

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7624802号  
(P7624802)

(45)発行日 令和7年2月7日(2025.2.7)

(24)登録日 令和7年1月23日(2025.1.23)

(51)国際特許分類		F I	
F 0 1 N	3/28 (2006.01)	F 0 1 N	3/28 3 0 1 D
B 0 1 D	53/86 (2006.01)	B 0 1 D	53/86 2 2 2
B 0 1 D	53/94 (2006.01)	B 0 1 D	53/86 2 2 8
B 0 1 J	35/57 (2024.01)	B 0 1 D	53/94 2 2 2
F 0 1 N	3/08 (2006.01)	B 0 1 D	53/94 2 2 8
請求項の数 10 (全13頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2019-528667(P2019-528667)	(73)特許権者	590004718
(86)(22)出願日	平成29年11月29日(2017.11.29)		ジョンソン、マッセイ、パブリック、リ
(65)公表番号	特表2020-515752(P2020-515752		ミテッド、カンパニー
	A)		J O H N S O N M A T T H E Y P U B
(43)公表日	令和2年5月28日(2020.5.28)		L I C L I M I T E D C O M P A N Y
(86)国際出願番号	PCT/GB2017/053599		イギリス国ロンドン、ファリドン、スト
(87)国際公開番号	WO2018/100368		リート、25、フィフス、フロア
(87)国際公開日	平成30年6月7日(2018.6.7)	(74)代理人	110002077
審査請求日	令和2年11月4日(2020.11.4)		園田・小林弁理士法人
審判番号	不服2023-16956(P2023-16956/J	(72)発明者	アンデルセン、ポール ジョセフ
	1)		アメリカ合衆国 ペンシルベニア 194
審判請求日	令和5年10月5日(2023.10.5)		03, オーデュボン, フォージ アヴ
(31)優先権主張番号	62/428,589		エニユー 900, スイート100,
(32)優先日	平成28年12月1日(2016.12.1)		ジョンソン マッセイ インコーポレイテ
(33)優先権主張国・地域又は機関			ッド
最終頁に続く		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 NO<sub>x</sub>の固定汚染源の排気システムにおける劣化したSCR触媒床の使用寿命を延ばす方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

NO<sub>x</sub>の固定汚染源の排気ガス後処理システムにおいて、システムから大気へ放出された排気ガスがNO<sub>x</sub>とアンモニア双方の排出について規制された限度以下の状態を満たし続けるように、窒素含有還元剤の存在下で窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)から二窒素(N<sub>2</sub>)への転化を触媒する、劣化した選択的触媒還元(SCR)触媒床の使用寿命を延ばす方法であって、

劣化したSCR触媒床の下流で、酸素を含む排気ガス中のアンモニアを窒素と水に転化するための後付け触媒を含むハニカム基材モノリス又はプレート型基材を後付けする工程を含み、

酸素を含む排気ガス中のアンモニアを窒素と水に転化するための前記後付け触媒が、耐火性酸化物担体上に担持された白金族金属と選択的触媒還元触媒とを含み、

耐火性酸化物担体上に担持された白金族金属が35～1413g/m<sup>3</sup>(1～40g/ft<sup>3</sup>)まで充填されることを特徴とし、

前記後付け触媒中のSCR触媒が、アナターゼ型のチタニア上に担持されかつタングスタ又はモリブデナで促進されたバナジウム、或いは金属促進モレキュラーシーブのいずれかである、方法。

【請求項2】

モレキュラーシーブが、CHA、AEI、AFX、BEA、MOR、MFI又はFERであるフレームワークタイプコードを有する、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 3】

ハニカム基材モノリス又はプレート型基材が軸方向長さを有し、耐火性酸化物担体上に担持された白金族金属を含む第一ウォッシュコート層と、SCR触媒を含む第二ウォッシュコート層とでコーティングされる、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

ハニカム基材モノリスが後付けされており、第一ウォッシュコート層がハニカム基材モノリスの第一端部からコーティングされた第一ゾーンに配置され、第二ウォッシュコート層がハニカム基材モノリスの第二端部からコーティングされた第二ゾーンに配置され、第二層が第一層より上流に配置されている、請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 5】

第一ゾーンがハニカム基材モノリスの軸方向長さより小さく、第二ゾーンの第二層が第一層を少なくとも部分的に覆う、請求項 4 に記載の方法。

## 【請求項 6】

第二層が、ハニカム基材モノリスの軸方向全長にわたって延びている、請求項 4 に記載の方法。

## 【請求項 7】

第一層がハニカム基材モノリスの軸方向全長に延び、第二層が第一層を覆い、かつハニカム基材モノリスの軸方向全長に延びる、請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記後付け触媒がSCR触媒を含み、且つ前記後付け触媒中の前記SCR触媒が、基材上にコーティングされたウォッシュコートであるか、又は押出ハニカム体の構成要素である、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記後付け触媒中の前記SCR触媒が、

