(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년01월09일
(11) 등록번호 10-2064625
(24) 등록일자 2020년01월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 39/06 (2006.01) *B01D 53/56* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) *B01J 29/06* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7024819
(22) 출원일자(국제) 2013년02월06일
심사청구일자 2018년02월06일
(85) 번역문제출일자 2014년09월03일
(65) 공개번호 10-2014-0138152
(43) 공개일자 2014년12월03일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2013/050985
(87) 국제공개번호 WO 2013/118064
국제공개일자 2013년08월15일
(30) 우선권주장
12154075.1 2012년02월06일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
KR100910932 B1*
US20110286914 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 루드빅샤펜 67056, 칼-보슈-스트라세 38
(72) 발명자
도이어라인 스테판
독일 67061 루드빅샤펜 바이에른스트라쎄 34
마우러 스테판
독일 67061 루드빅샤펜 에밀-놀데-스트라쎄 6
(74) 대리인
제일특허법인(유)

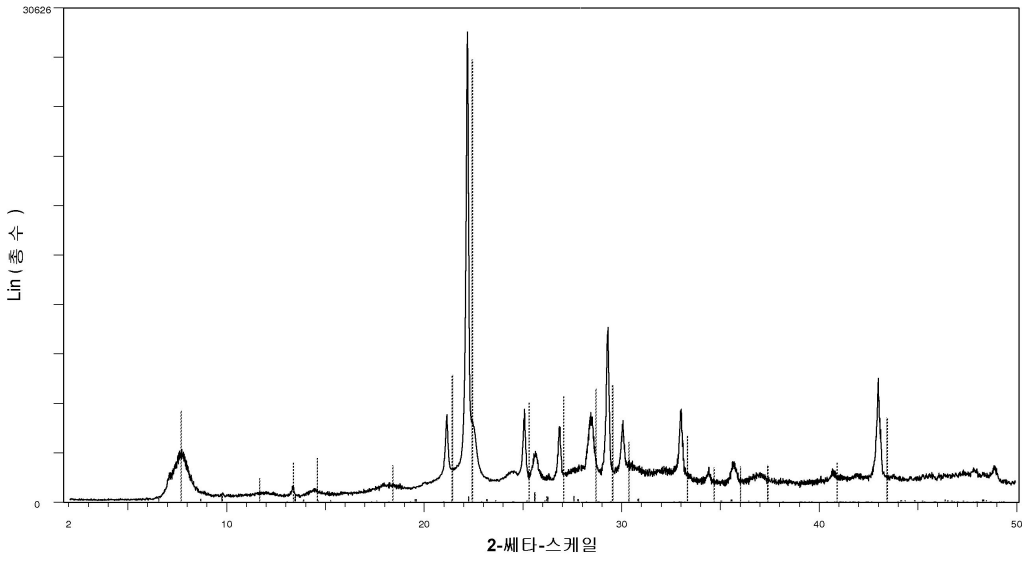
전체 청구항 수 : 총 36 항 심사관 : 양정화

(54) 발명의 명칭 **질소 산화물을 함유하는 가스 스트림의 처리 방법 및 장치**

(57) 요 약

본 발명은, (1) 하나 이상의 질소 산화물을 함유하는 가스 스트림을 제공하는 단계; 및 (2) 질소 산화물 중 하나 이상의 반응을 위해, 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림을, BEA-유형 골격 구조를 갖는 전이 금속 함유 제올라이트 물질과 접촉시키는 단계를 포함하되, 여기서 제올라이트 물질이 유기템플릿-부재(free) 합성 방법으로부터 수득가능한, 질소 산화물을 함유하는 가스 스트림의 처리 방법, 뿐만 아니라, 질소 산화물을 함유하는 가스 스트림의 처리 장치에 관한 것이다.

대 표 도



명 세 서

청구범위

청구항 1

(1) 하나 이상의 질소 산화물을 함유하는 가스 스트림을 제공하는 단계; 및

(2) 상기 질소 산화물 중 하나 이상의 반응을 위해, 상기 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림을, BEA-유형 골격 구조를 갖는 전이 금속 함유 제올라이트 물질과 접촉시키는 단계

를 포함하되, 여기서 상기 제올라이트 물질이 유기템플릿-부재(organotemplate-free) 합성 방법으로부터 수득가능한, 질소 산화물을 함유하는 가스 스트림의 처리 방법으로서,

상기 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림에 함유된 하나 이상의 질소 산화물이 N_2O 및 NO_x를 포함하고,

상기 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림이 하나 이상의 환원제를 추가로 포함하고,

상기 환원제가 암모니아 또는 우레아를 포함하지 않는,

질소 산화물을 함유하는 가스 스트림의 처리 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림이, 10 내지 10,000 ppmv, 또는 50 내지 5,000 ppmv, 또는 100 내지 3,000 ppmv, 또는 500 내지 2,000 ppmv, 또는 700 내지 1,500 ppmv, 또는 900 내지 1,100 ppmv의 범위에 포함되는 양으로 N_2O를 포함하는, 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림이, 0 내지 5,000 ppmv, 또는 50 내지 2,000 ppmv, 또는 100 내지 1,000 ppmv, 또는 150 내지 800 ppmv, 또는 200 내지 600 ppmv, 또는 250 내지 500 ppmv의 범위에 포함되는 양으로 NO_x를 포함하는, 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림이, 1 : 50 내지 5 : 1, 또는 1 : 20 내지 2 : 1, 또는 1 : 10 내지 1 : 1, 또는 1 : 5 내지 1 : 1.5, 또는 1 : 4 내지 1 : 2의 범위에 포함되는 NO_x : N_2O의 몰비로 N_2O 및 NO_x를 포함하는, 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 하나 이상의 환원제가, 탄화수소, 일산화탄소, 수소 및 이들 중 2종 이상의 조합으로 구성된 군 중에서 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하는, 방법.

청구항 8

제 1 항 또는 제 7 항에 있어서,

상기 하나 이상의 질소 산화물에 대한, 상기 하나 이상의 환원제의 화학량론적 비가, 0.05 내지 50, 또는 0.1 내지 20, 또는 0.15 내지 10, 또는 0.25 내지 5, 또는 0.35 내지 2, 또는 0.5 내지 1.5, 또는 0.65 내지 1.25, 또는 0.75 내지 1.1의 범위에 포함되는, 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림이, 0 내지 10 체적%의 산소, 또는 0.5 내지 8체적%, 또는 1 내지 6체적%, 또는 1.5 내지 5체적%, 또는 2 내지 4체적%, 또는 2.5 내지 3.5체적%의 산소를 포함하는, 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림이, 0 내지 10 체적%, 또는 0.05 내지 5체적%, 또는 1 내지 3체적%, 또는 0.1 내지 2체적%, 또는 0.15 내지 1체적%, 또는 0.2 내지 0.5체적%의 H_2O를 포함하는, 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림이 하나 이상의 폐가스, 또는 하나 이상의 산업 공정으로부터의 하나 이상의 폐가스를 포함하는, 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림이 내연 기관으로부터의 하나 이상의 폐가스를 포함하는, 방법.

청구항 14

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,

상기 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림에 포함된 상기 하나 이상의 폐가스가 이전에 N_2O 및/또는 NO_x의 감소를 위한 촉매 처리 공정에 적용된 적이 없는, 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (2)에서 전이 금속 함유 제올라이트 물질과 가스 스트림을 접촉시키는 단계가, 250 내지 550℃, 또는 300 내지 500℃, 또는 325 내지 450℃, 또는 350 내지 425℃, 또는 380 내지 420℃, 또는 390 내지 410℃의 범위에 속하는 온도에서 수행되는, 방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (2)에서 전이 금속 함유 제올라이트 물질과 가스 스트림을 접촉시키는 단계가, 1 내지 50바(bar), 또는 2 내지 30바, 또는 3 내지 25바, 또는 4 내지 20바, 또는 5 내지 15바, 또는 6 내지 10바, 또는 7 내지 9바, 또는 7.5 내지 8.5바의 범위에 포함되는 압력에서 수행되는, 방법.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

상기 방법이 연속적인 방법이거나, 또는 상기 단계 (2)에서 전이 금속 함유 제올라이트 물질과 가스 스트림을 접촉시키는 단계가, 1,000 내지 100,000시간$^{-1}$, 또는 2,500 내지 50,000시간$^{-1}$, 또는 5,000 내지 30,000시간$^{-1}$, 또는 10,000 내지 25,000시간$^{-1}$, 또는 15,000 내지 22,500시간$^{-1}$의 범위에 속하는 가스 시간당 공간 속도(GHSV)에서 수행되는, 방법.

청구항 18

NO_x 및 N_2O를 함유하는 가스 스트림을 처리하기 위한 장치로서,

상기 장치가

(i) 처리될 가스 스트림과 유체 접촉 상태로 제공되는 촉매층, 및

(ii) 하나 이상의 환원제를 상기 가스 스트림에 주입하기 위해서 상기 촉매층의 상류에 제공되는 하나 이상의 장치

를 포함하되, 상기 촉매층이, BEA-유형 골격 구조를 갖는 전이 금속 함유 제올라이트 물질을 포함하고, 상기 제올라이트 물질이 유기템플릿-부재 합성 방법으로부터 수득가능하고, 상기 환원제가 암모니아 또는 우레아를 포함하지 않는, 장치.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 촉매층이 고정층 촉매 또는 유동층 촉매인, 장치.

청구항 20

삭제

청구항 21

제 1 항에 있어서,

상기 제올라이트 물질에 함유된 하나 이상의 전이 금속이 Co, Ni, Cu, Fe, Ag, Au, Pt, Pd, Rh 및 이들 중 2종 이상의 조합으로 구성된 군 중에서 선택되는, 방법.

