



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0086544  
(43) 공개일자 2019년07월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**F01N 3/20** (2006.01) **F01D 25/30** (2006.01)  
**F01N 13/00** (2010.01) **F01N 3/10** (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
**F01N 3/2066** (2013.01)  
**F01D 25/305** (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-7018516  
(22) 출원일자(국제) 2017년11월29일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2019년06월26일  
(86) 국제출원번호 PCT/GB2017/053599  
(87) 국제공개번호 WO 2018/100368  
국제공개일자 2018년06월07일  
(30) 우선권주장  
62/428,589 2016년12월01일 미국(US)

(71) 출원인  
존슨 맷제이 퍼블릭 리미티드 컴파니  
영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링던 스트리트 25  
5티에이치 플로어  
(72) 발명자  
앤더슨 폴 조셉  
미국 19403 펜실베니아주 오듀본 스위트 넘버100  
포지 애비뉴 900 존슨 맷제이 인코포레이티드  
듀라 케빈  
미국 19403 펜실베니아주 오듀본 스위트 넘버100  
포지 애비뉴 900 존슨 맷제이 인코포레이티드  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
양영준, 류현경

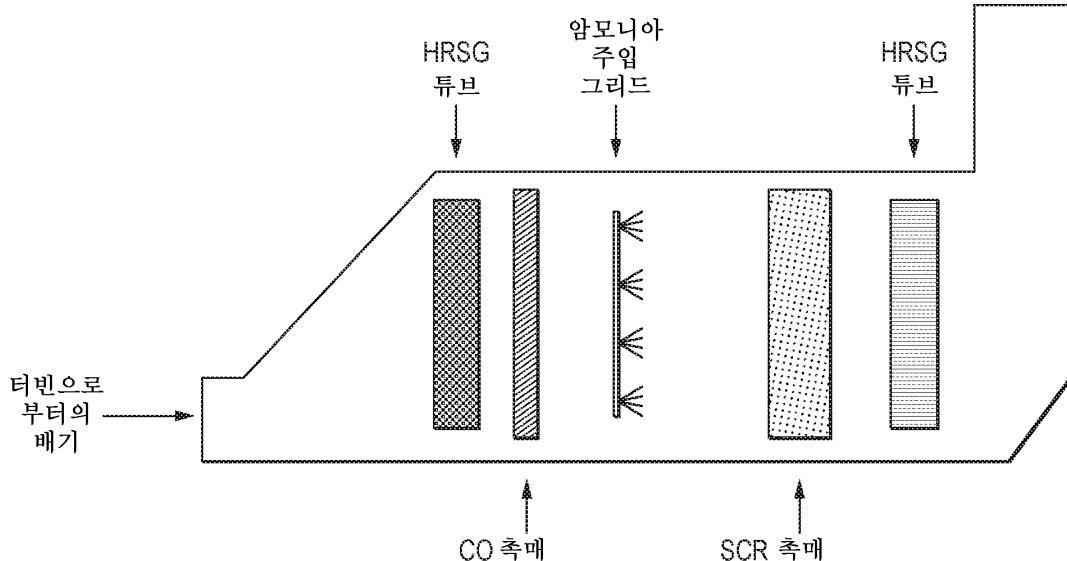
전체 청구항 수 : 총 34 항

(54) 발명의 명칭 NO<sub>x</sub>의 고정원의 배기 시스템 내의 노화된 SCR 촉매층의 유효 수명을 연장시키는 방법

### (57) 요 약

시스템으로부터 대기로 배출된 배기 가스가 NO<sub>x</sub> 및 암모니아 배출 둘 다에 대한 금지된 한계치를 계속해서 충족 시키도록, NO<sub>x</sub>의 고정원의 처리 시스템 이후에 배기 가스 내의, 질소 환원제 존재 하 질소 산화물 (NO<sub>x</sub>)의 이질소 (N<sub>2</sub>)로의 전환을 촉매하는 노화된 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매층의 유효 수명을 연장시키는 방법이며, 노화된 (뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



SCR 촉매층 하류에, 산소를 또한 함유하는 배기 가스 내의 암모니아를 질소 및 물로 전환시키기 위한 촉매 (AS C)를 포함하는 부가적인 허니콤 기판 모노리스 또는 플레이트-유형 기판을 개장하는 단계를 포함하며, 여기서 산소를 또한 함유하는 배기 가스 내의 암모니아를 질소 및 물로 전환시키기 위한 촉매를 포함하는 허니콤 기판 모노리스의  $k_{NO_x}$ 는 300 내지 400°C에서 80 m/hr 이상이고, 여기서 공기 중 10%  $H_2O$  (스팀으로서)로 450°C에서 48시간 동안 노화된 촉매의 샘플의  $k_{NO_x}$ 는 50 ppm CO, 30 ppm NO, 36 ppm  $NH_3$ , 15%  $O_2$ , 8% 물, 3%  $CO_2$  및 나머지  $N_2$ 인 가스 조성을 사용하여 실험실 규모 반응기 내의 SCR 활성 시험에 의해 결정되는 것인 방법이 제공된다.

## (52) CPC특허분류

*F01N 13/009* (2015.01)*F01N 3/106* (2013.01)*F01N 2370/04* (2013.01)*F01N 2450/40* (2013.01)*F01N 2570/18* (2013.01)*F01N 2590/10* (2013.01)*F01N 2610/02* (2013.01)*Y02E 20/16* (2013.01)*Y02T 10/24* (2013.01)