(i) アナターゼ型のチタニア上に担持され、タングスタ又はモリブデナで促進されたバナジウム；

(ii) 金属促進モレキュラーシーブ；又は

(iii) アナターゼ型のチタニア上に担持され、タングスタ又はモリブデナで促進されたバナジウムと金属促進モレキュラーシーブとの混合物

の一つである、請求項 8 に記載の方法。

## 【請求項 10】

酸素を含む排気ガス中のアンモニアを窒素と水に転化するための前記後付け触媒を含むハニカム基材モノリスの速度定数  $kNO_x$  が、約 250 ~ 約 400 の間で約 80 m/h r 以上であり、ここで、10%  $H_2O$  (水蒸気として) を含む空気中で 450 において 48 時間劣化させた前記後付け触媒のサンプルの  $kNO_x$  が、50 ppm の CO、30 ppm の NO、36 ppm の  $NH_3$ 、15% の  $O_2$ 、8% の水、3% の  $CO_2$ 、残部  $N_2$  のガス組成を使用する実験室規模の反応器における SCR 活性試験によって決定され、 $kNO_x$  は：

速度定数 ( $kNO_x$ ) = - 面積速度 ( $A_v$  (m/h r))  $\times \ln(1 - NO_x \text{ 転化率} / 100)$  [ここで、面積速度  $A_v$  (m/h r) =  $Q$  (体積流量 (m<sup>3</sup>/h r)) /  $A_{cat}$  (触媒表面積 (m<sup>2</sup>)) である] のように定義され、

ハニカム基材モノリスが、ハニカム基材モノリスの軸方向全長に延びる第一ウォッシュコート層と、第一層を覆い、ハニカム基材モノリスの軸方向全長に延びる第二ウォッシュコート層でコーティングされ、第一ウォッシュコート層がアルミナを含み、第二ウォッシュコート層が、バインダーと混合された銅含浸CHAゼオライトを含む、請求項 1 から 9 の何れか一項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【発明の開示】

## 【0001】

本発明は、 $NO_x$  の固定汚染源の排気システムにおける劣化した選択的触媒還元触媒床

10

20

30

40

50

の使用寿命を延ばす方法に関する。

#### 【 0 0 0 2 】

天然ガス、軽質留分又は合成ガス（例えば石炭由来）を燃料とする現代の発電機では、ガスをガスタービン内で燃焼させて第一サイクルにおいて電気を発生させ、そのガスの燃焼から発生する熱を第二サイクルにおいて蒸気作動式熱機関で回収される複合サイクルガスタービンが運転される。これら二サイクルの組合せは、システムの正味の全体効率を向上させる。第二サイクルは、通常、熱回収蒸気発生器（H R S G）システムとして知られているものにおいて行われ、これは通常、第一サイクルにおけるガスの燃焼から生じる排気ガス中の窒素酸化物（ $\text{NO}_x$ ）、一酸化炭素（ $\text{CO}$ ）及び未燃炭化水素（ $\text{HC}$ ）を含む成分を処理するための触媒成分もまた含む。これらの触媒成分の触媒活性は、処理されている排気ガスの熱が触媒成分自体に伝達されることによって促進される。H R S Gシステム内の触媒成分の位置は、温度最適化触媒活性について選択することができる。

10

#### 【 0 0 0 3 】

固定汚染源から、主に発電所、工業用ヒーター、コージェネレーションプラント、例えば木材燃焼ボイラ、定置式ディーゼル及びガス機関、船用推進機関、ディーゼル機関車、産業及び都市ごみ焼却炉、化学プラント及びガラス、鉄鋼及びセメント製造プラントからの $\text{NO}_x$ の排出は大きな環境問題である。 $\text{NO}_x$ は、対流圏でのオゾン生成、酸性雨の生成、そして人間の呼吸器系の問題を引き起こす。 $\text{NO}_x$ は、空気中に存在する $\text{N}_2$ と $\text{O}_2$ の組合せによって燃焼過程において熱的に生成される。約1500 を超える温度で、この反応はZ e l d o v i c hメカニズムと呼ばれるよく特徴付けられたメカニズムを通してかなりの速度で進行する。

20

#### 【 0 0 0 4 】

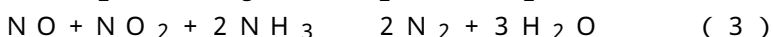
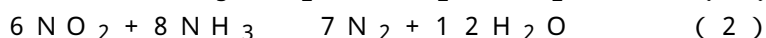
様々な規制当局によって特定された $\text{NO}_x$ 排出基準を満たすために、排気（煙道）ガスの後処理法が必要とされている。そのような後処理法のなかで、選択的触媒還元（S C R）法は、その効率、（ $\text{N}_2$ 生成物への）選択性及び経済性により、固定汚染源からの $\text{NO}_x$ 排出の制御に対して最も良好に開発され世界的に最も広く使用されている。S C R反応は一般にアンモニア（ $\text{NH}_3$ ）による $\text{NO}_x$ の還元からなり、水と窒素を形成する。

#### 【 0 0 0 5 】

S C Rの $\text{NO}_x$ 還元に関与する主な反応は、反応（1）、（2）及び（3）に示される：



30



#### 【 0 0 0 6 】

反応（1）～（3）を促進する3種類の触媒、すなわち貴金属、金属酸化物及び金属促進ゼオライトが開発されている。貴金属S C R触媒は、約200 を超える温度で $\text{SO}_2$ 酸化を不必要に促進しうるので、主に低温及び天然ガス用途に対して考えられる。

#### 【 0 0 0 7 】

300～400 用途に対して開発された様々な金属酸化物S C R触媒のなかで、アナターゼ型のチタニア上に担持され、タングスタ又はモリブデナで促進されたバナジウムが、硫酸化に抵抗し、 $\text{SO}_2$ 酸化反応に対して低い活性を有していることが見出された。

