 가스는 입구 플러그 (58)로 인해 벽의 입구 층으로 되돌아 갈 수 없다. 본 발명에서 사용된 다공성 벽 유동 필터는 상기 요소의 벽이 하나 이상의 접촉 물질을 그 위에 갖거나 내부에 함유하고 있다는 점에서 촉매반응 된다. 접촉 물질은 요소 벽의 입구 층에만 존재할 수 있거나, 출구 층에만 존재할 수 있거나, 입구 층 및 출구 층 모두에 존재할 수 있거나, 또는 벽 자체가 접촉 물질의 전부 또는 일부로 채워질 수 있다. 본 발명은 벽 내부 또는 요소의 입구 및/또는 출구 벽 상에 있는 접촉 물질의 하나 이상의 층의 사용을 포함한다.

[0147] 워시코트 또는 접촉 금속 성분 또는 조성물의 다른 성분의 양을 기술할 때, 촉매 기재의 단위 부피 당 촉매 성분의 단위 중량을 사용하는 것이 편리하다. 따라서, 단위 즉 입방 인치 당 그램("g/in³") 및 입방 피트 당 그램 ("g/ft³")은, 본원에서 기재의 기공 공간의 부피를 비롯하여 기재 부피 당 성분의 중량을 의미하는 것으로 사용된다. g/L과 같은 다른 부피 당 중량 단위도 때때로 사용된다. 모놀리트형 유동-관통 기재와 같은 촉매 기재 상의 접촉 제품(즉, 제올라이트 지지 물질 상의 이온-교환된 금속 모두)의 총 로딩은 전형적으로 약 0.1 내지 약

6 g/in³, 더욱 전형적으로는 약 1 내지 약 5g/in³이다. 단위 부피 당 이들 중량은 전형적으로 처리 전후의 촉매 기재를 측정함으로써 계산되고, 처리 공정이 고온에서 촉매를 건조 및 하소하는 것을 포함하기 때문에 이들 중량은 워시코트의 물의 본질적으로 전부가 제거되므로 본질적으로 무-용매 촉매 코팅을 나타낸다.

[0148] c. 제조 방법

금속 이온-교환된 분자체의 제조는, 전형적으로 금속 전구체 용액과 함께 미립자 형태의 분자체의 이온-교환 방법을 포함한다. 다수의 금속 선구 물질은 동시에 또는 개별적으로 이온-교환될 수 있으며, 동일한 외부 용액 또는 별도의 외부 용액을 사용할 수 있으며, 동일한 지지체 입자 상에서 이온-교환된다.

[0150] 예를 들어, 특정 실시양태에서, 금속 이온-교환된 분자체는 불 등의 미국 특허 제 9,138,732 호 및 트루칸 등의 미국 특허 제 8,715,618 호에 기재된 이온-교환 기술을 사용하여 사전에 제조되었다(이들의 전체 내용은 본원에 참고로 인용된다). 이러한 이온 교환 공정은 구리 이온-교환된 CHA 제올라이트 촉매의 제조를 기술한다. 이들 입자는 하나 이상의 부가적인 금속 전구체와 함께 추가로 임의로 이온-교환될 수 있다.

[0151] 금속 이온-교환된 분자체를 제조하는데 사용되는 금속 전구체의 농도는 금속 이온-교환된 분자체의 중량에 대해 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량% 범위일 수 있다.

[0152] 지지체 입자는 일반적으로 실질적으로 모든 용액을 흡수하여 습윤 고체를 형성하기에 충분히 건조하다. 지지체 입자를 금속 전구체의 용액으로 처리한 후, 입자를 승온(예를 들어, 100 내지 150°C)에서 일정 시간(예를 들어, 1 내지 3 시간 동안) 동안 가열하고, 이어서 소성하여 금속 성분을 보다 접촉 활성 산화물 형태로 전환시킨다. 예시적인 하소 공정은 공기 중에서 약 500 내지 800°C의 온도에서 약 1-3 시간 동안 열처리하는 것을 포함한다. 상기 공정은 이온-교환되는 금속 전구체의 원하는 수준에 도달하기 위해 필요에 따라 반복될 수 있다. 생성된 물질은 건조 분말 또는 슬러리 형태로 저장될 수 있다.

[0153] d. 기재 코팅 공정

[0154] 이온-교환된 금속 성분들의 조합물을 함유하는 담체 입자 형태의 상기 촉매 조성물은 허니콤형 기재와 같은 촉매 기재를 코팅하기 위해 물과 혼합되어 슬러리를 형성한다.

[0155] 전술한 바와 같이, 금속 이온-교환된 분자체를 함유하는 촉매 입자 이외에, 슬러리는 임의로 하나 이상의 추가 금속 전구체를 함유할 수 있다. 사용된 금속 전구체는 당업계에 공지된 금속염이다.

[0156] 촉매 입자 이외에 슬러리는 결합제, 예컨대 알루미나, 실리카 및/또는 티타니아, 수용성 또는 수분산성 안정제(예: 바륨 아세테이트), 촉진제(예: 질산 란탄), 회합(associative) 중점제 및/또는 계면활성제(음이온성, 양이온성, 비이온성 또는 양쪽성 계면활성제 포함)를 임의로 함유할 수 있다.

[0157] 존재하는 경우, 결합제는 전형적으로 약 0.05 g/in³ 내지 약 1 g/in³의 양으로 사용된다. 알루미나가 결합제로서 사용되는 경우, 이는 예를 들어 보에마이트, 감마-알루미나, 엘타/세타 알루미나, 실리카-알루미나, 지르코니아-알루미나 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0158] 슬러리는 밀링되어 입자의 혼합 및 균일한 물질의 형성을 향상시킬 수 있다. 밀링은 볼 밀, 연속 밀 또는 다른 유사한 장비에서 달성될 수 있고, 슬러리의 고체 함량은 예를 들어 약 10 내지 60 중량%, 보다 특히 약 30-40 중량%일 수 있다. 일 실시양태에서, 분쇄 후 슬러리는 약 10 내지 약 40 미크론, 바람직하게는 10 내지 약 30 미크론, 보다 바람직하게는 약 10 내지 약 15 미크론의 D90 입자 크기를 특징으로 한다. D90은 입자의 90 %가 보다 미세한 입자 크기를 갖는 입자 크기로 정의된다.

[0159] 그 후 슬러리는 당해 분야에 공지된 워시코트 기술을 사용하여 촉매 기재 상에 코팅된다. 일 실시양태에서, 촉매 기재는 슬러리에 1 회 이상 침지되거나 다르게는 슬러리로 코팅된다. 그 후, 코팅된 기재를 고온(예를 들어, 100 내지 150°C)에서 일정 시간(예를 들어, 약 10 분 내지 약 3 시간) 동안 건조시킨 다음, 예를 들어 400 내지 600°C에서 전형적으로는 약 10 분 내지 약 3 시간 동안 가열하여 소성시킨다. 건조 및 하소 후에, 최종 워시코트 코팅 층은 본질적으로 무-용매인 것으로 간주될 수 있다.

[0160] 소성 후에, 촉매 로딩은 기재의 코팅된 중량 및 코팅되지 않은 중량의 차이를 계산함으로써 결정될 수 있다. 당업자에게 명백한 바와 같이, 촉매 로딩은 슬러리 레올로지(rheology)를 변화시킴으로써 변경될 수 있다. 또한, 워시코트를 생성시키는 코팅/건조/소성 공정은 요구되는 로딩 수준 또는 두께로 코팅을 형성하기 위해 필요에 따라 반복 될 수 있으며, 이는 하나 초과의 워시코트 층이 적용될 수 있음을 의미한다.