청구항 22

제 1 항에 있어서,

상기 하나 이상의 전이 금속이 비-골격 원소로서 상기 제올라이트 물질에 함유되는, 방법.

청구항 23

제 1 항에 있어서,

상기 제올라이트 물질의 BEA-유형 골격 구조가 YO_2 및 X_2O_3을 포함하고, 여기서 Y가 4가 원소이고 X가 3가 원소인, 방법.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

Y가 Si, Sn, Ti, Zr, Ge, 및 이들 중 2종 이상의 혼합물로 구성된 군 중에서 선택되는, 방법.

청구항 25

제 23 항에 있어서,

X가 Al, B, In, Ga, 및 이들 중 2종 이상의 혼합물로 구성된 군 중에서 선택되는, 방법.

청구항 26

제 23 항에 있어서,

YO_2 : X_2O_3 몰 비가 2 내지 100, 또는 4 내지 70, 또는 5 내지 50, 또는 6 내지 30, 또는 7 내지 20, 또는 8 내지 15, 또는 9 내지 13, 또는 10 내지 11 범위인, 방법.

청구항 27

제 23 항에 있어서,

상기 BEA-유형 골격 구조물에 포함된, X_2O_3에 대한 하나 이상의 전이 금속의 몰 비가, 0.005 내지 10, 또는 0.01 내지 5, 또는 0.05 내지 2.5, 또는 0.1 내지 1.5, 또는 0.25 내지 1, 또는 0.3 내지 0.7의 범위인, 방법.

청구항 28

제 1 항에 있어서,

상기 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질의 X-선 회절 패턴이 적어도 하기 반사값을 포함하는, 방법:

세기 (%)	회절각 2Θ/° [Cu K(알파 1)]
[11 - 31]	[21.07 - 21.27]
100	[22.12 - 22.32]
[13 - 33]	[25.01 - 25.21]
[17 - 37]	[25.53 - 25.73]
[13 - 33]	[26.78 - 26.98]
[11 - 31]	[28.39 - 28.59]
[22 - 42]	[29.24 - 29.44]
[6 - 26]	[30.00 - 30.20]
[9 - 29]	[32.86 - 33.26]
[11 - 31]	[42.90 - 43.30]

여기서, 100%는 X-선 분말 회절 패턴에서의 최대 피크 세기를 지칭한다.

청구항 29

제 1 항에 있어서,

상기 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질이 제올라이트 베타를 포함하는, 방법.

청구항 30

제 1 항에 있어서,

상기 전이 금속 함유 제올라이트 물질이 몰딩에 포함되는, 방법.

청구항 31

제 18 항에 있어서,

상기 제올라이트 물질에 함유된 하나 이상의 전이 금속이 Co, Ni, Cu, Fe, Ag, Au, Pt, Pd, Rh 및 이들 중 2종 이상의 조합으로 구성된 군 중에서 선택되는, 장치.

청구항 32

제 18 항에 있어서,

상기 하나 이상의 전이 금속이 비-골격 원소로서 상기 제올라이트 물질에 함유되는, 장치.

청구항 33

제 18 항에 있어서,

상기 제올라이트 물질의 BEA-유형 골격 구조가 YO_2 및 X_2O_3을 포함하고, 여기서 Y가 4가 원소이고 X가 3가 원소인, 장치.

청구항 34

제 33 항에 있어서,

Y가 Si, Sn, Ti, Zr, Ge, 및 이들 중 2종 이상의 혼합물로 구성된 군 중에서 선택되는, 장치.

청구항 35

제 33 항에 있어서,

X가 Al, B, In, Ga, 및 이들 중 2종 이상의 혼합물로 구성된 군 중에서 선택되는, 장치.

청구항 36

제 33 항에 있어서,

YO_2 : X_2O_3 몰 비가 2 내지 100, 또는 4 내지 70, 또는 5 내지 50, 또는 6 내지 30, 또는 7 내지 20, 또는 8 내지 15, 또는 9 내지 13, 또는 10 내지 11 범위인, 장치.

청구항 37

제 33 항에 있어서,

상기 BEA-유형 골격 구조물에 포함된, X_2O_3에 대한 하나 이상의 전이 금속의 몰 비가, 0.005 내지 10, 또는 0.01 내지 5, 또는 0.05 내지 2.5, 또는 0.1 내지 1.5, 또는 0.25 내지 1, 또는 0.3 내지 0.7의 범위인, 장치.

청구항 38

제 18 항에 있어서,

상기 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질의 X-선 회절 패턴이 적어도 하기 반사값을 포함하는, 장치:

세기 (%)	회절각 2Θ/° [Cu K(알파 1)]
[11 - 31]	[21.07 - 21.27]
100	[22.12 - 22.32]
[13 - 33]	[25.01 - 25.21]
[17 - 37]	[25.53 - 25.73]
[13 - 33]	[26.78 - 26.98]
[11 - 31]	[28.39 - 28.59]
[22 - 42]	[29.24 - 29.44]
[6 - 26]	[30.00 - 30.20]
[9 - 29]	[32.86 - 33.26]
[11 - 31]	[42.90 - 43.30]

여기서, 100%는 X-선 분말 회절 패턴에서의 최대 피크 세기를 지칭한다.

청구항 39

제 18 항에 있어서,

상기 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질이 제올라이트 베타를 포함하는, 장치.

청구항 40

제 18 항에 있어서,

상기 전이 금속 함유 제올라이트 물질이 몰딩에 포함되는, 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 질소 산화물을 함유하는 가스 스트림의 처리 방법, 및 특히 N_2O 및/또는 NO_x를 함유하는 가스 스트림의 처리 방법에 관한 것이다. 게다가, 본 발명은 질소 산화물을 함유하는, 특히 N_2O 및/또는 NO_x를 함유하는 가스 스트림의 처리에 사용되는 장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 배기 가스 처리 분야, 특히 질소 산화물을 함유하는 배기 가스 스트림의 처리 분야에서, NO_x 및 N_2O 둘 다를 함유하는 배기 가스 스트림에 대해 상당히 주목해 오고 있다. 이러한 경우에, 이러한 배기 가스에서의 N_2O 감소는, 예를 들어 선택적 촉매작용 환원(SCR)에 의한, 상기 배기 가스에서의 NO_x 제거만큼 중요하다. 이것은 특히 N_2O가 주요 온실 가스인 CO_2의 약 310배인 대기 가열 능력을 갖는 잠재적 온실 가스라는 측면에서 적용된다. 그 결과로서, N_2O 배출을 피하는 것은, 온실 효과에 대한 현재의 싸움에서 특히 중요하다. 이것은, N_2O 배출이 CO_2 배출권 거래에서 고려된다는 사실에 의해서도 잘 반영된다. 게다가, 배출 역치가, 일산화질소 배출과 관련하여 몇몇의 국가에서 현재 준비되고 있다.

[0003] 현재 배기 가스 처리 기술과 관련하여, NO_x 및 N_2O의 감소는 개별적으로 수행된다. 따라서, NO_x 및 N_2O 배기 가스의 처리를 위한 전형적인 방법에서, N_2O는 제 1 촉매 공정에서 400℃ 초과의 온도에서 분해되고, 그 이후에, NO_x가 이것을 질소 및 물로 전환하기 위해서 암모니아를 사용하여 선택적 촉매작용 환원에 의해 처리된다. 대안의 방법에서, NO_x는 그의 제거를 위한 선택적 촉매작용 환원에 의해 초기에 처리되고 그 이후에 N_2O가 그의 감소를 위해 선택적으로 반응된다. 후자의 방법의 장점은, 이것이 저온, 특히 300 내지 450℃의 온도에서 수행될 수도 있다는 점이다.

[0004] 둘 다의 경우에, 전이 금속 함유 제올라이트가, 특히 이러한 촉매는 처리될 가스 스트림에 전형적으로 함유되는 물 및 산소에 대한 높은 내성을 나타내기 때문에, N_2O의 감소를 위한 촉매로서 전형적으로 사용된다. 이것은 철 함유 제올라이트 시스템에서 특히 유효한데, 그의 촉매 활성이 그의 스팀 처리에 의해 추가로 개선되어, 제올라이트 골격의 탈알루미늄화를 유발할 수도 있다. 이러한 제올라이트는 높은 활성을 나타낼 뿐만 아니라, 추가로 보조-촉매로서 작용하는 NO_x의 존재하에서, NO_2의 질소 및 산소로의 반응에 의해 N_2O의 감소를 허용한다. 따라서, DE 10112396 A1, DE 10226461 A1 및 DE 10 2005 022650 A1에는 각각, NO_x 및 N_2O를 함유하는 배기 가스를 위한 2단계 처리 공정으로서, 여기서 N_2O가 철 제올라이트 촉매를 사용하는 제 1 단계에서 감소되고, 그 후 NO_x가 철을 함유하는 추가 제올라이트 촉매의 존재하에서 환원제로서 암모니아를 사용하는 후속적인 선택적 촉매작용 환원 처리에서 분해되는 공정이 개시되어 있다.

[0005] 배기 가스 스트림에서의 NO_x 처리와 관련하여, 암모니아는 상기 처리에 사용되는 선택적 촉매작용 환원에 환원제로서 맨 먼저 선택된다. 특히, SCR-환원제로서 암모니아를 사용하는 경우, NO_x의 NH_3와의 반응에 대해 현저하게 높은 선택성이 달성될 수도 있다. 다른 환원제, 특히 수소 및 탄화수소가 대안으로서 시험되고 있지만, 상기 환원제들은 너무 반응성이어서, 그의 주요 부분이, 처리될 가스 혼합물 내 산소와 비-선택적으로 반응한다.