40

#### 【 0 0 0 8 】

固定汚染源の $\text{NO}_x$ 排出物を処理するための市販のゼオライトS C R触媒としては、モルデナイトが挙げられる（R.H. Heck等，“Catalytic Air Pollution Control - Commercial Technology”，3版（2009）John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jerseyを参照）。特に第12章を参照のこと。

#### 【 0 0 0 9 】

F eで促進されたゼオライト触媒は、主に高温、すなわち600 までの温度でガス燃焼コージェネレーションプラントで使用するためのS C R用に提案されており、金属酸化物触媒は熱的に不安定でありうる。

#### 【 0 0 1 0 】

50

市販のSCR触媒は、押出ハニカムモノリス、プレート、又は不活性ハニカムモノリス上のコーティングとして配置される。

【0011】

SCR法をNO<sub>x</sub>排出の固定汚染源に適用することに対する背景のより完全な説明については、P. Forzatti, App. Cat A: General 222 (2001) 221-236を参照のこと。

【0012】

反応(3)は、反応(1)又は特に反応(2)の何れと比較しても比較的速い反応であることが知られているので、好ましい。この目的のためにSCR触媒の上流に配置される適切な酸化触媒もまた排気ガス中のCO及びHC成分を処理するのに関連している。SCR触媒の上流への還元剤注入は一般に酸化触媒の下流で行われ、システム全体の転化性能が結果として低下する(NO<sub>x</sub>への酸化による)アンモニアの非効率的な消費が回避される。アンモニア注入は、アンモニア注入グリッド(AIG)などの適切な装置を介して行うことができる。

10

【0013】

上記SCR触媒の何れもHRSGシステムにおいてNO<sub>x</sub>を処理するために使用することができるが、ガス燃焼排気ガス温度は、上記金属酸化物又は金属促進ゼオライトが適切であることを一般に必要とする。

【0014】

ガスタービン排出制御システムは、一般に、CO酸化触媒(CO-Ox)と、それに続くアンモニア注入グリッド(AIG)、そして最後にSCR触媒床(SCR)を含む。触媒系が劣化するにつれて、CO転化率は低下し、SCR性能は悪化する。システム全体のNO<sub>x</sub>排出量を所定の最小値以下に維持するために、プラントオペレータはアンモニア:NO<sub>x</sub>比を増加させて、反応(1)、(2)及び(3)を推進し続ける。しかしながら、これはアンモニア排出(「スリップ」)を増加させ、還元剤の消費を通して運転コストを増加させる。アンモニアスリップとは、NO<sub>x</sub>と還元剤との不完全な反応から生じる未反応のアンモニアの排出を指す。アンモニアスリップは硫酸アンモニウムの生成を引き起こす可能性があり、これが下流の部品を詰まらせ又は腐食させ、大気への粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)排出の望ましくない一因となりうる。米国では、許容アンモニアスリップレベルは典型的には2~10ppmである。

20

【0015】

最終的には、SCR触媒活性は、アンモニア:NO<sub>x</sub>比が所定の最大値を超えることなくもはや増加させることができなくなる点まで劣化する。この時点で、典型的な慣例は、システムが排出基準に準拠し続けることができるように、使用済み触媒を除去して処分し、新しい触媒と交換することである。

30

【0016】

本発明者等は、非常に驚くべきことに、NO<sub>x</sub>を規制された限度内まで処理するガスタービンの排気システムにおける寿命末期のSCR触媒床の能力を、寿命末期のSCR触媒自体を交換するよりもより経済的に寿命末期のSCR触媒床の下流にアンモニアスリップ処理用の触媒(ここではアンモニアスリップ触媒又は「ASC」と呼ぶ)を後付けすることにより、規制されたNH<sub>3</sub>スリップ限度を超えることなく50%まで延長できることを見出した。この発見は、SCR触媒床体積と比較して比較的小さい触媒体積を使用して恩恵を得ることができ、その結果システムに追加される追加の背圧が無視でき、全体の発電効率に大きな影響を与えないというかなりの利点を有する。

40

【0017】

一態様によれば、本発明は、NO<sub>x</sub>の固定汚染源の排気ガス後処理システムにおいて、システムから大気に放出された排気ガスがNO<sub>x</sub>とアンモニア双方の排出について規制された限度を満たし続けるように、窒素含有還元剤の存在下で窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)から二窒素(N<sub>2</sub>)への転化を触媒する、劣化した選択的触媒還元(SCR)触媒床の使用壽命を延ばす方法において、劣化したSCR触媒床の下流で、酸素をまた含む排気ガス中のアンモニアを窒素と水に転化するための触媒を含むハニカム基材モノリス又はプレート型基

50

材を後付けする工程を含み、酸素をまた含む排気ガス中のアンモニアを窒素と水に転化するための触媒を含むハニカム基材モノリスの $kNO_x$ が、約250～約400の間で約80m/hr以上であり、ここで、空气中10% $H_2O$ （水蒸気として）中450において48時間劣化させた触媒サンプルの $kNO_x$ が、50ppmのCO、30ppmのNO、36ppmのNH<sub>3</sub>、15%のO<sub>2</sub>、8%の水、3%のCO<sub>2</sub>、残部N<sub>2</sub>のガス組成を使用する実験室規模の反応器におけるSCR活性試験によって決定される、方法。