## (72) 발명자

## 카라프 신디

미국 30005 조지아주 알파레타 스위트 204 알더만  
드라이브 1121 존슨 맷제이 인코포레이티드

## 렙 데이비드

미국 30005 조지아주 알파레타 스위트 204 알더만  
드라이브 1121 존슨 맷제이 인코포레이티드

## 예 토마스

미국 19403 펜실베니아주 오듀본 스위트 넘버100  
포지 애비뉴 900 존슨 맷제이 인코포레이티드

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

시스템으로부터 대기로 배출된 배기 가스가  $\text{NO}_x$  및 암모니아 배출 둘 다에 대한 금지된 한계치를 계속해서 충족 시키도록,  $\text{NO}_x$ 의 고정원의 처리 시스템 이후의 배기 가스 내의, 질소 환원제 존재 하 질소 산화물 ( $\text{NO}_x$ )의 이질소 ( $\text{N}_2$ )로의 전환을 촉매하는 노화된 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매층의 유효 수명을 연장시키는 방법이며, 노화된 SCR 촉매층 하류에, 산소를 또한 함유하는 배기 가스 내의 암모니아를 질소 및 물로 전환시키기 위한 촉매를 포함하는 허니콤 기판 모노리스 또는 플레이트-유형 기판을 개장하는 단계를 포함하며, 여기서 산소를 또한 함유하는 배기 가스 내의 암모니아를 질소 및 물로 전환시키기 위한 촉매를 포함하는 허니콤 기판 모노리스의  $k\text{NO}_x$ 는 약 250 내지 약 400°C에서 약 80 m/hr 이상이고, 여기서 공기 중 10%  $\text{H}_2\text{O}$  (스팀으로서)로 450°C에서 48시간 동안 노화된 촉매의 샘플의  $k\text{NO}_x$ 는 50 ppm  $\text{CO}$ , 30 ppm  $\text{NO}$ , 36 ppm  $\text{NH}_3$ , 15%  $\text{O}_2$ , 8% 물, 3%  $\text{CO}_2$  및 나머지  $\text{N}_2$ 인 가스 조성을 사용하여 실험실 규모 반응기 내의 SCR 활성 시험에 의해 결정되는 것인 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 촉매를 포함하는 허니콤 기판 모노리스 또는 플레이트-유형 기판의  $k\text{NO}_x$ 가 약 300 m hr 이하인 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 촉매를 포함하는 허니콤 기판 모노리스 또는 플레이트-유형 기판의  $k\text{NO}_x$ 가 약 300 내지 약 400°C에서 약  $90 < k\text{NO}_x < 300$  m/h인 방법.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 산소를 또한 함유하는 배기 가스 내의 암모니아를 질소 및 물로 전환시키기 위한 촉매가 약 250°C 초과에서 > 약 70%의  $\text{NH}_3$ 를 전환시키는 것인 방법.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 산소를 또한 함유하는 배기 가스 내의 암모니아를 질소 및 물로 전환시키기 위한 촉매가 약 300°C 초과에서 > 약 80%의  $\text{NH}_3$ 를 전환시키는 것인 방법.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 산소를 또한 함유하는 배기 가스 내의 암모니아를 질소 및 물로 전환시키기 위한 촉매가 약 400°C 미만에서  $s\text{NO}_x = \text{NO}_x \text{ 유출} / (\text{NH}_3 \text{ 유입} - \text{NH}_3 \text{ 유출}) < \text{ 약 } 20\%$ 이며,  $s\text{NO}_x$ 는  $k\text{NO}_x$ 를 결정하기 위한 제1항에 정의된 동일한 조건을 사용하여 결정되는 것인 방법.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 산소를 또한 함유하는 배기 가스 내의 암모니아를 질소 및 물로 전환시키기 위한 촉매가 약 350°C 미만에서  $s\text{NO}_x < \text{ 약 } 10\%$ 인 방법.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 산소를 또한 함유하는 배기 가스 내의 암모니아를 질소 및 물로 전환시키기 위한 개장된 촉매와 배기 가스가 접촉하는 공간 속도가 50,000 내지 500,000  $\text{h}^{-1}$ 인 방법.

**청구항 9**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 산소를 또한 함유하는 배기 가스 내의 암모니아를 질소 및 물로 전환시키기 위한 개장된 촉매가 선택적 촉매 환원 촉매, 및 내화 산화물 지지체 상에 지지된 백금족 금속을 포함하는 것인 방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 내화 산화물 지지체 상에 지지된 백금족 금속 중에서 백금족 금속이 약 1 내지 약  $40 \text{ g/ft}^3$  으로 로딩되는 것인 방법.

**청구항 11**

제9항 또는 제10항에 있어서, SCR 촉매가, 아나타제 형태의 티타니아 상에 지지되고 텅스타 또는 몰리브데나로 촉진된 바나디아인 방법.

**청구항 12**

제9항 또는 제10항에 있어서, SCR 촉매가 금속 촉진된 분자체인 방법.

**청구항 13**

제9항 또는 제10항에 있어서, SCR 촉매가, 아나타제 형태의 티타니아 상에 지지되고 텅스타 또는 몰리브데나로 촉진된 바나디아와 금속 촉진된 분자체와의 혼합물을 포함하는 것인 방법.

**청구항 14**

제12항 또는 제13항에 있어서, 분자체가 알루미노실리케이트 제올라이트인 방법.

**청구항 15**

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 분자체가 8개 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 것인 방법.

**청구항 16**

제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 분자체가 CHA, AEI 또는 AFX인 프레임워크 타입 코드를 갖는 것인 방법.

**청구항 17**

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 분자체가 프레임워크 타입 코드 BEA, MOR, MFI 또는 FER을 갖는 것인 방법.

**청구항 18**

제12항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 촉진된 분자체 내의 금속이 구리 및/또는 철인 방법.

**청구항 19**

제9항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 백금족 금속을 위한 내화 산화물 지지체가 실리카-도핑된 알루미나, 티타니아 또는 임의로 도핑된 지르코니아인 방법.

**청구항 20**

제9항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 허니콤 기판 모노리스 또는 플레이트-유형 기판이 소정의 축 길이를 갖고, 내화 산화물 지지체 상에 지지된 백금족 금속을 포함하는 제1 워시코트 층, 및 SCR 촉매를 포함하는 제2 워시코트 층으로 코팅되는 것인 방법.

**청구항 21**

제20항에 있어서, 제1 층이 허니콤 기판 모노리스의 제1 단부에서부터 코팅된 제1 구역 내에 배치되고, 제2 층

이 허니콤 기판 모노리스 또는 플레이트-유형 기판의 제2 단부에서부터 코팅된 제2 구역 내에 배치되며, 제2 층은 제1 층으로부터 상류에 배치되는 것인 방법.

### 청구항 22

제21항에 있어서, 제1 구역이 허니콤 기판 모노리스 또는 플레이트-유형 기판의 측 길이보다 더 작고, 제2 구역의 제2 층이 적어도 부분적으로 제1 층 위에 놓이는 것인 방법.

### 청구항 23

제21항에 있어서, 제2 층이 허니콤 기판 모노리스 또는 플레이트-유형 기판의 전체 측 길이까지 연장되는 것인 방법.

### 청구항 24

제20항에 있어서, 제1 층이 허니콤 기판 모노리스의 전체 측 길이까지 연장되어 있고, 제2 층은 제1 층 위에 놓이며, 허니콤 기판 모노리스 또는 플레이트-유형 기판의 전체 측 길이까지 연장되는 것인 방법.

### 청구항 25

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서,  $\text{NO}_x$  배출에 대한 금지된 한계치가 2 ppm 이하인 방법.

### 청구항 26

제1항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 암모니아 배출에 대한 금지된 한계치가 10 ppm 이하인 방법.

### 청구항 27

제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, SCR 촉매층과 배기 가스가 접촉하는 온도가 약 200°C 내지 약 450°C인 방법.

### 청구항 28

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 질소 환원제가 암모니아 ( $\text{NH}_3$ )인 방법.

### 청구항 29

제1항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 노화된 SCR 촉매층과 접촉하는  $\text{NO}_x$  분자에 대한 암모니아 분자의 알파 비가 약 0.90 내지 약 2.00인 방법.

### 청구항 30

제1항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서,  $\text{NO}_x$ 의 고정원이 발전소, 산업용 히터, 열병합 발전 플랜트, 조합 사이클 전력 발생 플랜트, 목재-연소 보일러, 고정식 디젤 엔진, 고정식 천연 가스-연소 엔진, 해양용 추진 엔진, 디젤 기관차 엔진, 산업 폐기물 소각로, 도시 폐기물 소각로, 화학 플랜트, 유리 제조 플랜트, 강철 제조 플랜트 또는 시멘트 제조 플랜트인 방법.