- [0161] 촉매 조성물은 단일 층 또는 다층으로 적용될 수 있다. 일 실시양태에서, 촉매는 단일 층(예를 들어, 도 2의 층 (14)에만)에 적용된다. 또 다른 실시양태에서, 촉매 조성물은 다층(예를 들어, 도 2의 층 (14) 및 (16))에 적용된다. 층 (14) 및 층 (16)은 조성이 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0162] 탈황 방법
- [0163] 일반적으로, SOx는 NOx에 부가하여 배기 가스 스트림에 항상 존재한다. SOx의 양은 NOx보다 훨씬 적지만(예를 들어, SOx:NOx = 1:1000), NOx에 비해 촉매 표면 상에 존재하는 반응 부위에 대한 SOx의 증가된 친화도로 인해 결국 SCR 촉매를 중독시킬 것이다. 일단 SOx가 SCR 촉매의 반응 부위에 흡착되면, 이는 질소산염 종을 형성하고 촉매 표면과 강하게 결합하여 NOx 전환을 촉진시키는 반응성 부위를 차단한다. 촉매 표면으로부터 황을 제거하고 반응 부위를 해방시켜 접촉 NOx 전환 활성을 회복시키기 위한 탈황 방법이 필요하다.
- [0164] 따라서, 본 발명은 저온에서 암모니아계 환원제의 존재하에 부분적으로 진행하여 황 피독된 SCR 촉매로부터 황을 탈착시켜 그 접촉 NOx 전환 활성을 회복시키는 탈황 방법을 제공한다. 일부 실시양태에서, 일정량의 황을 갖는 금속-촉진형 분자체 촉매를 탈황시키는 방법은, 금속 질소산염을 암모늄 질소산염으로 전환시키기에 충분한 제 1 처리 시간 동안 제 1 처리 온도에서 환원제를 포함하는 가스 스트림으로 금속-촉진형 분자체 촉매를 처리하고, 이어서 금속-촉진형 분자체 촉매의 표면으로부터 황을 탈착시키기에 충분한 제 2의 더 높은 처리 온도에서 제 2 처리 시간 동안 상기 촉매를 가열하는 것을 포함한다. 황 제거를 위한 이 방법은 금속-촉진형 분자체 촉매의 NOx 전환 활성을 증가시키는데, 여기서 처리 온도는 제 1 처리 시간의 적어도 일부 동안 약 350°C 미만이며, 이때 상기 처리 단계 동안 기상 환원제 대 NOx의 몰비는 적어도 약 1.05:1이다.
- [0165] 일부 실시양태에서, 환원제는 암모니아, 또는 이의 임의의 전구체, 예컨대 하이드라진, 우레아($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), 암모늄 카보네이트, 암모늄 카바메이트, 암모늄 하이드로젠 카보네이트 또는 암모늄 포르메이트를 포함한다. 일반적으로, 탈황 공정에 사용되는 환원제는 암모늄 질소산염 종을 형성함으로써 촉매 상의 반응 부위로부터 황의 탈착을 광범위하게 촉진시킨다. 암모늄 질소산염 종은 600°C 미만의 온도에서 촉매의 표면으로부터 해리되어 촉매의 반응 부위를 해방시킬 수 있다. 그에 따라 NOx 전환 활성이 회복된다.
- [0166] 사용되는 환원제의 양은 배기 가스 스트림에 존재하는 NOx의 양에 비해 과량이다. 하나 이상의 실시양태에서, 사용되는 과량의 환원제는, 약 1.05:1 내지 약 10:1, 바람직하게는 약 1.1:1 초과, 또는 약 1.5:1 초과, 또는 약 2:1 초과, 또는 약 2.5:1 초과, 또는 약 3:1 초과의 환원제 대 NOx의 몰비(또한 정규화된 화학양론적 비 또는 NSR 비라고도 함)를 제공하는 양이다. 특정 실시양태에서, 탈황 처리 동안 NSR 비는 약 4:1보다 크다.
- [0167] 일부 실시양태에서, 제 1 처리 시간 기간의 일부는 제 1 온도에서 약 1 초 내지 약 20 분, 바람직하게는 약 15 초 내지 약 20 분, 가장 바람직하게는 약 45 초 내지 약 20 분(예를 들어, 적어도 1 초, 적어도 15 초 또는 적어도 45 초 이상)의 범위이다. 일부 실시양태에서, 제 1 처리 시간 기간의 다수의 부분들이 있을 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 처리 시간은 적어도 2 부분의 시간으로 나누어진다. 일부 실시양태에서, 제 1 처리 시간의 일부는 약 1 % 내지 약 100 %, 바람직하게는 약 10 % 내지 약 100 % 범위이다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 제 1 처리 시간의 일부는 제 1 처리 시간의 약 1%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95% 또는 약 99%이다.
- [0168] 탈황 방법의 처리 시간은 여러 온도에서 다양한 시간 부분을 포함한다. 일부 실시양태에서, 제 1 처리 온도는 처리 시간의 적어도 제 1 부분 동안 약 350°C 미만이다. 임의의 특정 이론에 구속되지는 않지만, 이러한 저온에서, NOx 환원에 관여하는 접촉 금속 부위를 차단하는 촉매 표면 상에 존재하는 금속 질소산염 종(즉, 구리 질소산염)은 암모니아계 환원제와 이온 교환 과정을 거쳐 암모늄 질소산염 종을 생성한다. 생성된 암모늄 질소산염 종은 이제 처리 시간의 일부 동안 증가된 제 2 온도에서 촉매의 표면으로부터 제거될 수 있으며, 이로써 금속으로부터 황을 유리시켜 금속 부위의 촉매 기능을 회복시킨다. 일부 실시양태에서, 제 2 온도는 약 425°C이고, 암모늄 질소산염 종은 촉매의 표면으로부터 탈착된다. 처리 온도를 약 400°C 내지 약 600°C의 보다 높은 제 2 온도로 상승시키기 전에 350°C 미만의 제 1 온도에서 암모늄 질소산염 종을 형성하는 것은, 촉매가 SCR 촉매 성능을 저하시키는 것으로 알려진 승온에 노출되는 시간을 최소화할 수 있다. 또한, 임의의 특정 조작 이론에 구속되지는 않지만, 암모늄 질소산염 종은, 구리 질소산염에 비하여 감소된 열 안정성을 나타내므로, 구리 질소산염(600°C 초과)과 비교할 때 보다 낮은 온도(즉, 600°C 미만)에서 촉매 표면으로부터 제거될 수 있기 때문에 촉매로부터 황을 제거하기 위한 바람직한 질소산염 종이다. 추가의 실시양태는, 약 250°C 이하, 바람직하게는 약 300°C 이하, 가장 바람직하게는 약 350°C 이하의 제 1 온도 및 약 400°C 내지 약 600°C 범위의 최대 온도(즉, 400°C 이하 또는 500°C 이하 또는 600°C 이하)로 증가된 제 2 온도를 사용하는 방법을 포함한다. 일부 실시양태

에서, 탈황 방법 동안의 온도는 처리 시간에 걸쳐 온도 범위에 걸쳐 증가된다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 처리 온도는 약 250°C 내지 약 425°C 범위이다.