#### 【0018】

本発明は多数の重要な利点を提供する。SCR触媒の使用寿命は最大2倍まで延長することができる。これにより、比較的大きなSCR触媒容量をかなりの期間、リサイクルし又は埋立地に送る必要がないという点で、資源の持続可能な利用が促進される。

10

#### 【0019】

実際には、酸素をまた含む排気ガス中のアンモニアを窒素と水に転化するための触媒を含む比較的小容量の後付けハニカム基材モノリス又はプレート型基材が、SCR触媒の交換費用よりも低いコストで後付け触媒を製造することを可能にする要因のひとつである。後付け触媒のコストは、SCR触媒交換コストよりも20%以上安くなりうる。

#### 【0020】

アンモニアスリップ触媒は、次の全体反応を促進するように選択的に設計されている：



#### 【0021】

以下に更に詳細に記載されるように、米国特許出願公開第2007/0110643A1号、第2016/0245139A1号及び第2016/0256823A1号は、ガスタービン機関の排気システムにおいてSCR触媒の下流での、又はSCR触媒と組合せての、アンモニアスリップ触媒（アンモニア酸化（「AMOX」）触媒としても知られる）の使用を提案している。

20

#### 【0022】

しかしながら、上に記載されたように、SCR触媒床はごく僅かなアンモニアスリップでNO<sub>x</sub>を転化することができ、何れにしても比較的低いレベルのアンモニアを大気に放出することは許されるので、発電所オペレータは一般に新しく設置されたSCR触媒床の下流にはアンモニアスリップ触媒を含めない。従って、これらの刊行物によって提案されたシステムにアンモニアスリップ触媒を加えることは不必要であり、経済的なコスト及びシステムを設置するプラントオペレータへの負担を不都合に増大させる。

30

#### 【0023】

米国特許出願公開第2007/0110643A1号は、発電所のガスタービン機関によって生成されるような排気ガス流中のNO<sub>x</sub>、HC及びCOの濃度を低減するための排気ガス処理装置を開示している。その処理装置は、アンモニア注入装置の下流に配置された上流側の還元のための部分と下流側の還元酸化部分とを有する多機能触媒成分を含む。化学量論的濃度を超えるアンモニアの注入により、触媒成分の上流部分でNO<sub>x</sub>の選択的触媒還元（SCR）が促進され、生じるアンモニアスリップが触媒成分の下流部分で酸化される。アンモニアの酸化によって生成された如何なる追加のNO<sub>x</sub>も、大気に送られる前に下流部分で更に還元される。

40

#### 【0024】

米国特許出願公開第2016/0245139A1号は、空気中で燃料を燃焼させて電力を生成するための熱源を備える発電装置用の排気システムを開示しており、排気システムは、流れる排気ガスを受け入れるように構成され、排気ガスを処理するための触媒システムを備え、触媒システムは第一酸化触媒と第二触媒とを含み、流れる排気ガスが第二触媒の前に第一酸化触媒と接触するように第一酸化触媒が熱源の下流に配置される。

#### 【0025】

米国特許出願公開第2016/0256823A1号は、エンジン系の排気導管に流体的に連結された窒素酸化物還元触媒を含むシステムを開示している。窒素酸化物還元触媒は、エンジン排気中の窒素酸化物を還元するように構成されている。このシステムはまた

50

窒素酸化物還元触媒の下流で排気導管に流体的に連結され、エンジン排気中のアンモニアを還元するように構成されたアンモニア酸化触媒を含む。更に、このシステムは、排気導管への還元剤の注入を制御し、窒素酸化物還元触媒の第一窒素酸化物転化率を決定し、窒素酸化物還元触媒のアンモニア貯蔵値を決定し、そしてアンモニア酸化触媒の上流のエンジン排気の第一温度を決定するように構成される還元剤注入制御システムを含む。還元剤注入制御システムはまた第一窒素酸化物転化率、アンモニア貯蔵値、及び第一温度に基づいて還元剤の注入を増減するように構成されている。

#### 【 0 0 2 6 】

米国特許第 7 7 2 7 4 9 9 号公報は、アンモニアによる窒素酸化物 (  $\text{NO}_x$  ) の還元のために選択的触媒還元 (  $\text{SCR}$  ) に供せられた煙道ガス及び排気ガスから生じる過剰のアンモニア (  $\text{NH}_3$  ) ガス ( 「アンモニアスリップ」 ) の酸化による除去方法を開示している。より具体的には、その方法は、窒素酸化物 (  $\text{NO}_x$  ) の生成を最小限に抑えながら、アンモニアと一酸化炭素 (  $\text{CO}$  ) の両方の酸化を触媒するために、ゼオライト、一又は複数種の貴金属、及び卑金属化合物からなるアンモニア酸化触媒を使用する。

10

#### 【 0 0 2 7 】

速度定数  $k_{\text{NO}_x}$  は次の通りに定義される：

速度定数 (  $k_{\text{NO}_x} \text{ (m / hr)}$  ) = - 面積速度 (  $A_v \text{ (m / hr)}$  )  $\times \ln ( 1 - \text{NO}_x \text{ 転化率} / 100 )$

ここで、面積速度  $A_v \text{ (m / hr)} = Q \text{ (体積流量 (m}^3 \text{ / hr))} / A_{\text{cat}} \text{ (触媒表面積 (m}^2 \text{))}$  である。