### 청구항 31

제1항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 배기 가스가 열병합 플랜트, 바람직하게는 고정식 천연 가스-연소 엔진의 생성물인 방법.

### 청구항 32

제30항 또는 제31항에 있어서, 처리 시스템 이후의 배기 가스가 열 회수 스텁 발생기 (HRSG)를 포함하는 것인 방법.

### 청구항 33

제1항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, SCR 촉매가 기판 상에 코팅된 워시코트이거나, 또는 압출된 허니콤

본체의 구성요소인 방법.

### 청구항 34

제33항에 있어서, SCR 촉매가 하기 중 1종인 방법:

- (i) 아나타제 형태의 티타니아 상에 지지되고 텅스타 또는 몰리브데나로 촉진된 바나디아;
- (ii) 금속 촉진된 분자체; 또는
- (iii) 아나타제 형태의 티타니아 상에 지지되고 텅스타 또는 몰리브데나로 촉진된 바나디아와 금속 촉진된 분자체와의 혼합물.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001]

본 발명은,  $\text{NO}_x$ 의 고정원의 배기 시스템 내의 노화된 선택적 촉매 환원 촉매층의 유효 수명을 연장시키는 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002]

천연 가스, 경질 중류물 또는 합성가스 (예를 들어 석탄에서 유래된 것)에 의해 연료공급되는 현대의 전력 발생기는 조합 사이클 가스 터빈을 작동시키며, 여기서 가스는 제1 사이클 내에서 전기를 발생하도록 가스 터빈 내에서 연소되고, 가스의 연소로부터 발생된 열은 제2 사이클 내의 스텀-작동식 열기관 내에 회수된다. 이들 두 사이클의 조합은 시스템의 알짜 전체 효율을 증가시킨다. 제2 사이클은 전형적으로, 열 회수 스텀 발생기 (HRSG: Heat Recovery Steam Generator) 시스템으로서 공지된 것 내에서 수행되며, 이는 전형적으로 또한, 제1 사이클 내의 가스의 연소로부터 초래된 배기 가스 내의 질소 산화물 ( $\text{NO}_x$ ), 일산화탄소 (CO) 및 미연소 탄화수소 (HC)를 포함한 성분들을 처리하기 위한 촉매 성분을 포함한다. 이들 촉매 성분의 촉매 활성은, 처리되는 배기 가스의 열을 촉매 성분 자체로 전달함으로써 촉진된다. 온도-최적화된 촉매 활성을 위해 HRSG 시스템 내에서 촉매 성분의 위치가 선택될 수 있다.

[0003]

고정원, 주로 발전소, 산업용 히터, 열병합 플랜트, 예컨대 목재-연소 보일러, 고정식 디젤 및 가스 엔진, 해양용 추진 엔진, 디젤 기관차 엔진, 산업 및 도시 폐기물 소각로, 화학 플랜트, 및 유리, 강철 및 시멘트 제조 플랜트로부터의  $\text{NO}_x$ 의 배출은 주요한 환경 문제를 나타낸다.  $\text{NO}_x$ 는 대류권 내의 오존의 형성, 산성비의 생성, 및 인간의 호흡기 문제로 이어진다.  $\text{NO}_x$ 는, 공기 중 존재하는  $\text{N}_2$  및  $\text{O}_2$ 의 조합에 의해 연소 공정에서 열적으로 형성된다. 약  $1,500^\circ\text{C}$  초과의 온도에서, 이 반응은 젤도비치(Zeldovich) 메카니즘이라 불리우는 잘 특징화된 메카니즘을 통해 상당한 속도로 진행된다.

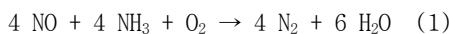
[0004]

다양한 규제 기구에 의해 명시된  $\text{NO}_x$  배출 기준을 충족시키기 위해, 배기 (연도) 가스의 후처리 방법이 요구된다. 이러한 후처리 방법 중에는, 선택적 촉매 환원 (SCR) 방법이 가장 잘 개발되어 있고, 그의 효율, 선택성 ( $\text{N}_2$  생성물에 대한) 및 경제성으로 인해 고정원으로부터의  $\text{NO}_x$  배출의 제어에 있어서 세계적으로 가장 많이 사용된다. SCR 반응은 일반적으로,  $\text{NO}_x$ 를 암모니아 ( $\text{NH}_3$ )에 의해 환원시켜 물 및 질소를 형성하는 것으로 이루어진다.

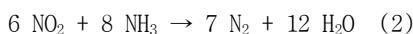
[0005]

SCR  $\text{NO}_x$  환원에 수반된 주요 반응은 반응 (1), (2) 및 (3)으로 제시되어 있다:

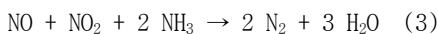
[0006]



[0007]



[0008]



[0009]

반응 (1) 내지 (3)을 촉진하는 3가지 유형의 촉매가 개발된 바 있다: 귀금속, 금속 산화물 및 금속 촉진된 제올라이트. 귀금속 SCR 촉매는 주로 저온 및 천연 가스 적용예에 있어서 고려되는데, 그 이유는 약  $200^\circ\text{C}$  초과에서 바람직하지 못하게  $\text{SO}_2$  산화를 촉진할 수 있기 때문이다.