[0169] 촉매 조성물의 표면으로부터 황을 탈착시키기에 충분한 제 2 처리 시간의 양은 약 1 초 내지 약 60 분, 바람직하게는 1 초 내지 약 30 분, 보다 바람직하게는 약 1 분 내지 10 분(예를 들어, 1 초 이상 또는 1 분 이상) 범위이다. 제 2 처리 시간은 여러 온도에서 발생하는 탈황 처리 시간의 다양한 부분으로 나누어질 수 있다. 일부 실시양태에서, 제 2 처리 시간의 제 1 부분은 제 1 온도에서 약 1 초 내지 약 20 분, 바람직하게는 약 15 초 내지 약 20 분, 가장 바람직하게는 약 45 초 내지 약 20 분(예를 들어, 적어도 1 초, 적어도 15 초 또는 적어도 45 초) 범위이다. 일부 실시양태에서, 제 2 처리 시간의 제 2 부분은 제 2 온도에서 약 1 초 내지 약 20 분, 바람직하게는 약 1 분 내지 약 20 분, 가장 바람직하게는 약 5 분 내지 약 20 분(예를 들어, 적어도 1 초, 적어도 1 분 또는 적어도 5 분) 범위이다. 일부 실시양태에서, 처리 시간은 적어도 2 부분의 시간으로 나누어진다. 일부 실시양태에서, 제 2 처리 시간의 일부는 제 2 처리 시간의 약 1%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95% 또는 약 99%이다.

[0170] 일부 실시양태에서, 제 1 처리 시간(즉, 저온에서 환원제를 첨가하는 시간)은 처리 시간의 약 5 % 내지 80 %, 바람직하게는 처리 시간의 약 10 % 내지 50 %, 가장 바람직하게는 총 처리 시간의 약 10 % 내지 약 20 %(즉, 처리 시간의 적어도 5 % 또는 적어도 10 %)이다.

[0171] 탈황 방법 동안 탈착된 황의 양은 방출된 가스 이산화황(SO_2)으로 측정할 수 있다. 전술한 바와 같이, 제 1 온도에서 제 1 시간 동안 암모니아계 환원제를 첨가하는 것은 암모늄 설페이트 종을 촉매 표면 상에 형성시킴으로써 황의 탈착을 촉진시키고, 이어서 제 2 처리 온도에서 제 2 처리 시간 동안 촉매로부터 해리되고, 가스 배출 스트림에서 SO_2 및 암모니아 종으로서 추가로 탈착된다. 일부 실시양태에서, 촉매로부터 탈착된 황의 양은 촉매의 하류의 배기 가스 스트림에서 방출되는 SO_2 의 양과 직접 관련될 수 있다. 배기 가스 스트림에서 방출되는 SO_2 의 양은 탈황 전후의 배기 가스 스트림에 존재하는 SO_2 의 차이를 측정함으로써 결정될 수 있다. 일부 실시양태에서, 방출된 SO_2 의 양은 적어도 약 5 ppm 또는 적어도 약 10 ppm 또는 적어도 약 20 ppm 또는 적어도 약 30 ppm이다.

[0172] 가스 스트림으로 방출된 SO_2 의 양은 탈황 동안 제거된 황의 양과 직접 관련될 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 탈황 동안 제거된 황의 양은 촉매 중의 총 황 중량 함량의 약 50 % 이상, 또는 약 60 % 이상, 또는 약 70 % 이상, 약 80 % 이상, 또는 약 90 % 이상 또는 약 95 % 이상이다.

[0173] 본 발명의 탈황 방법을 사용하는 황 피독 촉매 조성물의 탈황은 이러한 재생된 촉매의 NO_x 전환 활성을 회복시킨다. 황 피독 촉매와 비교한 재생된 촉매의 NO_x 전환 활성의 증가는 촉매 조성물의 탈황 전후의 촉매 조성물의 NO_x 전환 활성의 차이를 측정함으로써 결정될 수 있다. 일부 실시양태에서, 촉매 조성물의 탈 NO_x 효율은 50 % 이상, 바람직하게는 60 % 이상, 보다 바람직하게는 70 % 이상으로 회복될 수 있다.

[0174] 불충분한 탈 NO_x 효율이 회복되는 경우, 충분한 활성이 회복될 때까지 2 단계 탈황 공정이 2 회 또는 여러 번 반복될 수 있다.

배출물 처리 시스템

[0175] 본 발명은 본원에 기재된 선택적 접촉 환원 촉매(SCR) 조성물(즉, 접촉 제품) 및 이의 탈황 방법을 포함하는 배출물 처리 시스템을 제공한다. 본 발명의 SCR 촉매 조성물은 전형적으로 배기 가스 배출물, 예를 들어 디젤 엔진으로부터의 배기 가스 배출물을 처리하기 위한 하나 이상의 추가 성분을 포함하는 일체형 배출물 처리 시스템에 사용되며, 이들은 모두 제어기 유닛과 통신한다. 제어기 유닛은 배출물 처리 시스템의 다양한 구성 요소로부터 정보를 수신하고, 탈황 처리가 요구되는 시기를 결정하고 그러한 처리를 활성화할 수 있다. 예를 들어, 배출물 처리 시스템은 촉매화된 매연 필터(CSF) 성분 및/또는 선택적 디젤 산화(DOC) 촉매 제품을 추가로 포함할 수 있다. SCR 촉매는 전형적으로 매연 필터의 상류 또는 하류 및 디젤 산화 촉매 성분의 하류에 위치하지만, 배출물 처리 시스템의 다양한 구성 요소의 상대적인 배치는 다양할 수 있다. 처리 시스템은 암모니아 전구체용 환원제 분사기와 같은 추가 구성 요소를 포함하며, 임의의 추가의 미립자 여과 구성 요소, 배기 가스 스트림 내의 가스 성분을 검출하는 센서, NO_x 저장 및/또는 포획 구성 요소를 임의로 포함할 수 있다. 전술한 구성 요소 목록은 단지 예시적인 것이며 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 간주되어서는 안된다.