20

#### 【 0 0 2 8 】

これらの式から、触媒の  $k_{\text{NO}_x}$  定数は、ハニカム基材モノリス又はプレート型基材のピッチ (又はセル / 平方インチ)、従ってハニカム基材モノリス又はプレート型基材の体積にも依存しないことが分かる。

#### 【 0 0 2 9 】

実際には、酸素をまた含む排気ガス中のアンモニアを窒素と水に転化するための触媒、すなわちアンモニアスリップ触媒 (  $\text{ASC}$  ) は、経済的に可能な限り低い圧力損失を有することが望ましい。これは、 $\text{SCR}$  触媒を単独で含むシステムと比較して、システムに  $\text{ASC}$  を追加すると追加の圧力損失が生じ、それに対処するために追加のエネルギー入力が必要となるためである。この追加のエネルギー入力は、システム内の追加のエネルギー要求が全体として発電サイクルの効率を低下させる可能性があるため、ガスタービン発電にとって重要となりうる。

30

#### 【 0 0 3 0 】

圧力損失の重要な成分は  $\text{ASC}$  床の深さである。  $\text{ASC}$  床の深さは、例えば、操作温度、  $\text{ASC}$  を構成する基材モノリスの  $k_{\text{NO}_x}$  及びピッチ (又はハニカムセル密度) によって影響を受ける可能性がある。そのため、例えば、固定された  $\text{ASC}$  ピッチでは、  $k_{\text{NO}_x}$  を下げることによって、より幾何学的な  $\text{ASC}$  表面積 - 従って基材モノリス体積とその結果増加した背圧 - が補償のために必要とされる。

#### 【 0 0 3 1 】

同様に、  $\text{ASC}$  基材モノリスのピッチを下げることによって、固定された  $k_{\text{NO}_x}$  を補償し維持するために増加した触媒体積が必要とされるであろう。

40

#### 【 0 0 3 2 】

従って、システム内の  $\text{ASC}$  の位置及び使用中の触媒の温度に応じて、少なくとも基材モノリスのピッチ、基材モノリスの体積、及び基材モノリスの幾何学的表面積及び  $\text{ASC}$  の組成の間で決められるべきバランスがあり、そのパラメータの選択は、コストと操業上の考慮に基づいて決定することができ、包括的には  $k_{\text{NO}_x}$  によって包含される。

#### 【 0 0 3 3 】

触媒を含むハニカム基材モノリス又はプレート型基材の  $k_{\text{NO}_x}$  は、約 300 m / hr 以下でありうる。

#### 【 0 0 3 4 】

50

好ましくは、触媒を含むハニカム基材モノリス又はプレート型基材の  $kNO_x$  は、約 300 ~ 約 400 の間で  $90 < kNO_x < 300 \text{ m/h}$  である。

【0035】

酸素をまた含む排気ガス中のアンモニアを窒素と水に転化するための触媒は、好ましくは 250 以上で約 70 % の  $NH_3$  を、より好ましくは約 300 以上で  $> 80\%$  の  $NH_3$  を転化する。

【0036】

酸素をまた含む排気ガス中のアンモニアを窒素と水に転化するための触媒は、好ましくは約 400 未満で  $< 20\%$  の  $sNO_x = (NH_3 \text{ in} - NH_3 \text{ out})$  で割った  $NO_x \text{ out}$ 、より好ましくは約 350 未満で  $< 10\%$  の  $sNO_x$  を有し、ここで、 $sNO_x$  は、上記の  $kNO_x$  を決定するために定義されたものと同じ条件を使用して決定される。

10

【0037】

酸素をまた含む排気ガス中のアンモニアを窒素と水に転化するための後付け触媒に排気ガスが接触する空間速度は、 $50000 \sim 500000 \text{ h}^{-1}$ 、例えば  $100000 \sim 400000 \text{ h}^{-1}$  又は  $150000 \text{ h}^{-1} \sim 350000 \text{ h}^{-1}$  でありうる。

【0038】

酸素をまた含む排気ガス中のアンモニアを窒素と水に転化するための後付け触媒は、耐火性酸化物担体上に担持された白金族金属と選択的触媒還元触媒とを含むのが好ましい。

【0039】

耐火性酸化物担体上に担持された白金族金属中の白金族金属は、約  $1 \sim 40 \text{ g/ft}^3$ 、好ましくは約  $1 \sim 25 \text{ g/ft}^3$  又は約  $1 \sim 10 \text{ g/ft}^3$  まで充填される。白金族金属の充填量が少ないと、そのような充填量が反応 (4) に対する選択性を促進するので好ましい。

20

【0040】

酸素をまた含む排気ガス中のアンモニアを窒素と水に転化するための後付け触媒中の SCR 触媒は、(i) アナターゼ型のチタニア上に担持され、タングスタ又はモリブデナで促進されたバナジウム；(ii) 金属促進モレキュラーシーブ；又は (iii) アナターゼ型のチタニア上に担持され、タングスタ又はモリブデナで促進されたバナジウムと金属促進モレキュラーシーブとの混合物を含みうる。

【0041】

30

酸素をまた含む排気ガス中のアンモニアを窒素と水に転化するための後付け触媒中の SCR 触媒が金属促進モレキュラーシーブを含む場合、好ましくはモレキュラーシーブはアルミノシリケートゼオライトである。