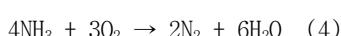
- [0010] 300-400°C 적용예를 위해 개발된 다양한 금속 산화물 SCR 촉매 중에는, 아나타제 형태의 티타니아 상에 지지되고 텅스타 또는 몰리브데나로 촉진된 바나디아가  $\text{SO}_2$  산화 반응에 대해 활성이 낮고 황산화를 저지하는 것으로 밝혀졌다.
- [0011] 고정원  $\text{NO}_x$  배출물의 처리를 위한 상업적 제올라이트 SCR 촉매는 모르데나이트를 포함한다 (문헌 [R.H. Heck et al., "Catalytic Air Pollution Control - Commercial Technology", 3<sup>rd</sup> Edition (2009), John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey] 참조). 특히 챕터 12를 참조한다.
- [0012] 금속 산화물 촉매가 열적으로 불안정할 수 있는 경우에는, 고온, 즉, 최대 600°C에서 가스-연소 열병합 플랜트 내 주로 사용되는 SCR로, Fe-촉진된 제올라이트 촉매가 제안된 바 있다.
- [0013] 상업적 SCR 촉매는 압출된 허니콤 모노리스, 플레이트의 형태로, 또는 불활성 허니콤 모노리스 상의 코팅으로서 전개된다.
- [0014]  $\text{NO}_x$  배출의 고정원에의 SCR 방법의 적용 배경에 대한 보다 완전한 설명에 대해서는, 문헌 [P. Forzatti, App. Cat A: General 222 (2001) 221-236]을 참조한다.
- [0015] 반응 (3)은 반응 (1) 또는 특히 반응 (2)에 비해 상대적으로 빠른 반응인 것으로 공지되어 있어 바람직하다. 이를 위해서 SCR 촉매의 상류에 배치된 적합한 산화 촉매가 또한 배기 가스 내의 CO 및 HC 성분의 처리와 관련이 있다. 암모니아의 비효율적인 소비 ( $\text{NO}_x$ 로의 산화에 의해)와 그 결과에 따른 전체 시스템 전환 성능의 감소를 피하기 위해, 일반적으로 SCR 촉매 상류에의 환원제 주입이 산화 촉매의 하류에서 수행된다. 암모니아 주입은 암모니아 주입 그리드 (AIG)와 같은 적합한 장치를 통해 수행될 수 있다.
- [0016] HRSG 시스템 내의  $\text{NO}_x$ 를 처리하기 위해 상기 SCR 촉매 중 임의의 것을 사용할 수 있지만, 가스 연소 배기 가스 온도는 일반적으로, 상기한 금속 산화물 또는 금속 촉진된 제올라이트가 적절할 것을 필요로 한다.
- [0017] 가스 터빈 배출 제어 시스템은 일반적으로, CO 산화 촉매 (CO-Ox)에 이어 암모니아 주입 그리드 (AIG) 및 최종적으로 SCR 촉매층 (SCR)을 포함한다. 촉매 시스템이 노화됨에 따라, CO 전환율은 떨어지고 SCR 성능은 저하된다. 시스템 전체  $\text{NO}_x$  배출을 미리 규정된 최소치로 또는 그 미만으로 유지하기 위해, 플랜트 오퍼레이터는 암모니아: $\text{NO}_x$  비를 증가시켜 계속해서 반응 (1), (2) 및 (3)을 구동시킨다. 그러나, 이는 암모니아 배출 ("슬립")을 증가시키고, 환원제의 소비를 통해 작동 비용을 증가시킨다. 암모니아 슬립이란,  $\text{NO}_x$ 와 환원제의 불완전한 반응으로부터 초래되는 미반응된 암모니아의 배출을 지칭한다. 암모니아 슬립은 황산암모늄의 형성을 야기할 수 있으며, 이는 하류 구성요소를 폐색 또는 부식시킬 수 있고, 바람직하지 못하게 대기로의 미립자 물질 (PM2.5) 배출의 원인일 수 있다. 미국에서는, 허용 암모니아 슬립 수준이 전형적으로 2 내지 10 ppm이다.
- [0018] 궁극적으로, SCR 촉매 활성은, 암모니아: $\text{NO}_x$  비가 미리 규정된 최대치를 초과하지 않으면서 더 이상 증가할 수 없는 시점까지 저하된다. 이 시점에서, 전형적인 관행은, 시스템이 배출 기준에 계속 부합하도록, 소비된 촉매를 제거 및 처분하고 새로운 촉매로 교체하는 것이다.
- 발명의 내용**
- [0019] 본 발명자들은 이하, 매우 놀랍게도, 가스 터빈의 배기 시스템 내의 수명 종료 SCR 촉매층이  $\text{NO}_x$ 를 금지된 한계치 이내까지 처리하는 능력을, 수명 종료 SCR 촉매층 하류에 암모니아 슬립 처리용 촉매 (본원에서 암모니아 슬립 촉매 또는 "ASC"라 지칭됨)를 개장함으로써 수명 종료 SCR 촉매 자체를 교체하는 것보다 더 경제적으로, 금지된  $\text{NH}_3$  슬립 한계치를 초과하지 않으면서 50%까지 만큼 연장시킬 수 있음을 발견하였다. 이러한 발견은, SCR 촉매층 부피에 비해 상대적으로 작은 촉매 부피를 사용하여 유익을 얻을 수 있고, 그 결과 시스템에 부가된 부가적인 배압이 무시할만하며 전체 전력 발생 효율에 유의하게 영향을 미치지 않는다는 상당한 이점을 갖는다.
- [0020] 한 측면에 따라, 본 발명은, 시스템으로부터 대기로 배출된 배기 가스가  $\text{NO}_x$  및 암모니아 배출 둘 다에 대한 금지된 한계치를 계속해서 충족시키도록,  $\text{NO}_x$ 의 고정원의 처리 시스템 이후의 배기 가스 내의, 질소 환원제 존재하 질소 산화물 ( $\text{NO}_x$ )의 이질소 ( $\text{N}_2$ )로의 전환을 촉매하는 노화된 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매층의 유효 수명을 연장시키는 방법이며, 노화된 SCR 촉매층 하류에, 산소를 또한 함유하는 배기 가스 내의 암모니아를 질소 및 물로 전환시키기 위한 촉매를 포함하는 허니콤 기판 모노리스 또는 플레이트-유형 기판을 개장하는 단계를 포함하

며, 여기서 산소를 또한 함유하는 배기 가스 내의 암모니아를 질소 및 물로 전환시키기 위한 촉매를 포함하는 허니콤 기판 모노리스의  $kNO_x$ 는 약 250 내지 약 400°C에서 약 80 m/hr 이상이고, 여기서 공기 중 10%  $H_2O$  (스팀으로서)로 450°C에서 48시간 동안 노화된 촉매의 샘플의  $kNO_x$ 는 50 ppm CO, 30 ppm NO, 36 ppm  $NH_3$ , 15%  $O_2$ , 8% 물, 3%  $CO_2$  및 나머지  $N_2$ 인 가스 조성을 사용하여 실험실 규모 반응기 내의 SCR 활성 시험에 의해 결정되는 것인 방법을 제공한다.

[0021] 본 발명은 여러 유의한 이점을 제공한다. SCR 촉매의 유효 수명을 최대 2배 만큼 연장시킬 수 있다. 이는, 상대적으로 큰 SCR 촉매 부피를 재생시켜야 하거나 또는 상당한 기간 동안 매립지로 보낼 필요가 없다는 점에서 공급원의 지속가능한 사용을 촉진한다.

[0022] 실제로, 산소를 또한 함유하는 배기 가스 내의 암모니아를 질소 및 물로 전환시키기 위한 촉매를 포함하는 개장된 허니콤 기판 모노리스 또는 플레이트-유형 기판의 비교적 작은 부피는, 개장된 촉매가 SCR 촉매의 교체 비용보다 더 낮은 비용으로 제조될 수 있게 하는 요인 중 하나일 뿐이다. 개장된 촉매의 비용은 SCR 촉매 교체 비용보다 20% 넘게 더 저렴할 수 있다.

[0023] 암모니아 슬립 촉매는 하기 전체 반응을 선택적으로 촉진하도록 설계된다:



[0025] 하기에서 보다 상세히 기재된 바와 같이, 미국 특허 출원 공개 번호 2007/0110643 A1, 2016/0245139 A1 및 2016/0256823 A1에는, 가스 터빈 엔진의 배기 시스템 내의 SCR 촉매와 조합하여 또는 그로부터의 하류에 암모니아 슬립 촉매 (암모니아 산화 ("AMOX") 촉매라고도 공지됨)를 사용하는 것이 제안되어 있다.

