



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년12월07일

(11) 등록번호 10-2186734

(24) 등록일자 2020년11월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 53/94 (2006.01) *B01D 36/04* (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01) *B01J 23/648* (2006.01)

B01J 29/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 53/9468 (2013.01)

B01D 36/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7022486

(22) 출원일자(국제) 2014년02월03일

심사청구일자 2019년01월31일

(85) 번역문제출일자 2015년08월20일

(65) 공개번호 10-2015-0116865

(43) 공개일자 2015년10월16일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/052043

(87) 국제공개번호 WO 2014/124830

국제공개일자 2014년08월21일

(30) 우선권주장

PA 2013 00091 2013년02월14일 덴마크(DK)

(56) 선행기술조사문헌

EP02426326 A1*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 11 항

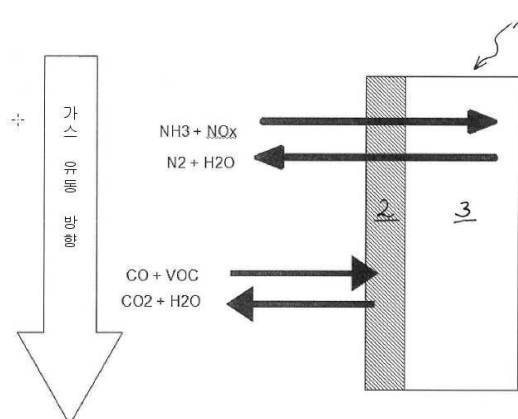
심사관 : 김경미

(54) 발명의 명칭 연도 가스나 배기 가스로부터 일산화탄소와 질소 산화물의 동시 제거를 위한 방법 및 촉매

(57) 요약

유해한 일산화탄소, 유기화합물(VOC) 및 NO_x를 함유하는 연도 가스 또는 배기 가스가 제1 층이 산화 촉매를 포함하고 하부 층에 일산화탄소와 NO_x의 동시 제거를 위한 NH₃-SCR 촉매를 포함하는 층상 촉매와 접촉되는 방법 및 촉매.

대 표 도



(52) CPC특허분류

B01J 21/063 (2013.01)

B01J 23/6482 (2013.01)

B01J 29/62 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP10005591 A*

DE102008055890 A1

US08226896 B2

W02012059144 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

암모니아 및/또는 그것의 전구체를 연도 가스 또는 배기 가스에 도입하는 단계;

존재한다면 전구체를 암모니아로 전환하는 단계;

가스와 암모니아를 350℃ 이하의 온도에서 팔라듐, 산화바나듐 및 산화티타늄으로 구성되는 산화 촉매를 가진 상부 제1 촉매층과 제1 층을 완전히 지지하는 NH₃-SCR 촉매를 가진 하부 제2 촉매층을 포함하는 층상 촉매와 접촉시키는 단계; 및

가스에 또한 함유된 암모니아에 영향 없이 상부 제1 층에서 일산화탄소와 휘발성 유기화합물의 양의 적어도 일부를 산화시키고, 암모니아와의 반응에 의해 하부 제2 촉매층에서 질소 산화물의 양을 환원시키는 단계

를 포함하는, 연도 가스 또는 배기 가스에서 일산화탄소, 휘발성 유기화합물 및 질소 산화물의 양의 감소를 위한 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 산화 촉매는 0.45 wt% 팔라듐, 4.5 wt% 오산화바나듐으로 구성되고, 산화티타늄 상에 지지되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 제1 촉매층은 10 내지 200 미크론의 층 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 제1 촉매층은 10 내지 50 미크론의 층 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 제2 촉매층의 NH₃-SCR 촉매는 텅스텐, 몰리브데늄, 바나듐 및 티타늄의 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 연도 가스 또는 배기 가스는 층상 촉매의 상류 또는 하류에서 종래의 비-층상 SCR 촉매로 추가로 처리되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

일산화탄소와 휘발성 유기화합물의 산화 및 암모니아와의 반응에 의한 질소 산화물의 선택적 환원을 동시에 수행하기 위한 촉매로서, 팔라듐, 바나듐의 산화물 및 티타늄의 산화물로 구성되는 산화 촉매의 제1 층과 제1 층을 완전히 지지하는 NH₃-SCR 촉매의 제2 층을 포함하는 촉매.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 산화 촉매는 0.45 wt% 팔라듐, 4.5 wt% 오산화바나듐으로 구성되고, 산화티타늄 상에 지지되는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 9