- [0177] CSF는, 포획된 매연을 연소시키고 배기 가스 스트림 방출물을 산화시키기 위한 하나 이상의 촉매를 함유하는 워시코드 충으로 코팅된 기재를 포함할 수 있다. 일반적으로, 매연 연소 촉매는 매연의 연소를 위한 임의의 공지된 촉매일 수 있다. 예를 들어, CSF는, 미연소된 탄화수소 및 약간의 미립자 물질의 연소를 위한 하나 이상의 고 표면적 내화성 산화물(예: 알루미나 또는 지르코니아 산화물) 및/또는 산화 촉매(예: 세리아-지르코니아)와 촉매반응될 수 있다. 매연 연소 촉매는 하나 이상의 귀금속 촉매(예: 백금, 팔라듐 및/또는 로듐)를 포함하는 산화 촉매일 수 있다. 일부 실시양태에서, CSF는 배기 가스 스트림 방출물에서 NOx를 감소시키기 위한 하나 이상의 촉매를 함유하는 워시코드 충으로 코팅된 기재를 포함할 수 있다.
- [0178] 하나의 예시적인 배출물 처리 시스템이 도 4에 예시되어 있고, 이는 방출물 처리 시스템 (32)의 개략도를 도시한다. 도시된 바와 같이, 기상 오염물 및 미립자 물질을 함유하는 배기 가스 스트림은 배기 파이프 (36)를 통해 엔진 (34)으로부터 디젤 산화 촉매 (DOC)(38)로, 촉매화된 매연 필터(CSF)(42)로, 선택적 접촉 환원 촉매(SCR, 또한 선택적 환원 촉매(SRC)로도 불림)로 운반된다. DOC (38)에서, 미연소된 기상 및 비-휘발성 탄화수소(즉, SOF) 및 일산화탄소는 대부분 연소되어 이산화탄소 및 물을 형성한다. 또한, NOx 성분의 NO의 일부는 DOC에서 NO₂로 산화될 수 있다.
- [0179] 배기 스트림은, 배기 파이프 (40)를 통해 배기 가스 스트림 내에 존재하는 미립자 물질을 포획하는 촉매화된 매연 필터(CSF) (42)로 운반된다. CSF (42)는 수동 또는 능동 매연 재생을 위해 임의로 촉매화된다.
- [0180] CSF (42)를 통해 미립자 물질을 제거한 후에, 배기 가스 스트림은 NOx의 추가 처리 및/또는 전환을 위해 배기관 (44)을 통해 하류의 선택적 접촉 환원 (SCR) 구성 요소 (46)으로 운반된다. 배기 가스는, 촉매 조성물이 주어진 온도에서 배기 가스 중의 NOx 수준을 감소시키기에 충분한 시간을 허용하는 유속으로 SCR 구성 요소 (46)를 통과한다.
- [0181] 배기 가스 스트림에 질소질 환원제를 도입하기 위한 분사기 (50)가 SCR 촉매 (46)의 상류에 위치한다. 가스 배기 스트림으로 도입된 질소질 환원제는 가스가 촉매 조성물에 노출됨에 따라 NOx의 N₂ 및 물로의 환원을 촉진시킨다.
- [0182] 또한, 이러한 질소질 함유 환원제는 NOx 처리를 위해 SCR 구성 요소 (46)와 접촉하기 전에 배기 가스에 도입될 수 있다. 일반적으로, 이러한 SCR 공정용 환원제는 배기 가스 중의 NOx의 환원을 촉진시키는 임의의 화합물을 널리 의미한다. 그러한 환원제의 예로는 암모니아, 히드라진, 또는 임의의 적합한 암모니아 전구체, 예컨대 우레아((NH₂)₂CO), 암모늄 카보네이트, 암모늄 카바메이트, 암모늄 하이드로젠 카보네이트 또는 암모늄 포르메이트를 포함한다.
- [0183] 추가적인 분사기 (68)가 SCR 구성 요소 (46)의 탈황 공정에 사용되는 SCR 구성 요소 (46)의 상류에 위치한 배기 스트림으로 제 2 질소질 환원제를 도입하기 위해 배출물 처리 시스템 (32)에 임의로 부가될 수 있다. 분사기 (68)는 분사기 (50)의 상류 또는 하류에 위치될 수 있다. 일반적으로, 탈황 공정을 위한 환원제는 또한 암모니아, 히드라진, 또는 임의의 적합한 암모니아 전구체, 예컨대 우레아((NH₂)₂CO), 암모늄 카보네이트, 암모늄 카바메이트, 암모늄 하이드로젠 카보네이트 또는 암모늄 포르메이트를 포함한다. 분사기 (50 및 68)에 대한 질소질 환원제는 동일하거나 상이 할 수 있다. 분사기 (50 및 68)에 대한 질소 환원제가 동일하다면, NOx의 환원 및 SRC (46)의 탈황에 단지 하나의 분사기, 즉 배출물 처리 시스템 (32)에서 분사기 (50)가 사용될 수 있다. SCR 공정과 관련하여, NOx를 접촉 환원시켜 배기 가스 중의 NOx의 농도를 낮추기에 충분한 시간 및 온도 동안 배기 가스를 본원에 기재된 촉매 조성물과 임의로 환원제의 존재하에 접촉시키는 것을 포함하는, 배기 가스 중의 NOx를 환원시키는 방법이 본원에 제공된다. NOx 감소량은 배기 가스 스트림과 촉매와의 접촉 시간에 의존하며, 따라서 공간 속도에 의존하며, 이는 촉매 모노리트의 기하학적 부피로 나눈 전체 반응 혼합물을 포함하는 가스 유속으로서 정의된다.
- [0184] 또한 배기 가스에는 소량의 황이 함유되어 있다. 황은 엔진 (34) 내의 연료 또는 다양한 윤활제의 성분으로서 존재할 수 있다. 황의 일부는 SCR 구성 요소 (46) 상에 흡착될 수 있다. 흡착된 황은 NOx 전환을 담당하는 SCR 구성 요소 (46)의 접촉 부위를 차지하여, "중독" 또는 이러한 NOx 전환의 촉매반응에 대한 SCR 구성 요소 (46)의 효과의 감소를 초래한다. SCR 구성 요소 (46)는 금속-촉진형 분자체 촉매와 같은 황 중독에 약한 것으로 공지된 임의의 유형의 촉매일 수 있다.
- [0185] 흡착된 황은 SCR 구성 요소 (46)에 대해 강한 친화도를 나타내며, 많은 종래 기술의 탈황 방법에 따르면, 종종 고온만이 상당량의 황 종을 제거하여 촉매를 재생시킬 수 있다. 이러한 공정에서 촉매를 재생시키기 위해 요구

되는 고온은 SCR 구성 요소 (46) 또는 배출물 처리 시스템 (32)의 다른 촉매 또는 성분의 작동 수명을 손상시키거나 감소시킬 수 있다. 연료 사용의 일시적인 증가는 종종, 탈황을 위해 이러한 높은 온도를 생성할 수 있는 것에 대한 결과이며, 이는 차량 작동에 대한 일반적인 비용을 증가시킨다. 일부 적용례에서는 탈황에 필요한 온도를 허용할 수 없는 연료 패널티 없이 얻을 수 없다.

[0186] 배기 가스 처리 시스템 (32)에 존재하는 특정 가스 성분의 양을 측정하기 위해 방출 시스템에 센서가 선택적으로 설치될 수 있다. 일부 실시양태에서, (70)과 같은 센서는, 배기 파이트 (48) 내의 배기 가스 스트림에 존재하는 NOx의 양을 측정하기 위해 SCR 구성 요소 (46)의 하류에 설치될 수 있다. NOx의 사전결정된 측정치는 SCR 촉매 (46) 상의 황 축적량을 나타낼 수 있다. 센서가, 그러한 사전결정된 측정치를 초과하는, 배기 가스 스트림 내의 NOx의 양을 측정하는 경우, 그러한 결과가 센서 (70)로부터 제어기 유닛 (80)으로 통신될 것이다. 이어서 제어기 유닛 (80)은 센서 (70)로부터 얻어진 NOx 측정의 결과를 단독으로 또는 배출물 처리 시스템 (32)의 다른 촉매 또는 성분으로부터 얻어진 추가 결과와 함께 평가하여, SCR 구성 요소 (46)의 탈황이 필요한 가를 결정할 수 있다.

[0187] 일부 실시양태에서, 배기 파이프 (48) 내의 배기 가스 스트림에 존재하는 SOx의 양을 측정하기 위해 SCR 구성 요소 (46)의 상류 또는 하류에 (72)와 같은 센서가 설치될 수 있다. SOx의 사전결정된 측정치는 SCR 촉매 (46) 상의 황 축적량을 나타낼 수 있다. 센서가 배기 가스 스트림 내의 SOx의 양을 측정하여 그것이 이러한 사전결정된 측정치를 초과하는 경우, 이러한 결과는 센서 (72)로부터 제어기 유닛 (80)으로 통신될 것이다. 그 다음, 제어기 유닛 (80)은 센서 (72)로부터 얻어진 SOx 측정의 결과를 단독으로 또는 배출물 처리 시스템 (32)의 다른 촉매 또는 성분으로부터 얻어진 추가 결과와 함께 평가하여, SCR 구성 요소 (46)의 탈황이 필요한 가를 결정할 수 있다.