[0026] 그러나, 전력 발생 플랜트 오퍼레이터는 일반적으로, 새로 설치된 SCR 촉매층으로부터 하류에 암모니아 슬립 촉매를 포함하지 않는데, 그 이유는 SCR 촉매층이 상기 기재된 바와 같이  $NO_x$ 를 무시할만한 암모니아 슬립에서 전환시킬 수 있고, 어느 경우든 비교적 낮은 수준의 암모니아를 대기로 배출하는 것이 가능하기 때문이다. 따라서, 이를 공보에 의해 제안된 시스템 내의 암모니아 슬립 촉매의 부가는 불필요하며, 바람직하지 못하게 경제적 비용을 증가시키고, 시스템을 설치하는 플랜트 오퍼레이터에 부담이 된다.

[0027] 미국 특허 출원 공개 번호 2007/0110643 A1에는, 전력 발생소의 가스 터빈 엔진에 의해 생성된 것과 같은 배기 가스 스트림 내의  $NO_x$ , HC 및 CO의 농도를 감소시키기 위한 배기 가스 처리 장치가 개시되어 있다. 처리 장치는, 암모니아 주입 장치의 하류에 위치한 하류 환원-플러스-산화 부분 및 상류 환원-단독 부분을 갖는 다기능 촉매 요소를 포함한다.  $NO_x$ 의 선택적 촉매 환원 (SCR)은 과잉의 화학량론적 농도의 암모니아를 주입함으로써 촉매 요소의 상류 부분에서 촉진되며, 여기서 생성된 암모니아 슬립은 촉매 요소의 하류 부분에서 산화된다. 암모니아의 산화에 의해 생성된 임의의 추가적인  $NO_x$ 는 하류 부분에서 추가로 환원된 후 대기로 보내진다.

[0028] 미국 특허 출원 공개 번호 2016/0245139 A1에는, 전력을 생성하도록 공기 중 연료를 연소시키기 위한 열원을 포함하는 전력 발생 장치용 배기 시스템이며, 상기 배기 시스템은 유동 배기 가스를 수용하도록 적합화되고, 제1 산화 촉매 및 제2 촉매를 포함하는 배기 가스 처리용 촉매 시스템을 포함하며, 여기서 제1 산화 촉매는 유동 배기 가스가 제2 촉매에 앞서 제1 산화 촉매와 접촉하도록 열원으로부터 하류에 위치하는 것인 배기 시스템이 개시되어 있다.

[0029] 미국 특허 출원 공개 번호 2016/0256823 A1에는, 엔진 시스템의 배기 도관에 유체 커플링된 질소 산화물 환원 촉매를 포함하는 시스템이 개시되어 있다. 질소 산화물 환원 촉매는 엔진 배기물 내의 질소 산화물을 감소시키도록 구성된다. 시스템은 또한, 엔진 배기물 내의 암모니아를 감소시키도록 구성되고 질소 산화물을 환원 촉매 하류의 배기 도관에 유체 커플링된 암모니아 산화 촉매를 포함한다. 추가로, 시스템은, 배기 도관 내로의 환원 제의 주입을 제어하고, 질소 산화물을 환원 촉매의 제1 질소 산화물 전환 속도를 결정하고, 질소 산화물을 환원 촉매의 암모니아 저장 값을 결정하며, 암모니아 산화 촉매 상류의 엔진 배기물의 제1 온도를 결정하도록 구성된 환원제 주입 제어 시스템을 포함한다. 환원제 주입 제어 시스템은 또한, 제1 질소 산화물 전환율, 암모니아 저장 값, 및 제1 온도에 기반하여 환원제의 주입을 증가 또는 감소시키도록 구성된다.

[0030] 미국 특허 공개 번호 7727499에는, 암모니아에 의한 질소 산화물 ( $NO_x$ )의 환원을 위해 선택적 촉매 환원 (SCR) 적용된 연도 및 배기 가스로부터 초래된 과잉의 암모니아 ( $NH_3$ ) 가스 ("암모니아 슬립")를 산화에 의해 제거하는 방법이 개시되어 있다. 보다 구체적으로, 방법은, 질소 산화물 ( $NO_x$ )의 형성을 최소화하면서, 암모니아 및

일산화탄소 (CO) 둘 다의 산화를 촉매하도록, 제올라이트, 1종 이상의 귀금속 및 비귀금속 화합물로 이루어진 암모니아 산화 촉매를 사용한다.

[0031] 속도 상수  $kNO_x$ 는 하기와 같이 정의된다:

[0032] 속도 상수 ( $kNO_x$  (m/hr)) = -면적 속도 ( $A_v$  (m/hr)) \*  $\ln(1-NO_x$  전환율/100)

[0033] 여기서 면적 속도  $A_v$  (m/hr) =  $Q$  (부피 유속 ( $m^3/hr$ ))/ $A_{cat}$  (촉매 표면적 ( $m^2$ ))이다.

[0034] 이들 방정식으로부터, 촉매에 대한  $kNO_x$  상수는 허니콤 기판 모노리스 또는 플레이트-유형 기판의 피치 (또는 제곱인치당 셀 수) 및 또한 그에 따른 허니콤 기판 모노리스 또는 플레이트-유형 기판의 부피와 무관함을 알 수 있다.

[0035] 실제로, 산소를 또한 함유하는 배기 가스 내의 암모니아를 질소 및 물로 전환시키기 위한 촉매, 즉, 암모니아 슬립 촉매 (ASC)는, 경제적으로 가능한 한 낮은 압력 강하를 갖는다. 이는, 시스템 내의 ASC의 부가가, 단독의 SCR 촉매를 포함하는 시스템에 비해 부가적인 에너지 투입을 수용해야 하는 부가적인 압력 강하를 생성하기 때문이다. 이와 같은 부가적인 에너지 투입은, 시스템 내의 임의의 부가적인 에너지 요구량이 전체적으로 전력 발생 사이클의 효율을 감소시킬 수 있기 때문에 가스 터빈 전력 발생에 있어서 중요할 수 있다.

[0036] 압력 강하의 중요한 구성요소는 ASC 총의 깊이이다. ASC 총의 깊이는, 예를 들어, ASC를 포함하는 기판 모노리스의 피치 (또는 허니콤 셀 밀도) 및  $kNO_x$ , 작동 온도에 의해 영향을 받을 수 있다. 따라서, 예를 들어, 고정된 ASC 피치를 위해,  $kNO_x$ 를 낮춤으로써, 더 큰 기하학적 ASC 표면적 (및 그에 따른 기판 모노리스 부피 및 발생되는 증가된 배압)을 보상해야 한다.

[0037] 유사하게, ASC 기판 모노리스의 피치를 낮춤으로써, 증가된 촉매 부피를 보상해야 하고 고정된  $kNO_x$ 를 유지해야 할 것이다.

[0038] 따라서, 사용되고 있는 촉매의 온도 및 시스템 내의 ASC의 위치에 따라, 적어도 기판 모노리스의 피치, 기판 모노리스의 부피, 기판 모노리스의 기하학적 표면적 및 ASC의 조성 간에 균형을 이루어야 하며, 어느 파라미터를 선택할지는 비용 및 작동상 고려사항에 기반하여 결정할 수 있고, 총칭적으로  $kNO_x$ 로 포괄된다.