제 7 항에 있어서, 제1 촉매층은 10 내지 200 미크론의 층 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 10

제 7 항에 있어서, 제1 촉매층은 10 내지 50 미크론의 층 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 11

제 7 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 촉매층의 NH_3 -SCR 촉매는 텅스텐, 몰리브덴, 바나듐 및 티타늄의 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 연도 가스나 배기 가스에 함유된 일산화탄소와 질소 산화물(NO_x)의 동시 제거를 위한 방법 및 촉매에 관한 것이다.
- [0002] 더 구체적으로, 본 발명은 유해한 일산화탄소, 유기화합물(VOC) 및 NO_x 를 함유하는 연도 가스 또는 배기 가스가 제1 층이 산화 촉매를 포함하고 하부 층이 일산화탄소와 NO_x 의 동시 제거를 위한 NH_3 -SCR 촉매를 포함하는 층상 촉매와 접촉되는 방법을 제공한다.

배경 기술

- [0003] 연도 가스나 배기 가스로부터 NO_x , VOC 및 CO의 제거는 종래에 두 상이한 촉매 조성물의 사용에 의해서 실시되며, 여기서 산화 촉매는 SCR 촉매의 상류에 배치되고, 촉매들 사이에 환원제가 분사된다. NO_x 제거는 전형적으로 산화바나듐 상의 NH_3 또는 모노리스 형태의 제올라이트-기재 촉매를 사용한 선택적 촉매 환원(SCR)에 의해 수행된다. 암모니아가 SCR 촉매의 상류에 분사되어 촉매 표면에서 NO_x 와 반응한다. 산화바나듐-기재 촉매의 최적 온도창은 200-400°C 이고, 제올라이트-기재 촉매는 >400°C 온도에서 더 활성이다.
- [0004] 촉매 산화에 의한 CO 및 VOC 제거의 경우, >200°C 온도에서 이미 높은 반응성으로 인하여 백금 금속이 가장 흔히 선택된다.
- [0005] CO, VOC 및 NO_x 를 모두 함유하는 연도 가스의 예로서 천연 가스로 작동하는 터빈으로부터의 연도 가스가 있다. 전통적으로 HRSG 디자인에서 주로 Pt에 기반한 CO 산화 촉매는 SCR 촉매 및 암모니아 분사 그리드("AIG")의 상류에 위치된다. 이 위치는 산화 촉매가 NH_3 의 NO_x 로의 산화에서 매우 활성이고, 이것은 아주 바람직하지 않다는 사실로 인해서 주로 선택되었다. AIG의 상류에 위치한 CO 산화 촉매는 어떤 NH_3 도 낭비되지 않고 분사된 암모니아의 전량이 SCR 촉매에 도달하는 것을 보장하며, 이것은 시설의 작동 비용을 제한한다.
- [0006] 대안적 형태에서 산화 촉매는 SCR 촉매의 하류에 배치된다. 이 방식으로 위치되었을 때 산화 촉매는 종래의 레이어아웃보다 낮은 온도에서 작동된다. 이 형태에서 문제는 정확히 설계되지 않을 경우 산화 촉매가 NH_3 슬립을 NO_x 로 산화시켜서 플랜트의 전체 NO_x 제거를 감소시킨다는 점이다. 아마도 산화 촉매는 NH_3 가 대신에 N_2 로 전환되는 방식으로 설계될 수 있지만, 이러한 촉매는 전형적으로 그것의 제조에 사용되는 귀금속들의 종류와 양으로 인해서 종래의 산화 촉매보다 더 비싸다.
- [0007] 상기 형태에서는 결과의 반응기가 두 분리된 촉매 유닛, 즉 하나의 SCR 촉매 유닛과 하나의 산화 촉매 유닛으로 구성된다. 더 정확히, 설치된 촉매의 총 부피는 SCR 촉매 유닛의 크기와 산화 촉매 유닛의 크기에 의해서 결정될 것이다.
- [0008] 반응기의 크기를 줄이기 위해 동일한 지지체 상에 부분적으로 두 촉매의 조합이 시도되었고, 어떤 경우에는 달성되었다.
- [0009] 미국특허 7 390 471은 배기 가스 스트림에서 NO_x , HC 및 CO의 농도를 감소시키기 위한 배기 가스 처리 장치를