【0042】

好ましくは、酸素をまた含む排気ガス中のアンモニアを窒素と水に転化するための後付け触媒中の SCR 触媒が金属促進モレキュラーシーブを含む場合、モレキュラーシーブは 8 個の四面体原子の最大環サイズを有し、更に好ましくはフレームワークタイプコード CHA、AEI 及び AFX からなる群から選択される。水熱劣化及び炭化水素「コーキング」に対して特に耐久性のあるアルミノシリケートゼオライトは、8 個の四面体原子の最大環サイズを有し、当該技術分野において「小細孔」ゼオライトと呼ばれる。ゼオライトは、国際ゼオライト協会によってそのフレームワークの種類によって分類されている。しかしながら、長期間にわたる耐久性が主要な要件ではない所定の用途において、例えば比較的低温の用途では、「中細孔」ゼオライト、例えばフレームワークタイプコード MFI 又は FER を有するものなど、又は「大細孔」ゼオライト、例えば BEA 又は MOR も同様に適用可能でありうる。

40

【0043】

ゼオライトのシリカ対アルミナ比 (SAR) は、反応 (1)、(2) 及び (3) を促進するための任意の適切な SAR でありうる。一般に、これは一方では比較的高いシリカ含有量が好ましい熱安定性と、比較的高いアルミナ含有量が好ましいイオン交換遷移金属の促進効果との間のバランスである。実際には、選択される SAR はゼオライトのフレーム

50

ワークタイプコードに依存しうるが、典型的には約 10 ~ 約 256 の範囲内にあり、CH A、AEI 及び AF X のような小細孔ゼオライトでは約 15 ~ 約 40 の SAR が好ましい。

【0044】

好ましくは、金属促進モレキュラーシーブ中の金属は銅及び / 又は鉄である。

【0045】

酸素をまた含む排気ガス中のアンモニアを窒素と水に転化するための後付け触媒における SCR 触媒中の白金族金属用の耐火性酸化物担体は、シリカドーパアルミナ、チタニア又は任意にドーパされたジルコニアでありうる。

【0046】

酸素をまた含む排気ガス中のアンモニアを窒素と水に転化するための後付け触媒における SCR 触媒中のハニカム基材モノリス又はプレート型基材は軸方向長さを有し、耐火性酸化物担体上に担持された白金族金属を含む第一ウォッシュコート層と SCR 触媒を含む第二ウォッシュコート層とでコーティングされうる。

10

【0047】

第一ウォッシュコート層はハニカム基材モノリスの第一端部からコーティングされた第一ゾーンに配置され得、第二ウォッシュコート層はハニカム基材モノリス又はプレート型基材の第二端部からコーティングされた第二ゾーンに配置され得、第二層は第一層より上流に配置されている。

【0048】

あるいは、第一ゾーンはハニカム基材モノリス又はプレート型基材の軸方向長さより小さく、第二ゾーンの第二層は第一層を少なくとも部分的に覆う。この場合、好ましくは、第二層は、ハニカム基材モノリス又はプレート型基材の軸方向全長にわたって延びうる。

20

【0049】

あるいは、第一層がハニカム基材モノリス又はプレート型基材の軸方向全長に延び得、第二層が第一層を覆い得、かつハニカム基材モノリス又はプレート型基材の軸方向全長に延びうる。

【0050】

好ましくは、本発明に係る方法における NO<sub>x</sub> 排出の規制された限度は 2 ppm 以下であり、及び / 又はアンモニア排出の規制された限度は 10 ppm 以下、例えば 5 ppm 未満又は 2 ppm 未満である。

30

【0051】

排気ガスが SCR 触媒床と接触する温度は、約 200 ~ 約 450 でありうる。

【0052】

窒素含有還元剤は、アンモニア (NH<sub>3</sub>) 自体、ヒドラジン、又は任意の適切なアンモニア前駆体、例えば尿素 ((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO)、炭酸アンモニウム、カルバミン酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム又はギ酸アンモニウムである。アンモニアと排気ガスとの混合は、排気ガス / アンモニアが SCR 触媒に入る前にできるだけ完全に行われることが重要である。これは、背圧の増加に有意に寄与しないという条件で必要に応じて例えばヘリングボーン及びスキューチャネル形状を有する様々なバッフル及びスタティックミキサーを使用して行うことができる。アンモニアと排気ガスとの良好な混合は、排気ガスを運ぶダクトを横切る還元剤注入の完全な二次元カバレッジによって促進されうる。そのような配置は、アンモニア注入グリッド (AIG) として当該技術分野において知られている。

40

【0053】

反応 (3) (更に反応 (1) 及び (2)) を促進するために、反応に使用されるアンモニア分子対 NO<sub>x</sub> 分子のアルファ比は、好ましくは約 0.90 ~ 約 2.00、好ましくは < 約 1.8、例えば約 0.95 ~ 約 1.5 又は 1.00 ~ 約 1.20 である。

【0054】

SCR 触媒は、例えばコーディエライトから形成された不活性なセラミックハニカムモノリス、又は金属モノリスのような基材上にコーティングされるウォッシュコートの形態であり得、又は押出ハニカム体として調製され得、そこで、触媒はバインダー (又はマト