[0039] 촉매를 포함하는 허니콤 기판 모노리스 또는 플레이트-유형 기판의  $kNO_x$ 는 약 300 m/hr 이하일 수 있다.

[0040] 바람직하게는, 촉매를 포함하는 허니콤 기판 모노리스 또는 플레이트-유형 기판의  $kNO_x$ 는 약 300 내지 약 400°C에서 약  $90 < kNO_x <$  약 300 m/h이다.

[0041] 산소를 또한 함유하는 배기 가스 내의 암모니아를 질소 및 물로 전환시키기 위한 촉매는 바람직하게는 250°C 초과에서 약 70%의  $NH_3$ 을, 보다 바람직하게는 약 300°C 초과에서 > 약 80%의  $NH_3$ 을 전환시킨다.

[0042] 산소를 또한 함유하는 배기 가스 내의 암모니아를 질소 및 물로 전환시키기 위한 촉매는 바람직하게는 약 400°C 미만에서  $sNO_x = NO_x$  유출 / ( $NH_3$  유입 -  $NH_3$  유출) < 약 20%, 보다 바람직하게는 약 350°C 미만에서  $sNO_x <$  약 10%이며, 여기서  $sNO_x$ 는 상기에서  $kNO_x$ 를 결정하기 위해 정의된 동일한 조건을 사용하여 결정된다.

[0043] 산소를 또한 함유하는 배기 가스 내의 암모니아를 질소 및 물로 전환시키기 위한 개장된 촉매와 배기 가스가 접촉하는 공간 속도는 50,000 내지 500,000  $h^{-1}$ , 예컨대 100,000 내지 400,000  $h^{-1}$  또는 150,000  $h^{-1}$  내지 350,000  $h^{-1}$ 일 수 있다.

[0044] 산소를 또한 함유하는 배기 가스 내의 암모니아를 질소 및 물로 전환시키기 위한 개장된 촉매는 바람직하게는, 선택적 촉매 환원 촉매, 및 내화 산화물 지지체 상에 지지된 백금족 금속을 포함한다.

[0045] 내화 산화물 지지체 상에 지지된 백금족 금속 중에서 백금족 금속은 약 1 내지 약 40 g/ $ft^3$ , 바람직하게는 약 1 내지 약 25 g/ $ft^3$  또는 약 1 내지 약 10 g/ $ft^3$ 으로 로딩된다. 백금족 금속 로딩이 낮을수록 바람직한데, 그 이유는 그러한 로딩이 반응 (4)에 대한 선택성을 촉진하기 때문이다.

- [0046] 산소를 또한 함유하는 배기 가스 내의 암모니아를 질소 및 물로 전환시키기 위한 개장된 촉매에서 SCR 촉매는, (i) 아나타제 형태의 티타니아 상에 지지되고 텅스타 또는 몰리브데나로 촉진된 바나디아; (ii) 금속 촉진된 분자체; 또는 (iii) 아나타제 형태의 티타니아 상에 지지되고 텅스타 또는 몰리브데나로 촉진된 바나디아와 금속 촉진된 분자체와의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0047] 산소를 또한 함유하는 배기 가스 내의 암모니아를 질소 및 물로 전환시키기 위한 개장된 촉매에서 SCR 촉매가 금속 촉진된 분자체를 포함하는 경우, 바람직하게는 분자체는 알루미노실리케이트 제올라이트이다.
- [0048] 바람직하게는, 산소를 또한 함유하는 배기 가스 내의 암모니아를 질소 및 물로 전환시키기 위한 개장된 촉매에서 SCR 촉매가 금속 촉진된 분자체를 포함하는 경우, 분자체는 8개 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖고, 추가로 바람직하게는 프레임워크 타입 코드 CHA, AEI 및 AFX로 이루어진 군으로부터 선택된다. 열수 노화 및 탄화수소 "코크스화"에 대해 특히 내구성이 알루미노실리케이트 제올라이트는 8개 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖고, 관련 기술분야에서 "소기공" 제올라이트라 지칭된다. 제올라이트는 국제 제올라이트 협회에 의해 그의 프레임워크 타입으로 범주화된다. 그러나, 장기간에 걸친 내구성이 주요 요건이 아닌 특정 적용예에서, 예를 들어 비교적 저온 적용예에서, "중기공" 제올라이트, 예컨대, 프레임워크 타입 코드 MFI 또는 FER을 갖는 것들, 또는 "대기공" 제올라이트, 예를 들어 BEA 또는 MOR은 동등하게 적용가능할 수 있다.
- [0049] 제올라이트의 실리카-대-알루미나 비 (SAR)는, 반응 (1), (2) 및 (3)을 촉진하는 임의의 적절한 SAR일 수 있다. 일반적으로 이것은, 한편으로는 비교적 높은 실리카 함량이 바람직한 것인 열적 안정성과, 비교적 높은 알루미나 함량이 바람직한 것인 이온-교환된 전이 금속의 촉진 효과 간의 균형이다. 실제로, 선택된 SAR은 제올라이트의 프레임워크 타입 코드에 좌우될 수 있지만, 전형적으로 약 10 내지 약 256의 범위 내에 있으며, 여기서 약 15 내지 약 40의 SAR이 CHA, AEI 및 AFX와 같은 소기공 제올라이트에 대해 바람직하다.
- [0050] 바람직하게는, 금속 촉진된 분자체 내의 금속은 구리 및/또는 철이다.
- [0051] 산소를 또한 함유하는 배기 가스 내의 암모니아를 질소 및 물로 전환시키기 위한 개장된 촉매에서 SCR 촉매 내의 백금족 금속을 위한 내화 산화물 지지체는, 실리카-도핑된 알루미나, 티타니아 또는 임의로 도핑된 지르코니아일 수 있다.
- [0052] 산소를 또한 함유하는 배기 가스 내의 암모니아를 질소 및 물로 전환시키기 위한 개장된 촉매에서 SCR 촉매 내의 허니콤 기판 모노리스 또는 플레이트-유형 기판은 소정의 축 길이를 갖고, 내화 산화물 지지체 상에 지지된 백금족 금속을 포함하는 제1 워시코트 층, 및 SCR 촉매를 포함하는 제2 워시코트 층으로 코팅될 수 있다.
- [0053] 제1 워시코트 층은 허니콤 기판 모노리스의 제1 단부에서부터 코팅된 제1 구역 내에 배치될 수 있고, 제2 워시코트 층은 허니콤 기판 모노리스 또는 플레이트-유형 기판의 제2 단부에서부터 코팅된 제2 구역 내에 배치될 수 있으며, 여기서 제2 층은 제1 층으로부터 상류에 배치된다.
- [0054] 대안적으로, 제1 구역은 허니콤 기판 모노리스 또는 플레이트-유형 기판의 축 길이보다 더 작고, 제2 구역의 제2 층은 적어도 부분적으로 제1 층 위에 놓인다. 이러한 경우, 바람직하게는 제2 층은 허니콤 기판 모노리스 또는 플레이트-유형 기판의 전체 축 길이까지 연장될 수 있다.
- [0055] 대안적으로, 제1 층은 허니콤 기판 모노리스 또는 플레이트-유형 기판의 전체 축 길이까지 연장될 수 있고, 제2 층은 제1 층 위에 놓일 수 있으며, 허니콤 기판 모노리스 또는 플레이트-유형 기판의 전체 축 길이까지 연장될 수 있다.
- [0056] 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법에서  $\text{NO}_x$  배출에 대한 금지된 한계치가 2 ppm 이하이고/거나, 암모니아 배출에 대한 금지된 한계치가 10 ppm 이하, 예컨대 5 ppm 미만 또는 2 ppm 미만이다.
- [0057] SCR 촉매층과 배기 가스가 접촉하는 온도는 약 200°C 내지 약 450°C일 수 있다.
- [0058] 질소 환원제는 암모니아 ( $\text{NH}_3$ ) 자체, 히드라진 또는 임의의 적합한 암모니아 전구체, 예컨대 우레아 ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ), 탄산암모늄, 카르bam산암모늄, 탄산수소암모늄 또는 포름산암모늄이다. 배기 가스/암모니아가 SCR 촉매에 진입하기 전에 암모니아 및 배기 가스의 혼합이 가능한 한 완전히 수행되는 것이 중요하다. 이는, 필요에 따라 배압의 증가의 유의한 원인이 아닌 한, 다양한 배플 및 정적 혼합기, 예를 들어 헤링본 및 스큐 채널 형상을 갖는 것을 사용하여 수행될 수 있다. 암모니아와 배기 가스의 양호한 혼합은, 배기 가스를 운반하는 덕트에 걸쳐 환원제 주입의 철저한 2차원 커버리지에 의해 촉진될 수 있다. 이러한 배열은 관련 기술분야에 암모니아 주입 그리드 (AIG)로서 공지되어 있다.