[0006] N_2O 감소와 관련하여, 다른 한편으로, 이것은 예를 들어 수소, 일산화탄소, 암모니아, 탄화수소를 비롯한, 넓은 범위의 환원제를 사용하여 달성될 수도 있다. 그러나, N_2O의 감소에 대한 상기 반응은, 처리될 가스 스트림 내에 존재하는 임의의 NO_x의 완전한 제거를 요구하는데, 그 이유는 그의 미량이 이미 그 내부에 사용되는 전이 금속 함유 제올라이트 촉매의 비활성화 및 선택성의 손실을 유도할 수도 있기 때문이다. WO 03/084646 A1는, 예를 들어, NO_x 및 N_2O를 함유하는 배기 가스의 처리를 위한 2단계 공정을 개시하는데, 여기서 질소 함유 환원제는 선택적 촉매작용 환원을 사용하여 NO_x를 완전히 제거하기 위한 제 1 단계에 사용되고, 그다음 탄화수소, 일산화탄소 및/또는 수소를 환원제로서 사용하는 촉매작용 환원의 제 2 단계에서는 N_2O 감소가 뒤따른다.

[0007] 따라서, 특히 요구되는 촉매작용 단계의 갯수, 뿐만 아니라 본원에 사용되는 환원제의 유형과 관련하여, NO_x 및

N_2O를 함유하는 배기 가스 스트림의 처리에 대한 개선된 방법에 대한 요구가 있어 왔다. 이는 특히 예를 들어 대량의 이러한 대단히 유해한 가스가 생성되는 산업적 생산, 발전소 또는 차량 운송업에서와 같은 다수의 적용례에 적용된다.

발명의 내용

[0008] 따라서, 본 발명의 목적은, 질소 산화물을 함유하는 가스 스트림, 특히 NO_x 및 N_2O 둘 다를 함유하는 가스 스트림의 처리를 위한 개선된 방법을 제공하는 것이다. 따라서, 유기템플릿-부재 합성 공정으로부터 특히 수득가능한 전이 금속 함유 제올라이트 물질을 사용함으로써, 질소 산화물을 함유하는 가스 스트림의 처리를 위한 매우 효과적인 방법이 제공될 수도 있음이 놀랍게도 발견되었다. 특히, 이러한 특별한 제올라이트 물질을 사용하면, 통상적인 제올라이트 물질에 비해 질소 산화물, 특히 N_2O 및 NO_x의 개선된 처리를 허용한다는 사실이 예상치 못하게 발견되었다. 게다가, 배기 가스 스트림에 함유된 몇몇의 상이한 질소 산화물, 특히 N_2O 및 NO_x의 동시 처리가 단일 공정 단계에서 가능함이 예상치 못하게 발견되었다. 게다가, 질소 산화물의 단일 단계 처리는, 당업계에 공지되고 사용되는 질소를 함유하는 것 이외의 환원제, 특히 탄화수소를 사용하는 매우 효율적인 방식으로 달성될 수도 있음이 예상치 못하게 발견되었다.

[0009] 따라서, 본 발명은,

[0010] (1) 하나 이상의 질소 산화물을 함유하는 가스 스트림을 제공하는 단계;

[0011] (2) 질소 산화물 중 하나 이상의 반응을 위해, 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림을, BEA-유형 골격 구조를 갖는 전이 금속 함유 제올라이트 물질과 접촉시키는 단계

[0012] 를 포함하되, 여기서 제올라이트 물질이 유기템플릿-부재(free) 합성 방법으로부터 수득가능한, 질소 산화물을 함유하는 가스 스트림의 처리 방법에 관한 것이다.

[0013] 본 발명에 따르면, 본 발명의 방법에서 처리될 수도 있는 질소 산화물과 관련된 어떠한 특정한 제약도 없다. 게다가, 본원에 사용되는 "처리"라는 용어는 하나 이상의 질소 산화물의 하나 이상의 질소 및/또는 산소 함유 화합물로의 임의의 적합한 화학적 전환을 지칭하며, 여기서 바람직하게는 하나 이상의 화학적 전환이 단계 (2)에 제공되는 것과 같은 BEA-유형 골격 구조를 갖는 전이 금속 함유 제올라이트 물질에 의해 촉매작용됨에 주목해야 한다. 본 발명의 방법으로 처리될 가스 스트림에 함유된 하나 이상의 질소 산화물이 전환되는 하나 이상의 질소 및/또는 산소 함유 화합물과 관련하여, 전술한 화학 전환으로부터 유발되는 화합물의 갯수 또는 유형과 관련된 본 발명에 따른 어떠한 특정한 제약도 없다. 그러나, 본 발명에 따르면, 하나 이상의 질소 산화물이 전환되는 하나 이상의 질소 및/또는 산소 함유 화합물이, 실질적으로 어떠한 질소 산화물도 함유하지 않는 것이 바람직한데, 여기서 본원에 사용된 "질소 산화물"이라는 용어는 일반적으로 질소 및 산소를 포함하는 임의의 2원 화합물이며, 보다 바람직하게 "질소 산화물"이라는 용어는 N_2O, NO, NO_2, N_2O_3, N_2O_4, N_2O_5, NO_3, 뿐만 아니라 이들 중 2종 이상의 혼합물을 나타내고, 여기서 특히 바람직하게 "질소 산화물"이 의미하는 것은 구체적으로 N_2O, NO, NO_2, 및 이들 중 2종 이상의 혼합물을 나타내고, 더욱 더 바람직하게는 "질소 산화물"이라는 용어는 N_2O 및/또는 NO_x를 나타냄이 바람직하다. 이와 관련하여, 본원에 사용되는 "NO_x"라는 용어는 NO 및/또는 NO_2, 특히 NO 및 NO_2의 혼합물을 나타냄을 추가로 주목해야 한다.

[0014] 처리될 가스 스트림에 함유된 하나 이상의 질소 산화물이 N_2O 및 NO_x 둘 다를 포함하는 본 발명의 방법의 특정 실시양태에 따르면, 본 발명의 방법의 단계 (2)에서의 그의 처리는 N_2O의 감소를 포함하며, 여기서 NO는 $NO + 0.5\ O_2 \rightleftharpoons NO_2$ 의 평형식으로부터 구할 수 있고, 이렇게 하여 가스 스트림 내에 존재하는 NO는 $N_2O + NO \rightarrow NO_2 + N_2$ 의 반응식에 따라 N_2O를 이산화질소 및 산소로 전환하기 위한 보조-촉매로서 작용함이 바람직하다.

[0015] 게다가, 하나 이상의 환원제가, 단계 (2)에서의 BEA-유형 골격 구조물을 갖는 전이 금속 함유 제올라이트 물질과 가스 스트림의 접촉 동안 가스 스트림에 존재하는 본 발명의 방법의 실시양태에 따르면, "처리" 라는 용어는, 하나 이상의 질소 산화물이, 하나 이상의 질소 및/또는 산소 함유 화합물로 전환하기 위한 하나 이상의 환원제와의 반응에 의해 촉매작용으로 환원되는 하나 이상의 촉매작용 환원 방법을 포함한다. 특히, N_2O 및/또

는 NO_x가 처리될 가스 스트림에 함유되어 있는 본 발명의 구체적인 실시양태에 따르면, "처리"라는 용어는 N_2O 및/또는 NO_x의 선택적 촉매작용 환원을 포함하고, 특히, 가스 스트림 내에 존재하는 하나 이상의 환원제에 의한 촉매작용 전환에 의한 N_2O 및 NO_x 둘 다의 선택적 촉매작용 환원을 포함한다.

[0016] 따라서, 본 발명의 방법에 따르면, 처리될 가스 스트림 내에 함유된 하나 이상의 질소 산화물이 N_2O, NO, NO_2, N_2O_3, N_2O_4, N_2O_5, NO_3, 및 이들 중 2종 이상의 혼합물로 구성된 군 중에서 선택된 하나 이상의 화합물, 바람직하게는 N_2O, NO, NO_2 및 이들 중 2종 이상의 혼합물로 구성된 군 중에서 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하며, 더더욱 바람직하게는 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림에 함유된 하나 이상의 질소 산화물이 N_2O 및/또는 NO_x를 함유함이 바람직하다.

[0017] 본 발명의 방법에서 처리된 가스 스트림에 존재하는 질소 산화물의 갯수 및/또는 유형과 관련하여 본 발명에 따른 임의의 일반적인 제약을 제외하고는, 처리될 가스 스트림 내에 함유된 하나 이상의 질소 산화물의 양과 관련하여 원칙적으로 동일한 것이 적용된다. 따라서, 가스 스트림을 본 발명에서 정의한 바와 같은 본 발명의 특정 또는 바람직한 실시양태에 따른, BEA-유형 골격 구조를 갖는 전이 금속 함유 제올라이트 물질과 접촉함으로써 하나 이상의 질소 산화물이 단계 (2)에서 처리될 수도 있다면, 원칙상, 임의의 고려가능한 양의 질소 산화물이 본 발명의 방법의 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림 내에 존재할 수도 있다.

[0018] 본 발명에 따르면, 단지 소량의 하나 이상의 질소 산화물이 처리될 가스 스트림에 함유되는 것이 바람직하다. 따라서, 예를 들면, 하나 이상의 질소 산화물의 양은 바람직하게는 10 내지 15,000 ppmv의 범위로 포함되며, 여기서 더 바람직하게는 가스 스트림이 하나 이상의 질소 산화물을 50 내지 7,000 ppmv, 더 바람직하게는 100 내지 4,000 ppmv, 더 바람직하게는 150 내지 3,000 ppmv, 더더욱 바람직하게는 200 내지 2,000 ppmv의 범위로 포함된다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림에 함유된 하나 이상의 질소 산화물의 양은 250 내지 1,500 ppmv의 범위로 포함된다.