50



リックス)成分のペーストと混合され、ついでそれを貫通して延びる流路を有する所望の形状に押出される。モノリス基材上へのコーティング又は押出型基材モノリスの製造のために本発明において使用されるゼオライトを含むウォッシュコート組成物は、アルミナ、シリカ、(非ゼオライト)シリカ-アルミナ、天然に生じるクレー、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、及び $SnO_2$ からなる群から選択されるバインダーを含みうる。

【0055】

特に、SCR触媒は、酸素をまた含む排気ガス中のアンモニアを上述の窒素と水に転化するための触媒に使用するために記載されたものの何れか、すなわち次のものの一つでありうる：

(i) アナターゼ型のチタニア上に担持され、タングスタ又はモリブデナで促進されたバナジア；

(ii) 金属促進モレキュラーシーブ；又は

(iii) アナターゼ型のチタニア上に担持され、タングスタ又はモリブデナで促進されたバナジアと金属促進モレキュラーシーブとの混合物。

【0056】

本発明に係る方法は、あらゆる $NO_x$ 排出の固定汚染源からの排気ガスを処理するために使用することができる。特に、排気ガスは、発電所、工業用ヒーター、コージェネレーション発電プラント、複合サイクル発電所、木材燃焼ボイラ、定置式ディーゼル機関、定置式天然ガス燃焼機関、船用推進機関、ディーゼル機関車、産業廃棄物焼却炉、都市ごみ焼却炉、化学プラント、ガラス製造プラント、鉄鋼製造プラント又はセメント製造プラントの生成物でありうる。

【0057】

好ましい用途では、排気ガスは、コージェネレーションプラント、好ましくは定置式天然ガス燃焼機関の生成物である。

【0058】

好ましくは、排気ガス後処理システムは、熱回収蒸気発生器(HRSG)を備える。

【0059】

ここで使用される「含む」という用語は、「から本質的になる」又は「からなる」という定義と置き換えることができる。「含む」という用語は、指定された要素が必須であることを意味することが意図されるが、他の要素が追加されてもよく、なおも特許請求の範囲内の構成物を形成する。「から本質的になる」という用語は、特許請求の範囲を、特定された材料又は工程、並びに請求項記載の発明の基本的かつ新規な特徴に実質的に影響を及ぼさないものに限定する。「からなる」という用語は、それに通常伴う不純物を除いて、記載されたものの以外の材料を含めることに対して請求項をクローズする。

【0060】

誤解を避けるために、ここで引用された全ての文献の全内容が、出典明示によりここに援用される。

【図面の簡単な説明】

【0061】

SCR触媒を含むガスタービン用の従来のHRSG排気システムが図1に示され、該システムが、図2において、例示された位置のSCR触媒の下流にアンモニアスリップ触媒を挿入することによって本発明に係る方法に適合されている。図1及び2は説明を要しない。

【0062】

本発明をより十分に理解することができるように、次の実施例が例示としてのみ提供される。

【実施例】

【0063】

[実施例1]

二重層アンモニアスリップ触媒(ASC)を、7ミル(1000分の1インチ)のセル

10

20

30

40

50

壁厚を有するセラミックの230セル/平方インチ(cpsi)ハニカム基材モノリス上に調製した。第一(下部)層を、基材の軸方向全長に沿って連続アルミナウォッシュコート層を有する基材上に直接コーティングした。得られたコーティング部品を乾燥し、か焼した。次に、Ptを硝酸白金溶液から5g/ft<sup>3</sup>のPtの充填量になるまでウォッシュコートアルミナ層中に含浸させた。ついで、得られた部品を乾燥させ、か焼した。最後に、バインダーと混合したCu含浸CHAゼオライトを含む第二ウォッシュコート層を、基材の軸方向全長に沿ってPtアルミナ層の100%をカバーする連続層に塗布し、ついで得られた部品を乾燥し、か焼した。二重層ASCでコーティングした完成ハニカム基材モノリスから直径2インチ、長さ3.3インチの円筒状コアを切り出した。

【0064】

10

[実施例2(SCR試験)]

実施例1の円筒状ASCコアを、空气中10%のH<sub>2</sub>O(水蒸気として)中で450において48時間デグリーニングし、ついで実験室規模の反応器中でSCR活性について活性を試験した。活性試験のために触媒に供給されたガス組成は、50ppmのCO、30ppmのNO、36ppmのNH<sub>3</sub>、15%のO<sub>2</sub>、8%の水、3%のCO<sub>2</sub>、残部N<sub>2</sub>であった。CO、NO<sub>x</sub>及びNH<sub>3</sub>転化率は、反応器を200~450の範囲の定常状態温度点に保持して、測定した。ASC体積に対するガス毎時空間速度(GHSV)は180000hr<sup>-1</sup>であった。

【0065】

様々な温度に対して、CO転化率、NO<sub>x</sub>転化率、及びNH<sub>3</sub>転化率をそれぞれ表1に示す。 $k_{NOx} = -(\text{面積速度}) \times \ln(1 - NOx \text{ 転化率} / 100)$ として定義される $k_{NOx}$ もまた示される。

20

表1

温度℃	NO 転化率 (%)	CO 転化率(%)	NH <sub>3</sub> 転化率(%)	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

30

【0066】

[実施例3(NH<sub>3</sub>酸化試験)]