[0188] 일부 실시양태에서, NOx 수준 및/또는 SOx 수준, 구체적으로 이산화황은 SCR 구성 요소 (46)의 황 탈착 량을 결정하기 위해 SCR 구성 요소 (46)의 탈황 후에 측정되고, 이를 결과를 제어기 유닛 (80)에 통신한다. 이를 결과가 사전결정된 NOx 및/또는 SOx 값보다 높은 경우, 탈황은 효과적이었다. 이러한 결과가 사전결정된 NOx 및/또는 SOx 값보다 낮으면 탈황을 반복해야 한다. 일부 실시양태에서, 배출물 처리 시스템 (32)은 적어도 하나의 센서를 포함한다. 다른 실시양태에서, 제어기 유닛 (80)은 적어도 하나의 센서로부터 얻어진 결과를 단독으로 또는 배출물 처리 시스템 (32)의 다른 촉매 또는 성분으로부터 얻어진 추가 결과와 함께 평가하여 SCR 구성 요소 (46)의 탈황이 효과적인지 여부 및 탈황이 반복될 필요가 있는지 여부를 결정한다.

[0189] 시스템 (32)은, 배출물 처리 시스템 (32)의 나머지 구성 요소, 예컨대 엔진 (34), DOC (38), CSF (42), SCR (46), 분사기 (50), 분사기 (68), SOx 센서 (72) 및 NOx 센서 (70)와 일정하게 통신하는 제어기 유닛 (80)을 추가로 포함한다. 제어기 유닛 (80)은 이러한 모든 구성 요소로부터 데이터 및 정보를 수신 할 수 있다는 것을 이해할 것이다. 또한, 제어기 유닛 (80)은 배출물 처리 시스템 (32)의 이들 구성 요소들 중 어느 하나로부터 수신된 데이터를 개별적으로 또는 조합하여 평가하여 탈황 처리가 필요한지 여부를 결정할 수 있다. 예를 들어, 제어기 유닛 (80)은 또한 이들 구성 요소들 중 임의의 하나로부터 수신된 데이터를 사전결정된 임계 값과 비교할 수 있다.

[0190] 제어기 유닛 (80)에 의해 수행되는 작동의 특정 실시양태에 대한 보다 구체적인 설명이 도 5에 포함된다. 예시된 작동은 단지 예시적인 것으로 이해되며, 작동은, 본원에서 반대로 명시적으로 언급되지 않는 한, 추가되거나 제거될 수 있다.

[0191] 전술한 바와 같이, 본원에 기재된 특정 작동은 하나 이상의 파라미터를 결정하는 작동을 포함한다. 이들 값은 당업계에 공지된 임의의 방법에 의해 수득될 수 있다.

[0192] 일부 실시양태에서, 제어기 유닛 (80)은 SCR 구성 요소 (46)로부터 황의 양을 검출 및/또는 제거하기 위한 작동을 기능적으로 실행하도록 구성된다. 예시된 실시양태에서, 제어기 유닛 (80)은 배출물 시스템 (32)의 다양한 구성 요소로부터 수득된 정보, 예컨대 SOx 센서 (72)에 의해 검출된 SOx 양, NOx 센서 (70)에 의해 검출된 NOx 양, 주행된 마일의 양 (마일 간격 (86)), 엔지 주행 시간의 양 (시간 간격 (84)), 소비된 연료의 양 (연료 소비 (98)), 및 소비된 오일의 양 (100)을 포함한다. 이러한 구성 요소로부터 얻은 데이터 및 정보는 사전결정된 임계 값에 대해 측정, 계산 및 모델링될 수 있다.

[0193] 특정 실시양태에서, 배기 스트림에서 검출된 SOx의 양은 사전결정된 값에 기초하여 SCR 구성 요소 (46) 상에 흡착된 황의 양과 상관될 수 있다. 또한, 배기 가스 스트림에서 검출된 SOx의 양은 또한 사전결정된 값에 기초하여 SCR 구성 요소 (46)의 접촉 활성과 상관될 수 있다. 유사하게, 특정 실시양태에서, 배기 스트림에서 검출된

NOx의 양은 SCR 구성 요소 (46)에 흡착된 황의 양과 상관될 수 있고/있거나 SCR 구성 요소 (46)의 접촉 활성은 각각 사전결정된 값에 기초하여 결정될 수 있다. 배기 가스 중의 SOx 및/또는 NOx 수준의 양은 연속적으로 측정되거나 미리 선택된 시간 간격으로 측정되어 탈황 처리의 필요성을 평가할 수 있다(즉, 검출된 SOx 및/또는 NOx의 양은 사전결정된 임계 값(들)을 초과한다). 일부 실시양태들에서, SOx 및/또는 NOx 수준의 측정은 동일한 시간에 행해질 수 있거나 상이한 시점들 및/또는 시간 간격으로 수행될 수 있다. 마찬가지로, 일부 실시양태에서, 배기 가스 중의 SOx 및/또는 NOx 수준의 양은 미리 선택된 주행거리 간격에서 측정되어 탈황 처리의 필요성을 평가할 수 있다. 일부 실시양태에서, SOx 및/또는 NOx 수준의 측정은 동일한 주행거리에서 행해질 수 있거나 상이한 주행거리 및/또는 주행거리 간격에서 행해질 수 있다.