[0019] 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림이 N_2O를 함유하는 본 발명의 방법의 특정 실시양태에서, 본 발명에 따르면, 그의 함량이 10 내지 10,000 ppmv, 더 바람직하게는 50 내지 5,000 ppmv, 더 바람직하게는 100 내지 3,000 ppmv, 더 바람직하게는 500 내지 2,000 ppmv, 더 바람직하게는 700 내지 1,500 ppmv, 더더욱 바람직하게는 900 내지 1,100 ppmv의 범위로 포함되는 것이 바람직하다. 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림이 NO_x를 포함하는 본 발명의 방법의 대안의 및/또는 추가로 바람직한 실시양태에 따르면, 가스 스트림에 함유된 NO_x가 10 내지 5,000 ppmv, 더 바람직하게는 50 내지 2,000 ppmv, 더 바람직하게는 100 내지 1,000 ppmv, 더 바람직하게는 150 내지 800 ppmv, 더 바람직하게는 200 내지 600 ppmv, and 더더욱 바람직하게는 250 내지 500 ppmv의 범위의 양인 것이 바람직하다.

[0020] 다른 한편으로 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림이 N_2O 및 NO_x 둘 다를 포함하는 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 상기 질소 산화물이 단계 (2)에서 처리될 가스 스트림에 20 내지 15,000 ppmv, 더 바람직하게는 100 내지 7,000 ppmv, 더 바람직하게는 200 내지 4,000 ppmv, 더 바람직하게는 650 내지 2,800 ppmv, 더 바람직하게는 900 내지 2,100 ppmv, 더더욱 바람직하게는 1,150 내지 1,600 ppmv의 양으로 포함되는 것이 추가로 바람직하다.

[0021] 단계 (2)에서 처리될 가스 스트림이 2종 이상의 질소 산화물을 함유하는 본 발명의 방법의 실시양태에 따르면, 2종 이상의 질소 산화물의 각각의 양, 따라서 가스 스트림에 포함된 2종 이상의 질소 산화물의 몰 비에 대한, 본 발명에 따른 어떠한 특정한 제약도 없다. 따라서, 가스 스트림이 2종 이상의 질소 산화물을 함유하는 상기 구체적인 실시양태에 따르면, 하나 이상의 상기 질소 산화물의 처리가, BEA-유형 골격 구조를 갖는 전이 금속 함유 제올라이트 물질과 가스 스트림을 접촉할 때, 그의 화학적 전환을 통해 본 발명의 방법의 단계 (2)에서 실현될 수도 있다면, 2종 이상의 질소 산화물의 임의의 고려가능한 몰 비가 사용될 수 있다. 따라서, 예를 들면, 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림이 N_2O 및 NO_x 둘 다를 포함하는 본 발명의 방법의 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 가스 혼합물에 함유된 NO_x : N_2O의 몰 비에 대한 어떠한 특정한 제약도 없다. 따라서, 상기 특히 바람직한 실시양태에 사용된 가스 스트림에 의해 표현되는 NO_x : N_2O 몰 비는 1:1000 내지 1:1 중 임의의 범위일 수도 있고, 여기서 바람직하게는 NO_x : N_2O의 몰 비는 1 : 50 내지 5 : 1, 더 바람직하게는 1 : 20 내지 2 : 1, 더 바람직하게는 1 : 10 내지 1 : 1, 더 바람직하게는 1 : 5 내지 1 : 1.5, 더더욱 바람직하

게는 1 : 4 내지 1 : 2의 범위일 수 있다.

[0022] 본 발명의 방법에서, 하나 이상의 추가 가스는 본 발명의 방법의 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림에 함유될 수도 있다. 이와 관련하여, 가스 스트림에 추가로 함유된 하나 이상의 질소 산화물이 본 발명의 방법의 단계 (2)에서 BEA-유형 골격 구조를 갖는 전이 금속 함유 제올라이트 물질과 가스 스트림을 접촉함으로써 처리될 수도 있다면, 가스 스트림에 함유될 수도 있는 하나 이상의 가스의 유형, 또는 그의 개별적인 양과 관련하여 어떠한 특정한 제약도 적용되지 않는다. 따라서, 예를 들면, 처리될 가스 스트림에 함유될 수도 있는 하나 이상의 추가 가스는, 하나 이상의 질소 산화물 이외에 N_2, O_2, CO_2, (가스상) H_2O, 및 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수도 있으며, 여기서 바람직하게는 가스 스트림이 추가로 N_2, O_2, (가스상) H_2O, 및 이들 중 2종 이상의 혼합물로 구성된 군 중에서 선택된 하나 이상의 가스를 추가로 포함할 수 있고, 더더욱 바람직하게는 하나 이상의 질소 산화물을 함유하는 처리될 가스 스트림은 추가로 N_2, 및/또는 O_2, 더더욱 바람직하게는 N_2 및 O_2 둘 다를 포함한다.

[0023] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림은 하나 이상의 환원제를 추가로 포함한다. 원칙상, 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림에 함유되는 하나 이상의 질소 산화물 중 하나 이상이, 단계 (2)에서 상기 가스 스트림을 BEA-유형 골격 구조를 갖는 전이 금속 함유 제올라이트와 접촉함으로써 처리될 수도 있다면, 본 발명의 방법에 사용될 수도 있는 하나 이상의 환원제와 관련하여 어떠한 특정한 제약도 없다. 그러나, 본 발명의 상기 구체적인 실시양태에 따르면, 하나 이상의 환원제는, 본원에서 구체적으로 및 바람직하게 정의된 바와 같이, 바람직하게는 단계 (2)에서 가스 스트림과 접촉하여 하나 이상의 질소 산화물을, 질소 산화물이 아닌, 하나 이상의 질소 및/또는 산소 함유 화합물로 전환시키도록, 전이 금속 함유 제올라이트 물질의 촉매 작용에 의해, 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림에 함유된 하나 이상의 질소 산화물과 반응할 수 있도록 상기 환원제가 선택되는 것이 바람직하다.

[0024] 일반적으로, 임의의 적합한 환원제가 이러한 취지로 사용될 수도 있고, 예를 들어 이와 같은 하나 이상의 환원제는 암모니아, 우레아, 탄화수소, 일산화탄소, 수소 및 이들 중 2종 이상의 조합으로 구성된 군 중에서 선택된다. 그러나, 가스 스트림이 하나 이상의 환원제를 포함하는 본 발명의 방법의 바람직한 실시양태에 따르면, 상기 환원제가 탄화수소, 일산화탄소, 수소 및 이들 중 2종 이상의 조합으로 구성된 군 중에서 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하는 것이 바람직하며, 여기서 하나 이상의 환원제는 바람직하게는 하나 이상의 탄화수소, 더 바람직하게는 C_1 내지 C_6 알칸, 바람직하게는 C_1 내지 C_5 알칸으로 구성된 군 중에서 선택된 하나 이상의 탄화수소이고, 여기서 더 바람직하게는 하나 이상의 환원제는 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄으로 구성된 군 중에서 선택된 하나 이상의 탄화수소를 포함하고, 더더욱 바람직하게는 하나 이상의 환원제는 메탄 및/또는 프로판 및/또는 부탄을, 더 바람직하게는 메탄 및/또는 프로판을 포함하고, 더더욱 바람직하게는 하나 이상의 환원제가 프로판을 포함한다.

[0025] 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림에 하나 이상의 환원제를 사용하는 본 발명의 방법의 상기 구체적인 및 바람직한 실시양태에 따르면, 하나 이상의 환원제가 암모니아 또는 우레아 또는 암모니아와 우레아의 혼합물을 포함하지 않는 것이 추가로 바람직하다. 따라서, 현재까지는 질소 산화물을 함유하는 가스 스트림의 처리를 위해 실제로 사용될 수 없었던 환원제의 사용에 대해 전술한 본 발명의 놀라운 기술적 이점의 측면에서, 상기 환원제가 질소 산화물을 함유하는 가스 스트림의 처리에 전형적으로 사용되는 환원제 이외에 및 더더욱 바람직하게는 상기 전형적으로 사용되는 환원제 대신에 상기 환원제가 사용되는 것이 특히 바람직하다. 질소 산화물의 처리를 위해, 구체적으로 그의 선택적 촉매작용 환원에서 당업계에서 전형적으로 사용되는 환원제와 관련하여, 질소 함유 화합물의 사용이 언급될 수도 있고, 보다 구체적으로는 질소가 음의 산화 상태로 존재하는 질소 함유 화합물의 사용이 언급될 수도 있다. 이와 관련하여, 선택적 촉매작용 환원에 전형적으로 사용되는 질소 함유 화합물 중 가장 주목할만한 예로서, 암모니아 및/또는 우레아의 임의의 유도체를 비롯한, 암모니아, 우레아의 사용이 언급될 수도 있고, 구체적으로 암모니아 및/또는 우레아의 사용이 언급될 수도 있다. 결과적으로, 본 발명에 따르면, 본 발명의 방법의 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림에 함유될 수도 있는 환원제가, 전술한 질소 함유 화합물 중 하나 이상을 포함하지 않거나, 더더욱 바람직하게는 전술한 질소 함유 화합물 중 임의의 하나도 포함하지 않음이 특히 바람직하다.