- [0059] 반응 (3) (및 반응 (1) 및 (2) 또한)을 촉진하기 위해, 반응에서 사용된  $\text{NO}_x$  분자에 대한 암모니아 분자의 알파비는 바람직하게는 약 0.90 내지 약 2.00, 바람직하게는 < 약 1.8, 예컨대 약 0.95 내지 약 1.5 또는 1.00 내지 약 1.20이다.
- [0060] SCR 촉매는, 기판, 예컨대 불활성 세라믹 허니콤 모노리스, 예를 들어 코디어라이트로부터 제조된 것, 또는 금속 모노리스 상에 코팅된 워시코트의 형태일 수 있거나, 또는 압출된 허니콤 본체로서 제조될 수 있으며, 여기서 촉매는 결합제 (또는 매트릭스) 성분의 페이스트와 혼합된 다음, 그를 관통하여 연장되어 있는 유동 채널들을 갖는 목적하는 형상으로 압출된다. 압출된 유형의 기판 모노리스를 제조하기 위해 또는 모노리스 기판 상에 코팅하기 위해 본 발명에서 사용되는 제올라이트를 함유하는 워시코트 조성물은 알루미나, 실리카, (비-제올라이트) 실리카-알루미나, 천연 점토,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  및  $\text{SnO}_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 결합제를 포함할 수 있다.
- [0061] 특히, SCR 촉매는, 상기 기재된 산소를 또한 함유하는 배기 가스 내의 암모니아를 질소 및 물로 전환시키기 위한 촉매에서 사용을 위한 기재된 것들 중 임의의 것, 즉, 하기 중 1종일 수 있다:
- [0062] (i) 아나타제 형태의 티타니아 상에 지지되고 텅스타 또는 몰리브데나로 촉진된 바나디아;
- [0063] (ii) 금속 촉진된 분자체; 또는
- [0064] (iii) 아나타제 형태의 티타니아 상에 지지되고 텅스타 또는 몰리브데나로 촉진된 바나디아와 금속 촉진된 분자체와의 혼합물.
- [0065] 본 발명에 따른 방법은  $\text{NO}_x$  배출물의 임의의 고정원으로부터의 배기 가스를 처리하는데 사용될 수 있다. 특히, 배기 가스는, 발전소, 산업용 히터, 열병합 발전 플랜트, 조합 사이클 전력 발생 플랜트, 목재-연소 보일러, 고정식 디젤 엔진, 고정식 천연 가스-연소 엔진, 해양용 추진 엔진, 디젤 기관차 엔진, 산업 폐기물 소각로, 도시 폐기물 소각로, 화학 플랜트, 유리 제조 플랜트, 강철 제조 플랜트 또는 시멘트 제조 플랜트의 생성물일 수 있다.
- [0066] 바람직한 적용예에서, 배기 가스는 열병합 플랜트, 바람직하게는 고정식 천연 가스-연소 엔진의 생성물이다.
- [0067] 바람직하게는, 배기 가스 후처리 시스템은 열 회수 스텁 발생기 (HRSG)를 포함한다.
- [0068] 본원에서 사용되는 용어 "포함하는"은 정의 "로 본질적으로 이루어진" 또는 "로 이루어진"으로 교환될 수 있다. 용어 "포함하는"은 명명된 요소가 필수적임을 의미하도록 의도되지만, 다른 요소들이 부가될 수 있으며, 여전히 청구범위의 범주 내의 구성을 형성할 수 있다. 용어 "로 본질적으로 이루어진"은 청구범위의 범주를, 명시된 재료 또는 단계, 및 청구된 발명의 기본적인 및 신규한 특징(들)에 실질적으로 영향을 미치지 않는 것들로 제한한다. 용어 "로 이루어진"은, 청구범위를, 통상 그와 연관된 불순물을 제외하고는, 언급된 것들 이외의 재료의 포함을 막는다.
- [0069] 불확실함을 피하기 위해, 본원에 인용된 문헌의 전체 내용은 본원에 참조로 포함된다.

### 도면의 간단한 설명

- [0070] 도 1에는 SCR 촉매를 포함하는 가스 터빈을 위한 종래 기술 HRSG 배기 시스템이 예시되어 있으며, 이는 도 2에서, 예시된 위치 내 SCR 촉매의 하류에 암모니아 슬립 촉매를 삽입함으로써 본 발명에 따른 방법에 대해 적합화되어 있다. 도 1 및 2는 자명하다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0071] 본 발명을 보다 완전히 이해할 수 있도록, 하기 실시예를 단지 예시로서 제공한다.
- [0072] 실시예
- [0073] 실시예 1
- [0074] 7 mil (1/1000 인치)의 셀 벽 두께를 갖는 세라믹 230 cpsi (제곱인치당 셀 수) 허니콤 기판 모노리스 상에 이 중층 암모니아 슬립 촉매 (ASC)를 제조하였다. 제1 (하부) 층은, 기판의 전체 축 길이를 따라 연속적인 알루미나 워시코팅된 층을 갖는 기판 상에 직접 코팅하였다. 생성된 코팅된 부품을 건조시키고 소성하였다. 그 다음에, Pt를 질산백금 용액으로부터 워시코팅된 알루미나 층 내로  $5 \text{ g}/\text{ft}^3$  Pt의 로딩으로 함침시켰다. 이어서, 생

성된 부품을 건조시키고 소성하였다. 최종적으로, 결합제와 혼합된 Cu 함침된 CHA 제올라이트를 포함하는 제2 워시코트 층을 기판의 전체 축 길이를 따라 Pt 알루미나 층의 100%를 피복하는 연속 층으로 적용한 다음, 생성된 부품을 건조시키고 소성하였다. 이중층 ASC로 코팅된 완성된 허니콤 기판 모노리스로부터 직경 2 인치 및 길이 3.3 인치의 원통형 코어를 잘라냈다.