- [0194] 엔진의 주행 시간 양은 예를 들어 엔진 작동 시간의 총량, 특정 로딩 임계 값을 초과하는 작동 시간, SOx 및/또는 NOx 수준을 주기적으로 모니터링하기 위한 미리 선택된 시점, 및 마지막 탈황 처리로부터 경과한 시간을 포함할 수 있다.
- [0195] 주행된 마일의 양에는 예를 들어 주행한 총량, SOx 및/또는 NOx 수준을 주기적으로 모니터링하기 위해 주행한 미리 선택한 양, 마지막 탈황 처리 이후 경과한 마일 수가 포함될 수 있다.
- [0196] 운전 시간과 주행 거리 외에 탈황의 필요성의 결정은 또한, 탈황을 개시하는데 사용될 수 있는 총 황 노출량을 계산하기 위해 소비된 연료의 측정된 또는 모델링된 양과 오일의 측정된 또는 모델링된 양을 사용할 수 있다.
- [0197] 소비된 연료의 양은, 예를 들어 소비된 총 연료량, SOx 및/또는 NOx 수준을 주기적으로 모니터링하기 위해 소비된 연료의 미리 선택된 양 및 최종 탈황 처리 이후에 소비된 연료의 양을 포함할 수 있다.
- [0198] 소비된 오일의 양은 예를 들어, 소비된 오일의 총량, SOx 및/또는 NOx 수준을 주기적으로 모니터링하기 위해 소비된 오일의 사전 선택된 양 및 마지막 탈황 처리 이후 소비된 오일의 양을 포함할 수 있다.
- [0199] 탈황 처리가 요구되는 경우, 제어기 유닛 (80)은, 환원제 양을 배출 도관에 제공하기 위한 환원제 양 명령 (90), 탈황 처리를 위한 제 1 시간을 제공하기 위한 제 1 처리 시간 명령 (96), 탈황 처리를 위한 제 2 온도 또는 온도 범위를 제공하기 위한 온도 명령 (92)에 대한 접근을 갖는다.
- [0200] 예를 들어, 본원에 제공된 환원제 양 명령에 반응하는 SCR 촉매 (46)의 상류 위치에서 환원제가 배기 도관에 제공될 수 있다. 환원제를 제공하기 위한 수단은 배출물 시스템 (32) 내의 환원제 분사기 (68)와 같은, 적어도 환원제 분사기를 포함한다. 환원제의 양은 변할 수 있고, 촉매 자체의 조성 및 주어진 제 1 처리 시간 프레임 동안 적용된 제 1 온도 또는 온도 범위 이외에 SCR 촉매 (46) 상에 흡착된 황의 양에 의존한다.
- [0201] 다른 예에서, 배출 도관의 온도 증가는 본원에 제공된 처리 온도 명령에 응답하여 제공될 수 있다. 제 2 배기 온도 명령에 응답하여 배기 가스의 온도를 상승시키기 위한 예시적이고 비제한적인 수단은 당업계에 공지되어 있다. 예를 들어, 버너 또는 전기 히터 장치와 같은 직접 가열원의 사용이 이용될 수 있다. 배기 가스의 온도는 단일 온도, 다중 온도로 증가되거나 또는 온도 범위에 걸쳐 증가될 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 배기 가스의 온도는 제 1 온도로 상승한 후에 제 2 온도로 온도를 상승시키고, 여기서 제 1 및 제 2 온도는 특정 시간 동안 개별적으로 배기 도관에 적용된다(즉, 제 1 온도에서의 처리 시간은 제 2 온도에서의 처리 시간과 동일하거나 상이할 수 있다). 다른 예에서, 배기 가스의 온도는 특정 처리 시간 동안 온도 범위에 걸쳐 증가될 수 있다. 온도(들) 및/또는 온도 범위는 달라질 수 있고 주어진 제 1 처리 시간 프레임 동안 사용된 촉매 자체의 조성 및 환원제 이외에 SCR 촉매 (46) 상에 흡착된 황의 양에 의존한다.
- [0202] 다른 예에서, 처리 시간의 지속 시간은 본원에 제공된 처리 시간 명령에 응답하여 제공될 수 있다. 처리 시간의 총량은 온도 범위에 걸친 처리 시간을 포함할 수 있거나 상술한 바와 같이 다수의 온도에서 보다 작은 개별 처리 시간 간격을 포함할 수 있다. SCR 촉매 (46)의 총 처리 시간의 지속은 사용된 환원제, 촉매의 조성 및 처리 온도(들) 또는 온도 범위에 의존한다.
- [0203] 위에서 제시된 도면 및 텍스트로부터 명백한 바와 같이, 다양한 실시양태가 고려될 수 있으며, 시스템 및 방법의 다양한 양태가 본원에 개시된다.
- [0204] 예를 들어, 일 양태는, 일정량의 황을 갖는 SCR 촉매 조성물을 탈황시키는 것을 포함하는 방법을 포함한다. SCR 촉매 조성물은 금속-촉진형 분자체 촉매일 수 있다. 탈황은 SCR 촉매 조성물의 상류 위치에서 유체 스트림을 제공하는 것을 포함하고, 유체 스트림은 환원제 양 및 제 1 처리 온도를 포함한다. 배기 온도는 금속-촉진형 분자체 촉매 조성물의 표면으로부터 황을 탈착시키고 금속-촉진형 분자체 촉매의 NOx 전환 활성을 증가시키기에 충분히 높은 제 2 처리 온도로 상승된다. 일부 실시양태에서, 처리 온도는 처리 시간의 적어도 일부 동안 약 350

℃ 미만이다. 처리 단계 동안 기상 환원제의 양은 적어도 약 1.05:1의 기상 환원제 대 NOx의 몰비로 존재한다. 예를 들어, 탈황 방법은, 금속-촉진형 분자체 촉매가 약 350℃ 이하의 온도에서 환원제를 포함하는 기상 스트림에 노출되는 제 1 처리 시간, 이어서 제 2 처리 시간을 포함할 수 있으며, 이때 처리 온도는 약 400℃ 내지 약 600℃ 범위의 최고 온도로 증가된다. 일부 실시양태에서, 제 1 처리 시간은 전체 처리 시간의 약 10 % 내지 약 20 %이다. 다른 실시양태에서, 제 1 처리 시간은 약 15 내지 약 45 초이고, 제 2 처리 시간은 약 1 내지 약 3 분이다. 일부 실시양태에서, 총 처리 시간은 적어도 20 분이다. 다른 실시양태에서, 탈황 방법은 처리 단계 동안 약 200℃ 내지 약 450℃의 온도 범위를 포함할 수 있다.

[0205] 또 다른 양상은 탈황 단계에 대한 주기적 간격을 포함하며, 이는 하기 중 하나 이상에 의해 결정될 수 있다: (a) 탈황을 위한 주행거리 간격(mileage interval)을 미리 선택하는 단계; (b) 상기 SCR 촉매로부터 하류의 NOx 수준을 측정하고, 상기 NOx 수준을 사전결정된 임계 값과 비교하여, 이를 초과하는 경우, 탈황 단계를 개시하는 단계; 및 (c) 상기 SCR 촉매로부터 하류의 SOx 수준을 측정하고, 상기 SOx 수준을 사전결정된 임계 값과 비교하여, 이를 초과하는 경우, 탈황 단계를 개시하는 단계. 탈황 처리는 금속-촉진형 분자체 촉매 상에 흡착된 황의 적어도 50 중량%를 제거한다.

[0206] 본 발명이 도면 및 전술한 설명에서 상세하게 예시되고 설명되었지만, 이는 예시적인 것으로 고려되어야 하며 특징면에서 제한적인 것으로 고려되어서는 안되고, 이는 단지 특정의 예시적인 실시양태만이 도시되고 설명된 것임을 이해할 것이다. 당업자는, 본 발명을 실질적으로 벗어나지 않고 예시적인 실시양태에서 많은 변형이 가능하다는 것을 알 수 있을 것이다. 따라서, 이러한 모든 변형은 하기 청특허청구범위에 정의된 본 발명의 범위 내에 포함되도록 의도된다.

[0207] 실시예

[0208] 본 발명의 양태는 하기 실시예에 의해 보다 완전하게 설명되고, 이는 본 발명의 특정 양태를 설명하기 위해 제시된 것이며 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0209] 하기 실시예는 디젤 NOx 저감 적용례에서 사용하기 위한 구리 이온-교환된 CHA 제올라이트 촉매 조성물의 탈황 방법에 관한 것이고, 이들 실시예는 NOx 전환을 회복시키는 탈황 방법을 제공한다.

[0210] 제올라이트 물질의 샘플을 표준 절차, 예컨대 전체가 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제 9,138,732 호에 기재된 절차에 따라 제조하였다.

[0211] 실시예 1: 디젤 NOx를 감소시키기 위한 SCR 촉매로서의 구리 이온-교환된 CHA 제올라이트 촉매 조성물의 평가.

[0212] 구리-촉진형 CHA 제올라이트 물질의 두 샘플을 SCR 시험 조건에 노출시켜 SCR 성능에 대한 벤치 마크를 확립했다. 구리-촉진형 CHA 제올라이트 워시코트로 코팅된 1" 직경 x 3" 길이, 400 cpsi 및 4 mil 치수의 코디에라이트(cordierite) 허니콤 유동 관통 모노리트 두 개를 650℃에서 4 시간 동안 열처리하여 테그린시켰다.

[0213] 테그린된 촉매 모노리트의 질소 산화물 선택적 접촉 환원(SCR) 효율은 300ppm의 NO, 300ppm의 NH₃, 10 부피%의 O₂, 5 부피% H₂O, 잔부 N₂의 공급 기체 혼합물을 코팅된 모노리트를 함유하는 정상 상태의 반응기에 첨가함으로써 측정되었다. 상기 기체인 O₂(대기 중), N₂ 및 H₂O는 반응기로 들어가기 전에 예열기 노에서 예열되었다. 입구 온도는 220℃였다. 반응성 가스 NO 및 NH₃는 예열기 노와 반응기 사이에 도입되었다. 이 반응은 200℃에서 600℃의 온도 범위에서 60,000 h⁻¹의 공간 속도로 수행되었다. SCR 배출구로부터 배출 스트림에 존재하는 NH₃ 및 NO의 농도를 20 분 동안 측정하였다. 측정된 탈 NOx 효율은 정상 상태로서 220℃에서 두 샘플에 대해 93.8 % 및 93.1 %이었다.