[0026] 따라서, 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 본 발명의 방법에 바람직하게 사용되는 하나 이상의 환원제는 암모니아 및/또는 우레아를 포함하지 않고, 여기서 바람직하게는 환원제는 암모니아, 우레아, 또는 암모니아나 우레아의 임의의 유도체를 포함하지 않고, 여기서 더 바람직하게는 환원제는 질소 함유 화합물을 포함하지 않고, 질소는 음의 산화 상태로 존재하고, 더더욱 바람직하게는 환원제는 질소 함유 화합물을 포함하지 않는다.

[0027] 본 발명의 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림에 포함되는 하나 이상의 환원제를 고려할 때, 상기 하나 이상의 환원제가 하나 이상의 질소 산화물 및 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림에 추가로 존재할 수도 있는 임의의 추가 가스 또는 화합물과 함께 제공되는 방식 측면에서 본 발명에 따른 어떠한 특정한 제약도 없다. 따라서, 원칙상, 본 발명의 방법에 바람직하게 사용되는 하나 이상의 환원제는, 가스 스트림이 수득되는 공급원 또는 공급원들에 따라 본 발명의 방법에 사용되는 가스 스트림에 초기에 존재할 수도 있다. 대안으로 또는 이에 추가로, 본 발명의 임의의 구체적이고 바람직한 실시양태에 따른 하나 이상의 환원제가, 배기 가스 스트림에 첨가되어, 본 발명의 방법의 단계 (1)에 하나 이상의 환원제를 포함하는 가스 스트림을 제공할 수도 있다. 특히 바람직한 본 발명의 추가의 실시양태에 따르면, 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림에 바람직하게 함유되는 하나 이상의 환원제는, 하나 이상의 질소 산화물을 포함하는 가스 스트림의 초기 성분들 이외에 적어도 추가로 제공되고, 더더욱 바람직하게는 본 발명의 구체적이고 바람직한 실시양태에 따른 하나 이상의 환원제가 본 발명의 방법의 단계 (1)에서의 하나 이상의 환원제 이외에 하나 이상의 질소 산화물을 포함하는 가스 스트림을 제공하기 위해서 하나 이상의 질소 산화물을 포함하는 가스 스트림에 첨가된다.

[0028] 본 발명의 구체적이고 바람직한 실시양태에 따른 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림에 포함된 하나 이상의 환원제의 양과 관련하여, 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림에 함유되거나 첨가되는 하나 이상의 환원제의 구체적인 양에 관한 어떠한 특정한 제약도 없다. 따라서, 예를 들면, 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림 내 하나 이상의 질소 산화물에 대한 하나 이상의 환원제의 몰 비는 0.01 내지 5, 바람직하게는 0.1 내지 3.5, 더 바람직하게는 0.15 내지 2.5, 더 바람직하게는 0.25 내지 2, 더 바람직하게는 0.35 내지 1.75, 더 바람직하게는 0.4 내지 1.5, 더더욱 바람직하게는 0.45 내지 1.25의 범위로 포함된다. 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 본 발명의 방법의 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림 내 하나 이상의 질소 산화물에 대한 하나 이상의 환원제의 몰 비는 0.5 내지 1이다. 하나 이상의 질소 산화물에 대한 하나 이상의 환원제의 몰 비에 대한 상기 구체적이고 바람직한 범위와 관련하여, 전술한 구체적이고 바람직한 범위는, 하나 이상의 질소 산화물 중에 바람직하게 포함되는 N_2O 및/또는 NO_x에 대한 하나 이상의 환원제로서 바람직하게 사용되는 하나 이상의 탄화수소의 몰 비를 지칭하는 것이 특히 바람직하다.

[0029] 본 발명의 추가의 바람직한 실시양태에 따르면, 하나 이상의 질소 산화물에 대한 하나 이상의 환원제의 양의 비는, 구체적인 화학량론적 비로서 제공된다. 보다 구체적으로, 하나 이상의 질소 산화물에 대한 하나 이상의 환원제의 양은, 본 발명의 방법의 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림의 처리에서 하나 이상의 질소 산화물에 의해 하나 이상의 환원제를 완전히 전환하기 위해 이상적으로 요구되는 하나 이상의 환원제의 양의 측면에서 제공된다. 따라서, 일반적으로, 본 발명의 의미에서 하나 이상의 환원제의 완전한 전환은, 이들이 사용되는 초기 환원 상태로부터, 처리될 가스 스트림에 함유된 하나 이상의 질소 산화물과의 반응 직후에 이상적으로 달성되는 상기 화합물들의 산화 수준으로의 이들의 완전한 전환을 지칭하며, 여기서 바람직하게는 달성되는 하나 이상의 환원제의 산화 수준은, 본 발명의 방법의 단계 (2)의 BEA-유형 골격 구조를 갖는 전이 금속 함유 제올라이트 물질과 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림을 접촉시킨 직후, 본 발명의 처리 공정에서 달성될 수도 있는 하나 이상의 환원제의 최대 산화를 지칭한다.

[0030] 따라서, 암모니아 및/또는 우레아 및/또는 상기 화합물 둘 다의 유도체에 관련하여, 1인 화학량론적 비에 해당하는 하나 이상의 질소 산화물에 의한 상기 환원제의 이상적인 화학양론적 전환은, 본 발명의 방법의 단계 (2)에 제공되는 촉매작용 환경에서의 반응물의 완전한 전환이, 질소 산화물의 N_2, O_2, 및 H_2O로의 완전한 전환을 유도하는, 하나 이상의 질소 산화물에 대한 하나 이상의 환원제의 몰 비에 해당하며, 여기서 우레아, 및/또는 우레아 및/또는 암모니아의 유도체가 사용되는 경우에도, CO_2와 같은 추가 화합물이 동등하게 형성될 수도 있다. 따라서, 하나 이상의 환원제가 하나 이상의 탄화수소를 포함하는 바람직한 실시양태에 따르면, 1인 화학량론적 비는 하나 이상의 질소 산화물에 대한 하나 이상의 탄화수소의 몰 비에 해당하며, 여기서 본 발명의 방법의 단계 (2)에 제공되는 선택적 촉매작용 환원의 조건하에서, 반응물의 N_2, CO_2, H_2O 및 궁극적으로 O_2로의 완전한 전환이 이론적으로 달성될 수도 있다. 따라서, 기타 환원제의 사용과 관련하여 및 본 발명의 방법에 사용될 수도 있는 구체적이고 바람직한 환원제, 예를 들어 일산화탄소 및/또는 수소와 관련해서도 동일한 것이 적용되며, 본 발명의 방법의 단계 (2)에 제공되는 선택적 촉매작용 환원 조건하에서 하나 이상의 질소 산화물과 함께 그의 화학양론적 전환을 유도하는데, 환원제로서 일산화탄소를 사용하는 경우에는 하나 이상의 질소 산화물이 CO_2, N_2, 및 궁극적으로 O_2로 전환되고, 환원제로서 수소를 사용하는 N_2, H_2O 및 궁극적으로 O_2까지 완전히 전환된다.

[0031] 따라서, 본 발명의 방법의 대안의 바람직한 실시양태에 따르면, 가스 스트림에 함유되는 하나 이상의 질소 산화물이 본 발명의 방법의 단계 (2)에서 적어도 부분적으로 처리될 수도 있다면, 본 발명의 방법의 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림에 함유된 하나 이상의 질소 산화물에 대한 하나 이상의 환원제의 화학량론적 비가 제공될 수 있거나, 1 초과(화학량론적 비의 초과) 또는 1 미만(화학량론적 비의 미만)의 임의의 화학량론적 비가 사용될 수도 있다. 따라서, 예를 들어, 하나 이상의 질소 산화물에 대한 하나 이상의 환원제의 화학량론적 비는 0.05 내지 50의 임의의 범위로 포함될 수 있으며, 여기서 바람직하게는 화학량론적 비의 범위가 0.1 내지 20, 바람직하게 0.15 내지 10, 더 바람직하게는 0.25 내지 5, 더 바람직하게는 0.35 내지 2, 더 바람직하게는 0.5 내지 1.5, 더 바람직하게는 0.65 내지 1.25, 더더욱 바람직하게는 0.75 내지 1.1의 범위이다. 게다가, 본 발명에 따라서, 하나 이상의 질소 산화물에 대한 하나 이상의 환원제의 전술한 구체적이고 바람직한 화학량론적 비가, 본 발명의 방법의 단계 (1)에 제공되고 단계 (2)에서 처리되는 가스 스트림 내에 바람직하게 함유된 N_2O 및/또는 NO_x에 대한 하나 이상의 탄화수소의 화학량론적 비를 지칭한다.

[0032] 하나 이상의 질소 산화물을 함유하는 가스 스트림에 추가로 존재할 수도 있는 성분과 관련하여, 본 발명에 따르면, 산소가 가스 스트림에 부가적으로 함유될 수도 있음에 주목해 왔다. 이와 관련하여, 산소가 추가로 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림에 함유된 실시양태에 따르면, 하나 이상의 질소 산화물이 단계 (2)에서 처리될 수도 있다면, 그 범위에 함유될 수도 있는 양에 대한 어떠한 특정한 제약도 없다. 그러나, 본 발명의 대안의 실시양태에 따르면, 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림이 실질적으로 어떠한 산소도 포함하지 않는다.

[0033] 본 발명의 의미에서, 각각 본 발명의 방법의 단계 (1)에 제공되고/제공되거나 단계 (2)에서 처리되는 가스 혼합물에서 지칭되는 성분이 임의의 양으로도 실질적으로 존재하지 않음을 지칭하는 것인 예를 들어, "실질적으로 ~ 아니다" 또는 "어떠한 실질적인 양이 아닌"이라는 용어에 사용되는 "실질적인"이라는 용어는, 일반적으로 단계 (1)에 제공되고/제공되거나 단계 (2)에서 처리되는 가스 스트림의 100체적%를 기준으로, 0.1체적% 이하인 양, 바람직하게는 0.05 체적% 이하, 더 바람직하게는 0.001 체적% 이하, 더 바람직하게는 0.0005 체적% 이하, 더더욱 바람직하게는 0.0001 체적% 이하의 양을 나타낸다.