개시한다. 이 처리 장치는 상류 환원-단독 부분과 암모니아 분사 장치의 하류에 위치한 하류 환원+산화 부분을 가진 다기능 촉매 요소를 포함한다. NOx의 선택적 촉매 환원(SCR)이 화학량론적 농도의 과량으로 암모니아를 분사함으로써 상기 촉매 요소의 상류 부분에서 촉진되고, 결과의 암모니아 슬립은 촉매 요소의 하류 부분에서 산화된다. 암모니아의 산화에 의해서 생성된 어떤 추가의 NOx는 대기로 보내지기 전에 하류 부분에서 더 환원된다. 환원-단독 촉매는 바나듐/TiO₂일 수 있고, 환원+산화 촉매는 백금과 팔라듐 각 2.8g/ft³으로 함침된 바나듐/TiO₂ 1.7 wt%를 가진 환원 촉매를 포함한다.

[0010] 그러나, 산화 촉매의 SCR 활성은 SCR-단독 촉매의 SCR 활성보다 상당히 낮는데, 이는 설치된 촉매의 총 부피가 산화 촉매의 부피 더하기 산화 촉매의 낮은 SCR 활성을 보상하는데 필요한 SCR 촉매의 부피와 동등할 것이라는 의미이다.

[0011] 예로서 가스 터빈 연도 가스의 정화에서 시설의 관점에서 볼 때 최우선은 총 촉매 부피를 가능한 많이 줄이는 것이다. 큰 부피는 실제로 촉매층을 가로지르는 큰 압력 강하와 HRSG의 전체적으로 낮은 효율을 의미한다. 압력 강하는 터빈으로부터 달성가능한 순 전력에 대한 직접적인 영향과 열 플럭스, 즉 HRSG에 의해 연도 가스로부터 추출될 수 있는 열량에 대한 간접적인 효과를 가진다.

[0012] 촉매 부피를 최소한으로 줄이기 위해 산화 촉매의 SCR 활성은 SCR-단독 촉매와 동일한 높은 수준까지 증가되어야 한다. 이것을 얻기 위한 한 가지 필수 조건은 CO 및 VOC의 산화에는 매우 활성이지만 NH₃와는 반응하지 않는 산화 촉매의 사용이다. 다른 중요한 조건은 산화 촉매가 여전히 산화-단독 촉매와 동일한 산화 활성을 가져야 한다는 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명에 의해서 이들 두 조건이 달성되며, CO, VOC 및 NOx 모두의 조합 제거를 위한 결과의 촉매의 총 부피는 전용 산화 촉매와 전용 SCR 촉매 사이의 가장 큰 촉매의 부피와 동등하고, 이것은 특정 설비에서 CO, VOC 및 NOx의 필요한 제거에 의존한다.

과제의 해결 수단

[0014] 따라서, 본 발명은 연도 가스 또는 배기 가스에서 일산화탄소, 휘발성 유기화합물 및 질소 산화물의 양의 감소를 위한 방법을 제공하며, 상기 방법은

[0015] 암모니아 및/또는 그것의 전구체를 연도 가스 또는 배기 가스에 도입하는 단계;

[0016] 존재한다면 전구체를 암모니아로 전환하는 단계;

[0017] 가스와 암모니아를 350℃ 이하의 온도에서 가스의 유동 방향으로 산화 촉매를 가진 상부 제1 촉매층과 제1 층을 완전히 지지하는 NH₃-SCR 촉매를 가진 하부 제2 촉매층을 포함하는 층상 촉매와 접촉시키는 단계; 및

[0018] 가스에 또한 함유된 암모니아에 영향 없이 상부 제1 층에서 일산화탄소와 휘발성 유기화합물의 양의 적어도 일부를 산화시키고, 암모니아와의 반응에 의해 하부 제2 촉매층에서 질소 산화물의 양을 환원시키는 단계를 포함한다.

[0019] 본 발명에 따른 방법에서 사용하기 위한 350℃ 이하의 온도에서 NH₃의 산화에 활성이 아닌 CO, VOC 산화 촉매가 개발되었다.

[0020] 따라서, 본 발명의 구체예에서 제1 층의 산화 촉매는 팔라듐, 산화바나듐 및 산화티타늄으로 구성된다.