[0075] 실시예 2 (SCR 시험)

[0076] 실시예 1의 원통형 ASC 코어를 공기 중 10%  $H_2O$  (스팀으로서)로 450°C에서 48시간 동안 숙성시킨 다음, 실험실 규모 반응기 내에서 SCR 활성에 대해 활성 시험하였다. 활성 시험을 위한 촉매로 공급된 가스 조성은 50 ppm CO, 30 ppm NO, 36 ppm  $NH_3$ , 15%  $O_2$ , 8% 물, 3%  $CO_2$  및 나머지  $N_2$ 였다. 200 내지 450°C 범위의 정상 상태 온도 지점에 있는 반응기로 CO,  $NO_x$  및  $NH_3$  전환율을 측정하였다. ASC 부피에 걸친 시간당 기체 공간 속도(Gas Hourly Space Velocity, GHSV)는 180,000  $hr^{-1}$ 였다.

[0077] CO 전환율,  $NO_x$  전환율 및  $NH_3$  전환율이 각각 다양한 온도에 대해 표 1에 제시되어 있다.  $kNO_x = -(면적 속도) * \ln(1-NO_x \text{ 전환율}/100)$ 으로 정의된  $kNO_x$ 가 또한 제시되어 있다.

[0078] 표 1

온도 °C	NO 전환율 (%)	CO 전환율 (%)	NH <sub>3</sub> 전환율 (%)	kNO <sub>x</sub>
200	40	41	35	46
252	64	56	73	94
305	73	64	84	120
352	75	67	87	125
402	71	70	87	113
452	59	73	86	80

[0079]

[0080] 실시예 3 (NH<sub>3</sub> 산화 시험)

[0081] 실시예 1의 원통형 ASC 코어를 공기 중 10%  $H_2O$ 로 450°C에서 48시간 동안 숙성시킨 다음, 실험실 규모 반응기 내에서  $NH_3$  산화 활성에 대해 활성 시험하였다. 촉매로 공급된 가스 조성은 50 ppm CO, 30 ppm  $NH_3$ , 10%  $O_2$ , 4% 물, 3%  $CO_2$  및 나머지  $N_2$ 였다. 200 내지 450°C 범위의 정상 상태 온도 지점에 있는 반응기로 CO,  $NO_x$  및  $NH_3$  전환율을 측정하였다. ASC 부피에 걸친 시간당 기체 공간 속도 (GHSV)는 120,000  $hr^{-1}$ 였다.

[0082] 결과는 표 2 내 CO 전환율 및  $NH_3$  전환율을 제시한다. ( $NO_x$  유출 / ( $NH_3$  유입 -  $NH_3$  유출))으로 정의된  $sNO_x$ 가 또한 제시되어 있다.

[0083] 표 2

온도 °C	NH <sub>3</sub> 전환율 (%)	CO 전환율 (%)	sNO <sub>x</sub> (%)
200	44	46	2
250	78	72	3
298	88	80	4
345	91	83	6
401	92	86	8
451	92	88	18

[0084]

[0085] 실시예 4 (높은 암모니아 대  $NO_x$  비 (ANR)와 함께 SCR 시험)

[0086] 실시예 1의 원통형 ASC 코어를 공기 중 10%  $H_2O$ 로 450°C에서 48시간 동안 숙성시킨 다음, 실험실 규모 반응기 내에서 SCR 활성에 대해 활성 시험하였다. 활성 시험을 위한 촉매로 공급된 가스 조성은 50 ppm CO, 30 ppm NO, 54 ppm  $NH_3$ , 15%  $O_2$ , 8% 물, 3%  $CO_2$  및 나머지  $N_2$ 였다. 200 내지 450°C 범위의 정상 상태 온도 지점에 있는 반응기로 CO,  $NO_x$  및  $NH_3$  전환율을 측정하였다. ASC 부피에 걸친 시간당 기체 공간 속도 (GHSV)는 180,000  $hr^{-1}$  였다.

[0087] CO 전환율,  $NO_x$  전환율 및  $NH_3$  전환율이 다양한 온도에 대해 표 1에 제시되어 있다.  $kNO_x = -(면적 속도) * \ln(1-NO_x \text{ 전환율}/100)$ 으로 정의된  $kNO_x$  또한 제시되어 있다.

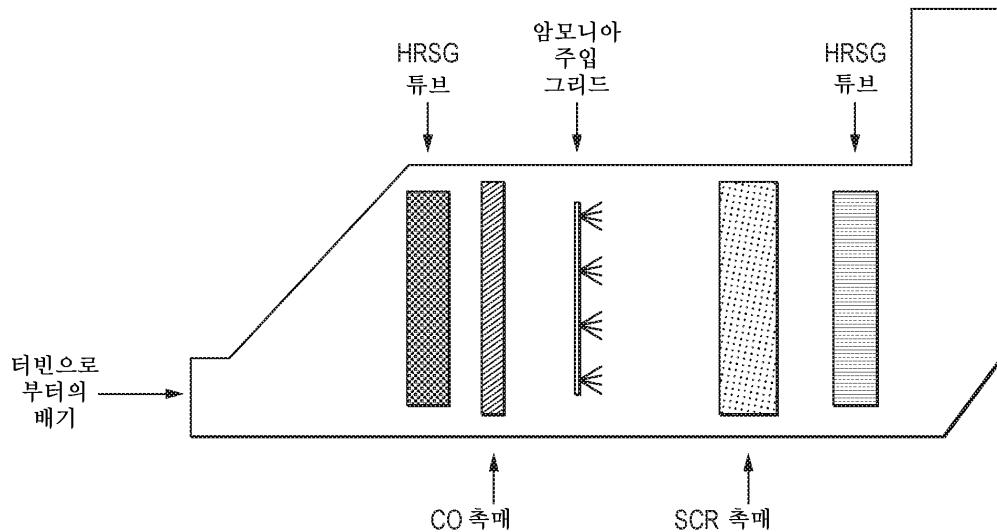
[0088] 표 3

온도 °C	NO 전환율	CO 전환율	NH <sub>3</sub> 전환율	kNO <sub>x</sub>
200	46	46	30	56
253	67	59	70	101
305	73	66	81	120
353	76	69	86	128
402	73	71	87	118
452	63	74	88	90

[0089]

## 도면

### 도면1



도면2