[0034] 산소가 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림에 함유되는 본 발명의 실시양태에 따르면, 그럼에도 불구하고 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림의 100체적%의 기준으로 체적% 함량의 측면에서 소량 성분으로서 산소가 함유되는 것이 바람직하다. 따라서, 예를 들어, 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림은 0 내지 10체적% 중 임의의 함량의 산소를 포함할 수도 있고, 여기서 상기 가스 스트림은 바람직하게는 0.5 내지 8체적%, 더 바람직하게는 1 내지 6체적%, 더 바람직하게는 1.5 내지 5 체적%, 더 바람직하게는 2 내지 4체적%, 더더욱 바람직하게는 2.5 내지 3.5체적%의 산소를 포함한다.

[0035] 게다가, 앞에서 언급한 바와 같이, 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림은 하나 이상의 질소 산화물 이외의 추가 성분으로서 H_2O를 포함할 수도 있다. 그러나, 본 발명의 대안의 실시양태에 따르면, 어떠한 실질적인 양의 H_2O도 함유하지 않는 가스 스트림이 단계 (1)에 제공될 수도 있다. 일반적으로, 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림이 H_2O를 포함하는 본 발명의 실시양태와 관련하여, 만약 가스 스트림 내에 함유된 하나 이상의 질소 산화물의 처리가 본 발명의 방법의 단계 (2)에서 실현될 수 있다면, 여기에 함유될 수도 있는 H_2O의 양과 관련해서는 어떠한 특정한 제약도 없다. 그럼에도 불구하고, 본 발명에 따르면, 단계 (1)에 제공되는 가스가, 만약 임의의 실질적인 양의 H_2O를 함유하는 경우라면, 가스 스트림의 100체적%를 기준으로 체적%의 측면에서 가스 스트림의 소량 성분으로서 단지 H_2O를 함유하는 것이 바람직하다. 따라서, 예를 들어, 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림은 0 내지 10체적%의 임의의 함량의 H_2O를 포함할 수 있는 것이 바람직하되, 여기서, 가스 스트림이 0.05 내지 5체적%의 H_2O, 더 바람직하게는 0.1 내지 3체적%, 더 바람직하게는 0.1 내지 2체적%, 더 바람직하게는 0.15 내지 1체적%, 더더욱 바람직하게는 0.2 내지 0.5체적%의 H_2O를 포함하는 것이 바람직하다.

[0036] 내부에 함유된 하나 이상의 질소 산화물의 처리를 위한 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림의 근원과 관련하여, 상기 가스 스트림이 수득되는 공급원 또는 공급원들과 관련하여 본 발명에 따른 어떠한 특정한 제약도 없다. 그러나, 본 발명에 따르면, 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림이 하나 이상의 폐가스를 포함하는 것이 바람직하다. 본 발명의 의미에서, "폐가스"라는 용어는, 함유된 하나 이상의 질소 산화물, 바람직하게는 함유된 모든 질소 산화물이 사용되지 않거나, 추가 화학 반응 또는 공정에 사용하도록 하지 않는 화학 전환으로부터 유발되는 임의의 가스 스트림을 지칭한다. 보다 구체적으로, 본원에 사용되는 "폐가스"란, 바람직하게는 내연 기관 및/또는 발전기로부터와 같은 연소 공정으로부터 및/또는 산업 공정으로부터의 폐가스를 나타낸다.

[0037] 따라서, 본 발명의 구체적인 실시양태에 따르면, 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림에 바람직하게 포함된 하나 이상의 폐가스는, 하나 이상의 산업 공정으로부터의 폐가스 스트림이고, 여기서 더 바람직하게는 상기 폐가스 스트림은, 아디프산, 질산, 하이드록실아민 유도체, 카프로락탐, 글리옥살, 메틸-글리옥살, 글리옥실산을 생성하기 위한 공정에서, 또는 2종 이상의 상기 공정으로부터의 폐가스 스트림의 혼합물을 포함하는, 질소함유 물질을 연소하기 위한 공정에서 수득된 하나 이상의 폐가스 스트림을 포함하고, 더더욱 바람직하게는 폐가스 스트림은 아디프산 및/또는 질산을 생성하기 위한 공정에 수득된 하나 이상의 폐가스 스트림을 포함한다. 대안으로서, 본 발명의 방법의 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림에 바람직하게 함유된 하나 이상의 폐가스는 연소 공정으로부터 유발되고 바람직하게는 내연 기관에서 수행되는 연소 공정으로부터 유발된다. 이와 관련하여, 내연 기관은 가스 터빈 등을 함유하는 발전소 등과 같은 에너지의 고정 공급원일 수 있거나, 오토바이, 승용차, 버스 또는 트럭과 같은 차량에 포함될 수도 있다. 본 발명의 구체적으로 바람직한 실시양태에 따르면, 하나 이상의 폐가스는 차량 엔진의, 또는 발전소의 내연 기간으로부터, 바람직하게는 발전소의 가스 터빈으로부터의 것이다.

[0038] 본 발명의 방법의 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림에 함유되는 하나 이상의 폐가스의 공급원일 수도 있는 구체적이고 바람직한 연소 기관과 관련하여, 상기 내연 기관내 연소가 하나 이상의 질소 산화물을 포함하는 폐가스를 유도한다면, 상기 기관에 사용되는 연소성 물질과 관련된 어떠한 특정한 제약도 없다. 따라서, 예를 들어, 내연 기관은 연료와 같은 하나 이상의 탄화수소를 사용하여 작동할 수도 있다. 이와 관련하여, 하나 이상의 질소 산화물을 포함하는 가스 스트림을 제공하기 위해서 내연 기관의 작동에 사용되는 탄화수소의 갯수 또는 유형과 관련된 어떠한 특정한 제약도 없다. 따라서, 내연 기관은 예를 들어 임의의 C_1 내지 C_{10} 탄화수소 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 연료를 사용할 수도 있으며, 여기서 바람직하게는 상기 내연 기관은 임의의 C_1 내지 C_{10} 탄화수소 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 연료를 사용할 수도 있고, 여기서 바람직하게는 상기 내연 기관은 C_1 내지 C_8 탄화수소 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물, 더 바람직하게는 C_1 내지 C_6 탄화수소 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물, 더 바람직하게는 C_1 내지 C_5 탄화수소 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 가스를 사용하고, 더 바람직하게는 메탄 및/또는 프로판을 포함하는 가스를 사용하고, 더더욱 바람직하게는 메탄을 포함하는 가스를 사용한다.

[0039] 본 발명의 방법의 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림에 바람직하게 포함되는 하나 이상의 폐가스와 관련하여, 상기 하나 이상의 폐가스는 본 발명의 방법에 직접 사용될 수도 있거나, 다르게는, 하나 이상의 이전의 처리 공정에 적용된 이후에, 및 바람직하게는 본 발명의 방법에 따라 질소 산화물의 처리 이외의 하나 이상의 처리 공정 이후에 제공될 수도 있다. 그러나, 본 발명에 따르면, 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림에 포함된 하나 이상의 폐가스가 본 발명의 방법을 향하기 이전에 임의의 처리 공정에 적용된 적이 없는 것이, 특히 N_2O 및/또는 NO_x의 감소를 위한 촉매 처리 공정에 적용된 적이 없는 것이 특히 바람직하고, 더더욱 바람직하게는 하나 이상의 폐가스는 본 발명의 구체적이고 바람직한 의미에 따라 정의된 바와 같은 질소 산화물의 감소를 위한 촉매 처리 공정에 적용된 적이 없다. 따라서, 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림에 바람직하게 함유된 하나 이상의 폐가스는 바람직하게는 이전에 N_2O 및/또는 NO_x의 감소를 위한 처리 공정에 적용된 적이 없고, 더더욱 바람직하게는 상기 폐가스는 N_2O 및/또는 NO_x의, 더더욱 바람직하게는 본 발명의 방법에 사용되기 이전에 하나 이상의 질소 산화물 중 임의의 하나의 감소를 위한 처리 공정에 적용된 적이 없다.

[0040] 따라서, 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림이 하나 이상의 폐가스를 포함하는 본 발명의 방법의 바람직한 실시양태에 따르면, 하나 이상의 폐가스가 이전에 N_2O 및/또는 NO_x의 감소를 위한 촉매 처리 공정에 적용된 적이 없는 것이 추가로 바람직하며, 바람직하게는 하나 이상의 폐가스가 이전에 하나 이상의 질소 산화물의 감소를 위한 촉매 처리 공정에 적용된 적이 없고, 더 바람직하게는 하나 이상의 폐가스가 이전에 N_2O 및/또는 NO_x의 감소를 위한 처리 공정에 적용된 적이 없고, 더더욱 바람직하게는 하나 이상의 폐가스가 이전에 하나 이상의 질소 산화물의 감소를 위한 처리 공정에 적용된 적이 없다.

[0041] 본 발명의 방법에 따르면, 만약 가스 스트림에 함유된 하나 이상의 질소 산화물이 단계 (2)에서 처리될 수 있다면, 단계 (2)에서 가스 스트림과 전이 금속 함유 제올라이트 물질의 접촉이 수행되는 온도에 관한 어떠한 특정한 제약도 없다. 그러나, 본 발명에 따르면, 상기 접촉은 상온보다 높은 온도에서, 구체적으로 150℃ 이상의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명의 방법의 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 단계 (2)에서의 가스 스트림과 전이 금속 함유 제올라이트 물질의 접촉은, 250 내지 550℃, 바람직하게는 300 내지 500℃,

더 바람직하게는 325 내지 450℃, 더 바람직하게는 350 내지 425℃, 더더욱 바람직하게는 380 내지 420℃의 범위에 포함된 온도에서 수행된다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 단계 (2)에서 가스 스트림과 제올라이트 물질이 접촉하는 온도는 390 내지 410℃의 범위에 포함된다.