実施例1の円筒状ASCコアを、空气中10%のH<sub>2</sub>O中で450において48時間デグリーニングし、ついで実験室規模の反応器中でNH<sub>3</sub>酸化活性について活性を試験した。触媒に供給されたガス組成は、50ppmのCO、30ppmのNH<sub>3</sub>、10%のO<sub>2</sub>、4%の水、3%のCO<sub>2</sub>、残部N<sub>2</sub>であった。CO、NO<sub>x</sub>及びNH<sub>3</sub>転化率は、反応器を200~450の範囲の定常状態温度点に保持して、測定した。ASC体積に対するガス毎時空間速度(GHSV)は120000hr<sup>-1</sup>であった。

40

【0067】

結果は、表2にCO転化率及びNH<sub>3</sub>転化率を示す。 $(NOx_{out} \text{ を } (NH_3_{in} - NH_3_{out}))$ で割ったもの)として定義される $s_{NOx}$ もまた示される。

50

表2

温度℃	NH <sub>3</sub> 転化率(%)	CO 転化率(%)	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

10

## 【 0 0 6 8 】

[ 実施例 4 ( 高アンモニア対 NO<sub>x</sub> 比 ( ANR ) を伴う SCR 試験 ) ]

実施例 1 の円筒状 ASC コアを、空気中 10 % の H<sub>2</sub>O 中で 450 °C において 48 時間  
 デグリーニングし、ついで実験室規模の反応器中で SCR 活性について活性を試験した。  
 活性試験のために触媒に供給されたガス組成は、50 ppm の CO、30 ppm の NO、  
 54 ppm の NH<sub>3</sub>、15 % の O<sub>2</sub>、8 % の水、3 % の CO<sub>2</sub>、残部 N<sub>2</sub> であった。CO、  
 NO<sub>x</sub> 及び NH<sub>3</sub> 転化率は、反応器を 200 ~ 450 °C の範囲の定常状態温度点に保持し  
 て、測定した。ASC 体積に対するガス毎時空間速度 ( GHSV ) は 180000 hr<sup>-1</sup>  
 であった。

20

## 【 0 0 6 9 】

様々な温度に対して、CO 転化率、NO<sub>x</sub> 転化率、及び NH<sub>3</sub> 転化率を表 1 に示す。k  
 $NO_x = - ( \text{面積速度} ) \times \ln ( 1 - NO_x \text{ 転化率} / 100 )$  として定義される k NO<sub>x</sub>  
 もまた示される。

表3

温度 °C	NO 転化率	CO 転化率	NH <sub>3</sub> 転化率	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

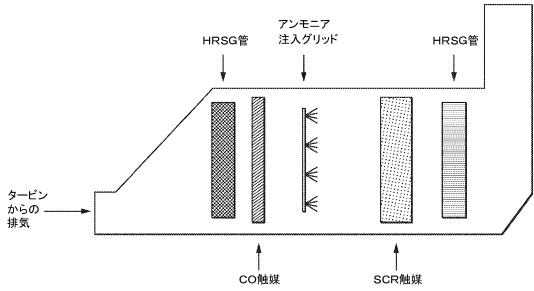
30

40

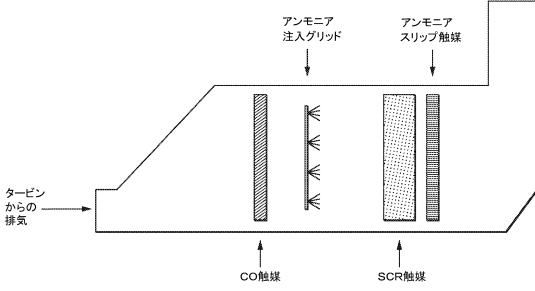
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

F I

**F 0 1 N 3/10 (2006.01)**

B 0 1 J

35/57

Z

**F 0 1 N 5/02 (2006.01)**

F 0 1 N

3/08

B

F 0 1 N

3/10

A

F 0 1 N

5/02

A

米国(US)

(72)発明者 ドーラ, ケヴィン

アメリカ合衆国 ペンシルベニア 1 9 4 0 3 , オーデュボン, フォージ アヴェニュー 9 0 0 ,  
スイート1 0 0 , ジョンソン マッセイ インコーポレイテッド

(72)発明者 カラフ, シンディー

アメリカ合衆国 ジョージア 3 0 0 0 5 , アルファレッタ, オーダーマン ドライブ 1 1 2 1 ,  
スイート2 0 4 , ジョンソン マッセイ インコーポレイテッド

(72)発明者 レップ, デーヴィッド

アメリカ合衆国 ジョージア 3 0 0 0 5 , アルファレッタ, オーダーマン ドライブ 1 1 2 1 ,  
スイート2 0 4 , ジョンソン マッセイ インコーポレイテッド

(72)発明者 イエ, トーマス

アメリカ合衆国 ペンシルベニア 1 9 4 0 3 , オーデュボン, フォージ アヴェニュー 9 0 0 ,  
スイート1 0 0 , ジョンソン マッセイ インコーポレイテッド

合議体

審判長 八木 誠

審判官 河端 賢

審判官 倉橋 紀夫

(56)参考文献 国際公開第2 0 0 4 / 0 4 3 5 7 5 ( W O , A 1 )

特表2 0 1 6 - 5 0 4 1 8 3 ( J P , A )

国際公開第2 0 1 6 / 1 6 0 9 1 5 ( W O , A 1 )

特表2 0 1 3 - 5 4 2 8 4 7 ( J P , A )

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

F01N 3/10

F01N 3/28

F01N 5/02

B01D 53/86

B01D 53/94