[0214] 실시예 2: 구리 이온-교환된 CHA 제올라이트 촉매 조성물의 황화.

[0215] DOC 촉매 유동 관통 코어의 샘플 5 개 및 SCR 촉매 유동 관통 코어의 샘플 5 개를 제조하였다. DOC 촉매 코어는, Pt(약 20 g/cft)만을 포함하는 DOC 촉매 조성물로 코팅된 코디에라이트 유동 관통 모노리트(300 cpsi 및 5 mil 벽 두께) 워시로부터 제거된 1" x 1" 코어였다. SCR 촉매 코어는, 구리-촉진형 CHA 제올라이트로 코팅된 코디에라이트 유동 관통 모노리트(400 cpsi 및 4 mil 벽 두께) 워시로부터 제거된 1" x 3" 코어였다. SCR 코어는 650℃에서 4 시간 동안 열처리하여 테그린시켰다. DOC 코어는 500℃에서 4 시간 동안 열처리하여 테그린시켰다. DOC 및 SCR 코어는, SCR 온도를 높이고 SO₃를 생성하기 위해 DOC 업스트림과 직렬로 쌍을 이루고 시험되었다. DOC-SCR 쌍으로 된 코어를 다음과 같은 설레이트화 조건에 노출시켰다. 샘플의 설레이트화는 15 ppm의

SO_2 , 10 부피%의 O_2 , 5 부피%의 H_2O , 잔부 N_2 의 공급 기체 혼합물을 전술된 쌍으로 된 DOC/SCR 코어를 함유하는 정상 상태 반응기에 첨가함으로써 측정되었다.

[0216] 설폐이트화 절차에서, SCR 성분 및 DOC 코어를, 세라믹 절연 매트로 래핑하고, 전기로로 가열된 인코넬 (Inconel) 반응기 튜브 내부에 놓았다. 상기 기체인 O_2 (대기 중), N_2 및 H_2O 는 반응기로 들어가기 전에 예열기 노에서 예열되었다. DOC 입구 온도는 220°C 였다. 반응성 가스 SO_2 는 DOC 앞에 도입되었다. 설폐이트화 공정은 약 10 시간 동안 지속되어 SCR 촉매 상에서 0.6g/L 의 SO_2 로딩(loading)에 도달하였다. 반응은 공간 속도 $60,000\text{h}^{-1}$ 에서 수행되었다. SCR 배출구로부터 하류의 배기 가스에 존재하는 SO_2 의 농도를 20 분 동안 측정하였다. 이 공정은 5 쌍의 DOC/SCR 코어 모두에 대해 반복되었다.

[0217] 실시예 3: 황-피독된 구리 이온-교환된 CHA 제올라이트 촉매 조성물의 NO_x 전환 활성 평가.

[0218] 실시예 2의 단일 SCR 코어 샘플을 실시예 1에 개시된 SCR 성능을 시험하기 위한 조건에 노출시켰다. 설폐이트화된 샘플에 대한 측정된 탈 NO_x 효율은 22.1 %이었다.

[0219] 실시예 4: 황 피독된 구리 이온-교환된 CHA 제올라이트 촉매의 NO_x 전환 효율을 회복시키기 위한 탈황 방법.

[0220] 실시예 2의 단일 SCR 코어 샘플을 다음과 같은 탈황 조건에 노출시켰다. 탈황 조건은 상기 코어를 정상 상태 반응기에서 300 ppm의 NO , 1200 ppm의 NH_3 (즉, 4의 NSR), 10 부피% O_2 , 5 부피% H_2O , 잔부 N_2 의 공급 가스 혼합물에 노출시키는 것을 포함한다.

[0221] 탈황 절차에서, SCR 코어를, 세라믹 절연 매트로 래핑하고, 전기로로 가열된 인코넬(Inconel) 반응기 튜브 내부에 놓았다. 상기 기체인 O_2 (대기 중), N_2 및 H_2O 는 반응기로 들어가기 전에 예열기 노에서 예열되었다. 250°C 의 입구 온도에서 20 분간 노출 후, 입구 온도는 20 분 동안 425°C 로 빠르게 상승했다. 반응은 공간 속도 $60,000\text{h}^{-1}$ 에서 수행되었다. SCR 출구로부터 하류의 배기 가스에 존재하는 NO , NH_3 , SO_2 및 SO_3 의 농도를 측정하였다.

[0222] 실시예 5: 황 피독된 구리 이온-교환된 CHA 제올라이트 촉매의 NO_x 전환 효율을 회복시키기 위한 탈황 방법.

[0223] 실시예 2의 단일 SCR 코어 샘플을, 처음 20 분 동안의 초기 입구 온도가 250°C 대신 300°C 인 것을 제외하고는 실시예 4에 기재된 바와 같은 탈황 조건에 노출 시켰다.

[0224] 실시예 6: 황으로 오염 된 구리 이온-교환된 CHA 제올라이트 촉매의 NO_x 전환 효율을 회복시키기 위한 탈황 방법.

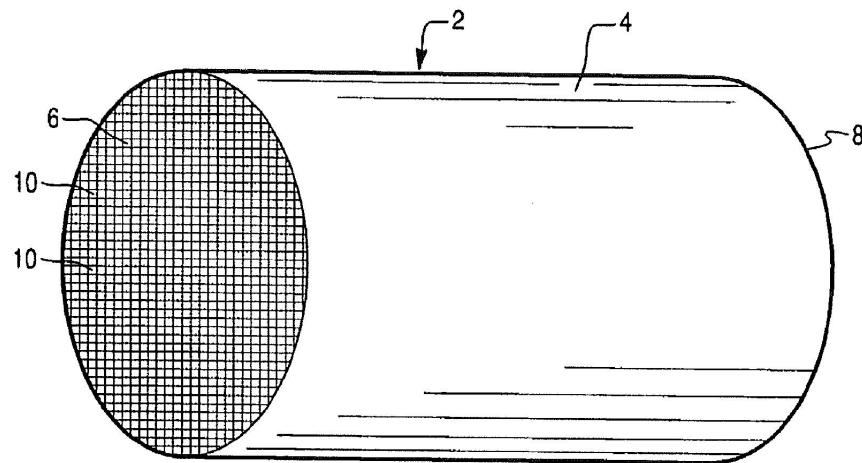
[0225] 실시예 2의 단일 SCR 코어 샘플을 유입구 온도를 가능한 한 빨리 450°C 까지 상승시키고 20 분 동안 유지하는 것을 제외하고는 실시예 4에 기재된 바와 같은 탈황 조건에 노출시켰다.

[0226] 실시예 7: 디젤 NO_x 를 감소시키기 위한 SCR 촉매로서 탈황 구리 이온-교환된 CHA 제올라이트 촉매 조성물의 평가.