[0042] 본 발명의 방법의 추가 반응 파라미터와 관련해서, 및 특히 단계 (2)에서의 가스 스트림과 전이 금속 함유 제올라이트 물질의 접촉이 수행되는 압력과 관련하여, 상기 단계에 사용되는 온도와 관련한 바와 동일한 것이 적용된다. 따라서, 만약 하나 이상의 질소 산화물이 처리될 수 있다면, 임의의 적합한 압력이 사용될 수도 있다. 그러나, 본 발명에 따르면, 단계 (2)에서의 접촉은, 대기압보다 높은 압력에서, 특히 0 내지 50바, 바람직하게는 1 내지 30바, 더 바람직하게는 2 내지 25바, 더 바람직하게는 3 내지 20바, 더 바람직하게는 4 내지 15바, 더 바람직하게는 5 내지 10바, 더더욱 바람직하게는 6 내지 8바에서 수행되는 것이 바람직하다. 그러나, 본 발명에 따르면, 단계 (2)에서 제올라이트 물질과 가스 스트림이 접촉하는 것은 6.5 내지 7.5바의 범위에 포함되는 압력에서 수행되는 것이 특히 바람직하다.

[0043] 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 가스 스트림을 단계 (2)에서 전이 금속 함유 제올라이트 물질과 접촉하는 것은, 250 내지 550℃의 범위에 포함되는 온도 및 0 내지 50바의 범위에 포함되는 압력에서 수행되는 것이 추가로 바람직하며, 더 바람직하게는 단계 (2)에서의 온도는 300 내지 500℃의 범위에 포함되고 압력은 1 내지 30바의 범위이고, 더 바람직하게는 온도는 325 내지 450℃의 범위에 포함되고 압력은 3 내지 20바의 범위이고, 더 바람직하게는 온도는 350 내지 425℃의 범위이고 압력은 4 내지 15바의 범위이고, 더 바람직하게는 온도는 380 내지 420℃의 범위이고 압력은 5 내지 10바의 범위이다. 특히 바람직한 추가로 바람직한 실시양태에 따르면, 가스 스트림을 단계 (2)에서 전이 금속 함유 제올라이트 물질과 접촉하는 것은, 390 내지 410℃의 범위에 속하는 온도 및 6 내지 8바의 범위에 속하는 압력에서 수행된다.

[0044] 본 발명에 사용되는 바와 같이, 본원에서 정의된 압력의 값은, 정상 압력 이외의 압력으로 지칭되고, 상기 값은 그의 초과 압력을 반영한다. 따라서, 본원에서 정의된 1바의 압력은, 정상 압력에 추가된 1바의 압력을 나타내서, 1바의 정상 압력을 고려할 때, 1바로 정의된 압력은 2바의 절대 압력에 해당될 것이다. 이와 관련하여, 본 발명의 문맥에 사용된 "정상 압력"이라는 용어는 이상적인 경우에 101,325 Pa의 압력을 지칭한다. 그러나, 이러한 압력은 당업계의 숙련자들에게 공지된 경계들 안에서 변할 수도 있다. 예를 들어, 이 압력은 95,000 내지 106,000 Pa, 또는 96,000 내지 105,000 Pa, 또는 97,000 내지 104,000 Pa, 또는 98,000 내지 103,000 Pa, 또는 99,000 내지 102,000 Pa의 범위일 수 있다.

[0045] 앞에서 언급한 바와 같이, 질소 산화물을 함유하는 가스 스트림이 본 발명의 방법의 단계 (2)에서 전이 금속 함유 제올라이트 물질과 접촉하는 방식과 관련해서는 어떠한 특정한 제약도 없다. 따라서, 상기 접촉 단계는, 배치 공정 등과 같은 정적 모드에서, 또는 연속 모드에서 원칙적으로 달성될 수 있으며, 여기서 본 발명에 따르면, 본 발명의 방법은 바람직하게는 질소 산화물을 함유하는 가스 스트림의 처리를 위해서는 연속 공정이다. 따라서, 상기 바람직한 실시양태에 따르면, 질소 산화물을 함유하는 가스 스트림은 연속적으로 소정의 가스 시간당 공간 속도(단위: 시간$^{-1}$)에서 전이 금속 함유 제올라이트 물질과 연속적으로 접촉하는데, 상기 가스 시간당 공간 속도는, 본 발명에 따르면, 바람직하게는 시간 당 촉매의 리터(L_{cat}) 당 가스의 표준 리터(NL_{gas})(이의 측정 단위는 "NL_{gas} / (L_{cat} ×시간)"임)로서 정의된다.

[0046] 원칙상, 연속 모드에서 수행되는 본 발명의 방법의 바람직한 실시양태에 사용될 수도 있는 가스 시간당 공간 속도(GHSV)는, 질소 산화물을 함유하는 가스 스트림의 소정의 조성 뿐만 아니라 사용되는 반응 파라미터에 따라, 하나 이상의 질소 산화물이 단계 (2)에서 처리될 수도 있다면, 구체적으로 제한되지 않는다. 따라서, 예를 들어, 가스 시간당 공간 속도는, 1,000 내지 100,000시간$^{-1}$의 범위에 포함될 수도 있고, 더 바람직하게는 GHSV는 2,500 내지 50,000시간$^{-1}$, 더 바람직하게는 5,000 내지 30,000시간$^{-1}$, 더 바람직하게는 10,000 내지 25,000시간$^{-1}$, 더더욱 바람직하게는 15,000 내지 22,500시간$^{-1}$의 범위에 포함될 수 있으며, 여기서 앞에서 언급한 바와 같이, 측정 단위인 시간$^{-1}$는 측정치 "NL_{gas} / (L_{cat} ×시간)"의 구체적인 단위이다.

[0047] 본 발명에 따르면, 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림은 BEA-유형 골격 구조를 갖는 전이 금속 함유 제올라이트 물질과 단계 (2)에서 접촉하며, 여기서 상기 제올라이트 물질은 유기템플릿-부재 합성 공정으로부터 수득가능하다. BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질과 관련하여, 제올라이트 물질의 골격 구조가, 특히 그의 X-선 회절 패턴과 관련하여, BEA 골격 구조 유형의 속성이 있을 수 있다면, 제올라이트 물질의 유형과 관련하여 또는 갯수와 관련하여 어떠한 특정한 제약도 없다. 따라서, 예를 들어, 제올라이트 물질은 제올라이트 베타, [B-Si-

O]-BEA, [Ga-Si-O]-BEA, [Ti-Si-O]-BEA, Al-풍부 베타, CIT-6, 체르니카이트, 순수한 실리카 베타, 및 이들의 2종 이상의 혼합물로 구성된 군 중에서 선택된 하나 이상의 제올라이트 물질을 포함할 수도 있고, 여기서, 본 발명에 따르면 제올라이트 물질이 제올라이트 베타인 것이 바람직하다.

[0048] 본 발명에 따르면, 본 발명의 방법의 단계 (2)에 사용되는 제올라이트 물질이, 이것이 유기템플릿-부재 합성 공정으로부터 수득가능한 제올라이트 물질이라는 사실에 의해 추가로 특징화된다. 본 발명의 의미에서, "수득가능하다"란, 구체적인 공정으로부터 직접 수득될 수도 있는 임의의 물질 뿐만 아니라, 구체적인 공정으로부터 직접 수득되지는 않지만, 원칙상 수득가능한, 즉 상기 구체적인 공정을 사용하여 수득될 수도 있는 임의의 물질을 나타낸다. 따라서, 본 발명에 따르면, BEA-유형 골격 구조를 갖는 임의의 제올라이트 물질은, 이것이 직접적으로 수득되거나 이것이 실제로 수득되는 양식과 무관하게 유기템플릿-부재 합성 공정으로부터 수득될 수 있고 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림의 처리를 위해 본 발명의 방법의 단계 (2)에서의 하나 이상의 질소 산화물을 전환시킬 수 있다면, 원칙상 사용될 수도 있다.

[0049] 본 발명의 의미에서 "유기템플릿"이란, BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질, 특히 제올라이트 베타의 제조에서 구조 유도제로서 작용할 수도 있는 임의의 고려가능한 유기 화합물을 나타낸다. 본원의 바람직한 정의에 따르면, "유기템플릿"이라는 용어는, BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질의 합성, 구체적으로 제올라이트 베타의 합성에 사용될 수 있는, 구체적인 테트라알킬암모늄 염 및/또는 관련 유기템플릿, 예를 들어 테트라에틸암모늄 및/또는 다이벤질메틸암모늄 염 및/또는 다이벤질-1,4-다이아자바이사이클로[2,2,2]옥탄을 나타낸다. 따라서, 본 발명의 방법에 따르면, 단계 (2)에 사용되는 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트가 수득가능한 유기템플릿-부재 합성 공정의 어떠한 시점에서도, BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질의 합성에 특별히 사용되는 유기 구조 유도제, 특히 구체적인 테트라알킬암모늄 염 및/또는 관련 유기템플렛, 예를 들어 테트라에틸암모늄 및/또는 다이벤질메틸암모늄 염 및 다이벤질-1,4-다이아자바이사이클로[2,2,2]옥탄인 불순물을 일정 수준 초과로 포함하지 않는다. 이러한 불순물은, 예를 들어 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질이 수득가능한 유기템플릿-부재 합성 공정에 사용되는 씨드 결정에 여전히 존재하는 유기 구조 유도제에 의해 야기될 수 있다. 그러나, 씨드 결정 물질에 함유된 유기템플릿은, 결정화 공정에 참여하지 못할 수 있는데, 그 이유는 이것이 씨드 결정 골격 내부에 갖혀서 본 발명의 의미에서의 구조 유도제로서 작용할 수도 없을 수 있기 때문이다.