[0021] 본 발명의 추가의 구체예에 따라서 텅스텐, 몰리브데늄, 바나듐 및 티타늄의 산화물을 포함시키는데 있어서 상업용 NH₃-SCR 촉매, 예를 들어 NH₃-SCR 촉매에 이 촉매를 코팅함으로써, 결과의 촉매는 CO 및 VOC를 산화시키지만 암모니아는 산화시키지 않는 제1 촉매층과 NH₃-SCR-단독 촉매의 제2 층으로 구성된다.

[0022] 도면의 도 1을 보면, 350℃ 이하의 가스 온도에서 CO 및 VOC가 층상 촉매(1)의 제1 산화층(2)에서 CO₂로 산화될 것이고, NOx 감소를 위한 모든 분사된 NH₃는 산화층(2)을 통해 동시에 확산하여 하부 SCR 촉매층(3)에서 대신에

반응할 것이다.

- [0023] 제1 촉매층의 기공 구조 및 두께를 증진시킴으로써 NO_x와 NH₃는 둘 다 하부 SCR 촉매에 쉽게 접근할 것이며, 산화 촉매층을 가로지른 시약의 확산 속도로 인하여 아주 제한된 SCR 활성이 손실될 것이다.
- [0024] 따라서, 본 발명의 추가의 구체예에서 제1 촉매층은 10 내지 20 미크론, 바람직하게 10 내지 50 미크론의 층 두께를 가진다.
- [0025] 상기 설명된 본 발명에 따른 방법에서, 연도 가스 또는 배기 가스는 층상 촉매의 위나 하류에서 종래의 비-층상 SCR 촉매로 추가로 처리될 수 있다.
- [0026] 본 발명은 추가하여 일산화탄소와 휘발성 유기 화합물의 산화 및 암모니아와의 반응에 의한 질소 산화물의 선택적 환원을 동시에 수행하기 위한 촉매를 제공하며, 이 촉매는 산화 촉매의 제1 층과 제1 층을 완전히 지지하는 NH₃-SCR 촉매의 제2 층을 포함한다.
- [0027] 바람직하게, 산화 촉매는 팔라듐, 바나듐의 산화물 및 티타늄의 산화물로 구성된다.
- [0028] 본 발명의 한 구체예에 따른 바람직한 산화 촉매는 또한 TiO₂와 바나듐 산화물 양자의 존재로 인해 어떤 SCR 활성을 가진다. 따라서, 충분한 SCR 활성이 암모니아의 첨가를 증가시킬 필요 없이 보존된다. 이 방식에서, CO와 NO_x의 바람직한 제거가 유의하게 감소된 촉매 부피에서 달성될 수 있다.
- [0029] 본 발명의 한 구체예에서, 제1 촉매층은 10 내지 200 미크론, 바람직하게 10 내지 50 미크론의 층 두께를 가진다.
- [0030] 모노리스 형태로 층상 촉매를 구성할 때, 결과의 모노리스 촉매는 모노리스 길이를 가로질러 균일한 촉매 조성을 가질 것이다. CO, VOC 및 NO_x 제거는 모노리스의 전 길이를 따라 동시에 진행된다.
- [0031] 실시예
- [0032] V/Ti 기재 상업용 SCR 촉매가 TiO₂ 상의 0.45 wt% Pd, 4.5 wt% V₂O₅로 구성된 촉매로 코팅되었다. NO_x 제거 효율이 측정되었고, 산화 촉매로 코팅되지 않은 동일한 SCR 촉매의 NO_x 제거 효율과 비교되었다. 시험 결과 및 조건을 아래 표 1에 나타낸다.

표 1

[0033]

	DeNO _x , %	DeCO, %	NH ₃ 슬립, ppmv
SCR	93.5	0	5.7
산화+SCR	92.9	97.8	4.4

- [0034] 시험 조건:
- [0035] 가스 유입물 조성: 50 ppmv NO_x, 55 ppmv NH₃, 100 ppmv CO, 15 %vol O₂, 10 %vol H₂O, 나머지 N₂; 가스 공간 속도, NHSV = 27 000 h⁻¹; 온도 350℃.
- [0036] 표 1로부터 분명한 대로, 두 시험에서 동일한(실험 불확실성 내에서) NO_x 제거 효율이 얻어졌다.

도면

도면1