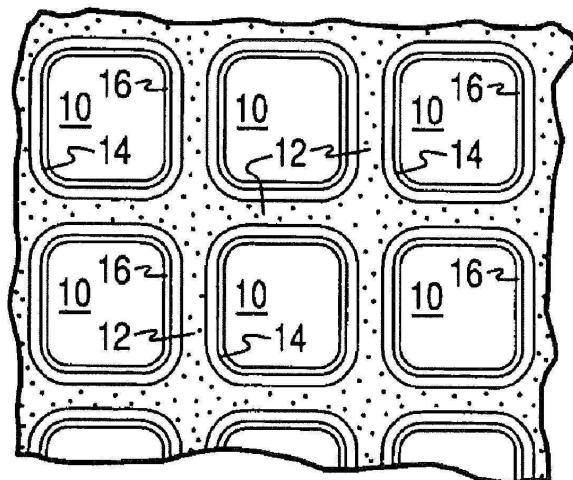
[0227] 실시예 4 내지 6의 탈황된 시험 샘플을 실시예 1의 방법을 사용하여 NO_x 전환 효율에 대해 스크리닝 하였다. 실시예 4의 SCR 코어(탈황 초기 온도 250°C)의 측정된 탈 NO_x 효율은 79.5 %이었다. 실시예 5의 SCR 코어(탈황 초기 온도 300°C)의 측정된 탈 NO_x 효율은 72.7 %이었다. 실시예 6의 SCR 코어(탈황 온도 450°C)의 측정된 탈 NO_x 효율은 56.6 %이었다. 이 시험은, 암모니아와 같은 하류 환원제의 높은 수준에 노출되면 설폐이트화된 SCR 촉매의 탈황을 향상시킬 수 있음을 나타낸다. 또한, 저온 암모니아 과량(overdosing) 처리는 탈황 성능을 더 잘 개선할 수 있다.

도면

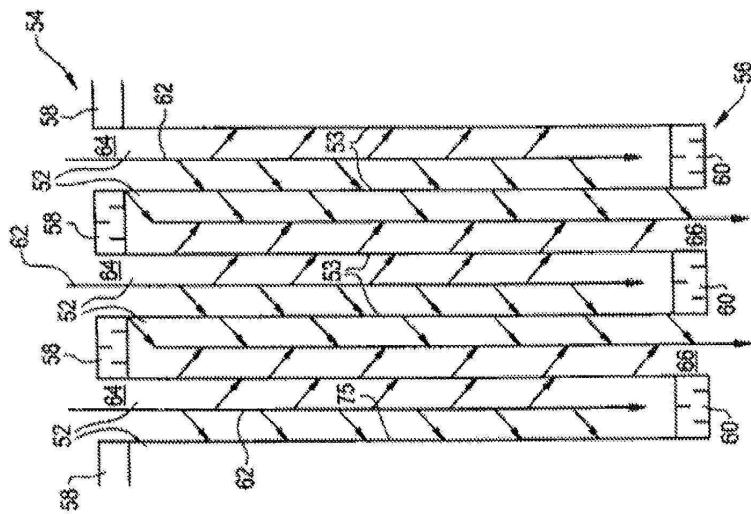
도면1



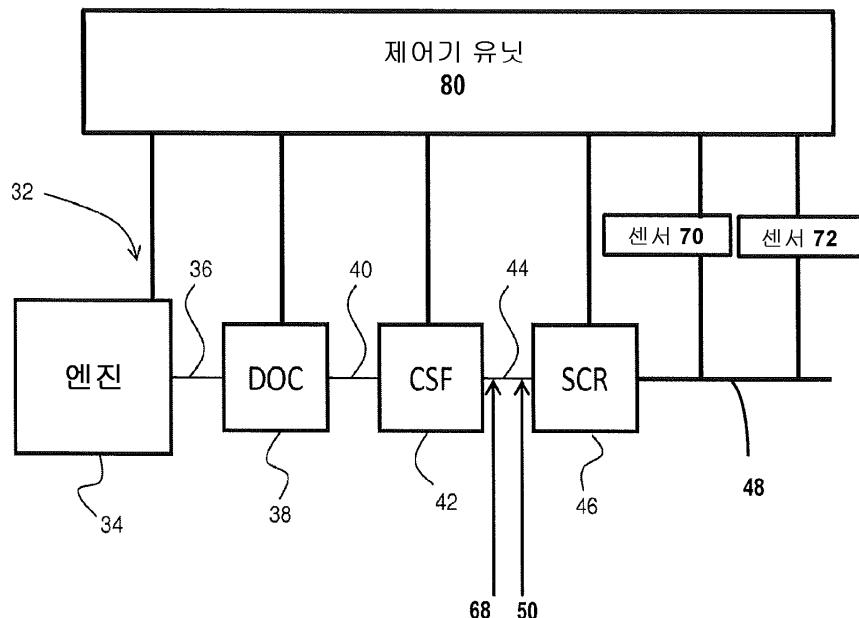
도면2



도면3



도면4



도면5



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 14

【변경전】

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 SCR 촉매가, AEI, AFT, AFX, CHA, EAB, ERI, KFI, LEV, LTN, MSO, SAS, SAT, SAV, SFW, 및 TSC로부터 선택된 이중(double) 6 환 구조 유형을 갖는 소공(small pore) 8-환 분자체를 포함하는, 방법.

【변경후】

제 1 항 내지 제 10 항, 제 12 항, 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 SCR 촉매가, AEI, AFT, AFX, CHA, EAB, ERI, KFI, LEV, LTN, MSO, SAS, SAT, SAV, SFW, 및 TSC로부터 선택된 이중(double) 6 환 구조 유형을 갖는 소공(small pore) 8-환 분자체를 포함하는, 방법.

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 16

【변경전】

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 SCR 촉매가, 금속 산화물로서 계산 시 분자체의 총 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 15.0 중량%의 양으로 촉진제(promoter) 금속을 함유하는 분자체를 포함하는, 방법.

【변경후】

제 1 항 내지 제 10 항, 제 12 항, 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 SCR 촉매가, 금속 산화물로서 계산 시 분자체의 총 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 15.0 중량%의 양으로 촉진제(promoter) 금속을 함유하는 분자체를 포함하는, 방법.

【직권보정 3】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 18

【변경전】

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 환원제가 암모니아 또는 암모니아 전구체를 포함하는, 방법.

【변경후】

제 1 항 내지 제 10 항, 제 12 항, 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 환원제가 암모니아 또는 암모니아 전구체를 포함하는, 방법.

【직권보정 4】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 19

【변경전】

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 SCR 촉매의 표면으로부터 탈착된 황이 기상 SO₂로서 방출되는, 방법.

【변경후】

제 1 항 내지 제 10 항, 제 12 항, 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 SCR 촉매의 표면으로부터 탈착된 황이 기상 SO₂로서 방출되는, 방법.

【직권보정 5】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 20

【변경전】

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 처리 단계 이후에 상기 SCR 촉매의 탈 NO_x 효율이, 300 ppm의 NO, 300 ppm의 NH₃, 10 부피%의 O₂, 5 부피% H₂O, 잔부의 N₂의 공급 가스 혼합물에 220°C의 입구 온도에서 60,000/h의 공간 속도로 노출 시에 70 % 이상인, 방법.

【변경후】

제 1 항 내지 제 10 항, 제 12 항, 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 처리 단계 이후에 상기 SCR 촉매의 탈 NOx 효율이, 300 ppm의 NO, 300 ppm의 NH₃, 10 부피%의 O₂, 5 부피% H₂O, 잔부의 N₂의 공급 가스 혼합물에 220°C의 입구 온도에서 60,000/h의 공간 속도로 노출 시에 70 % 이상인, 방법.

【직권보정 6】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 21

【변경전】

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 처리 단계가 상기 SCR 촉매 상에 흡착된 황의 50 중량% 이상을 제거하는, 방법.

【변경후】

제 1 항 내지 제 10 항, 제 12 항, 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 처리 단계가 상기 SCR 촉매 상에 흡착된 황의 50 중량% 이상을 제거하는, 방법.