[0050] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, YO_2 및 X_2O_3을 포함하고 여기서 Y는 4가 원소이고 X는 3가 원소인 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질이 바람직하다. 상기 바람직한 실시양태에 따르면, Y는 임의의 고려가능한 4가 원소를 나타낼 수도 있고 Y는 하나 또는 몇몇의 4가 원소를 나타낼 수도 있다. 본 발명에 따른 바람직한 4가 원소는 Si, Sn, Ti, Zr과 Ge, 및 이들의 조합을 포함한다. 더 바람직하게는, Y는, Si, Ti이나 Zr, 또는 상기 3가 원소의 임의의 조합, 더더욱 바람직하게는 Si 및/또는 Sn을 나타낸다. 본 발명에 따르면, Y가 Si를 나타내는 경우가 특히 바람직하다.

[0051] 게다가, BEA 구조를 갖는 제올라이트 물질의 골격에 바람직하게 포함된 X_2O_3과 관련하여, X는 다시 임의의 고려가능한 3가 원소를 나타낼 수도 있고, X는 하나 또는 몇몇의 3가 원소를 나타낸다. 본 발명에 따른 바람직한 3가 원소는 Al, B, In과 Ga, 및 이들의 조합을 포함한다. 더 바람직하게는, Y는 Al, B나 In, 또는 상기 3가 원소의 임의의 조합을, 더더욱 바람직하게는 Al 및/또는 B를 나타낸다. 본 발명에 따르면, X가 Al를 나타내는 것이 특히 바람직하다.

[0052] 본 발명에 따르면, 본 발명의 방법에 사용되는 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질에 의해 표시되는 YO_2 : X_2O_3 몰 비와 관련된 어떠한 특정한 제약도 없다. 따라서, 원칙상, 본 발명의 제올라이트 물질은 임의의 고려가능한 YO_2 : X_2O_3 몰 비를 가질 수도 있다. 따라서, 예를 들어, BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질은, 2 내지 100의 범위에 속하는 YO_2 : X_2O_3 몰 비를 가질 수도 있고, 여기서 바람직하게는 YO_2 : X_2O_3 몰 비는, 4 내지 70, 더 바람직하게는 5 내지 50, 더 바람직하게는 6 내지 30, 더 바람직하게는 7 내지 20, 더 바람직하게는 8 내지 15, 더더욱 바람직하게는 9 내지 13의 범위에 속한다. 특히 바람직한 실시양태에 따르면, BEA-유형 골격 구조를 갖는 본 발명의 제올라이트 물질은 10 내지 11의 범위에 속하는 YO_2 : X_2O_3 몰 비를 갖는다.

[0053] 본 발명에 따르면, 본 발명의 방법의 단계 (2)에 사용되는 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질은 하나 이상의 전이 금속을 함유한다. 본 발명의 의미에서, "전이 금속"이란 원칙상 주기율표의 3족 내지 12족 중 임의의 하나, 특히 4족 내지 6족, 바람직하게는 4 및/또는 5족에 함유된 하나 이상의 금속을 나타낸다. 더 바람

직하게는, 본원에 사용된 "전이 금속"이란, 주기율표의 4족 내지 11족, 특히 4족 내지 6족, 바람직하게는 4족 및/또는 5족에 함유된 하나 이상의 금속을 나타내고, 더더욱 바람직하게는 상기 용어는 주기율표의 5족 내지 11족, 특히 4족 내지 6족, 바람직하게는 4족 및/또는 5족에 함유된 하나 이상의 금속을 나타내고, 더더욱 바람직하게는 상기 용어는 6족 내지 11족, 특히 4족 내지 6족, 바람직하게는 4족 및/또는 5족에 포함되는 하나 이상의 금속, 더 바람직하게는 7족 내지 11족에, 특히 4족 내지 6족, 특히 4족 및/또는 5족에 포함되는 하나 이상의 금속을 나타내고, 여기서 "전이 금속"이라는 용어가 주기율표의 7족 내지 11족에, 특히 4족 내지 6족에, 바람직하게는 4족 및/또는 5족에 포함되는 하나 이상의 금속을 나타내는 것이 추가로 바람직하다.

[0054] 결과적으로, 본 발명의 방법의 단계 (2)에 사용되는 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질에 함유된 전이 금속은, 바람직하게는 본원에 정의된 바와 같은 "전이 금속"이라는 용어의 구체적이고 바람직한 의미에 따른 하나 이상의 전이 금속을 나타낸다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 제올라이트 물질은 Co, Ni, Cu, Fe, Ag, Au, Pt, Pd, Rh 및 이들 중 2종 이상의 조합으로 구성된 군, 더 바람직하게는 Co, Ni, Cu, Fe, 및 이들 중 2종 이상의 조합으로 구성된 군, 더 바람직하게는 Co, Cu, Fe, 및 이들 중 2종 이상의 조합으로 구성된 군 중에서 선택된 하나 이상의 전이 금속을 함유하고, 더더욱 바람직하게는, 제올라이트 물질이 Cu 및/또는 Fe를 함유하고, 바람직하게는 Fe를 함유한다.

[0055] 본 발명의 방법의 단계 (2)에 사용되는 제올라이트 물질에 함유되는 전이 금속과 관련하여, 상기 전이 금속이 제올라이트 물질에 실제로 어떻게 함유되어 있는지와 관련해서는 어떠한 특정한 제약도 없다. 따라서, 전이 금속은 제올라이트 물질에, 골격 원소로서, 비-골격 원소로서, 또는 골격 원소와 비-골격 원소 둘 다로서 함유될 수도 있다. 제올라이트 물질이 2개 이상의 유형의 전이 금속을 함유하는 실시양태에 따르면, 제올라이트 물질에 함유된 전이 금속 원소 각각에 대해 독립적으로 동일한 것이 적용되어서, 그 중 임의의 하나가, 제올라이트 물질에 함유된 하나 이상의 추가 유형의 전이 금속이, 골격 원소로서, 비-골격 원소로서, 또는 골격 원소와 비-골격 원소 둘 다 중 어느 것으로 함유되어 있는지에 독립적으로, 제올라이트 물질에, 골격 원소로서 또는 비-골격 원소로서 또는 골격 원소와 비-골격 원소 둘 다로서 함유될 수도 있다. 그러나, 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, 제올라이트 물질에 함유된 하나 이상의 전이 금속은 적어도 부분적으로 비-골격 원소로서 함유되고, 더더욱 바람직하게는 하나 이상의 전이 금속은 비-골격 원소로서 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질에 함유된다. 본 발명의 의미 내에서, "골격 원소"라는 용어는, 제올라이트 물질의 골격 구조에 함유되는 원소를 지칭하는 반면, 비-골격 원소는, 일반적으로 제올라이트 물질에 전형적인 것으로 골격 구조에 의해 형성된 공극 및 구멍에 존재하는 원소를 지칭한다.

[0056] 앞에서 언급한 바와 같이, 본 발명의 방법의 단계 (2)에 사용되는 제올라이트 물질에 함유된 하나 이상의 전이 금속의 양과 관련하여 본 발명의 용도에 따른 어떠한 특정한 제약도 없다. 따라서, 원칙상, 만약 본 발명의 방법의 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림을 단계 (2)에서의 제올라이트 물질과 접촉하는 것이 가스 스트림에 함유된 질소 산화물의 적어도 하나의 적어도 일부의 처리를 허용한다면, 제올라이트 물질은 임의의 적합한 양의 하나 이상의 전이 금속을 함유할 수도 있다. X_2O_3에 대한 하나 이상의 전이 금속의 몰 비로서 표현할 때, 제올라이트 물질은, 예를 들어, 0.005 내지 10의 범위에 포함되는 몰 비를 나타내며, 여기서 바람직하게는 상기 몰 비가 0.01 내지 5의 범위, 더 바람직하게는 0.05 내지 2.5의 범위, 더 바람직하게는 0.075 내지 1.5의 범위, 더더욱 바람직하게는 0.1 내지 1의 범위에 속할 수도 있다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 제올라이트 물질의 Fe : X_2O_3 몰 비는 0.2 내지 0.7의 범위이다.

[0057] 본 발명에서, 제올라이트 물질은 그의 골격 구조 유형에 의해, 따라서 반사가 BEA-유형 골격 구조를 갖는 물질의 특성인, 그의 X-선 회절 패턴에 의해 특징화된다. 이와 관련하여, 만약 패턴이 BEA-유형 골격의 전형적인 반사값을 포함하고 제올라이트 물질이 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림에 함유된 하나 이상의 질소 산화물의 적어도 일부의 전환에 적합하다면, 본 발명의 방법의 단계 (2)에 사용되는 제올라이트 물질의 X-선 회절 패턴에 포함되는 반사와 관련하여, 또는 그의 상대적인 세기와 관련하여, 어떠한 특정한 제약도 없다. 그러나, 특히 바람직한 실시양태에 따르면, BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질은 적어도 하기 반사값을 포함하는 X-선 회절 패턴을 나타낸다:

[0058]

세기 (%)	회절각 2Θ/° [Cu K(알파 1)]
[11 - 31]	[21.07 - 21.27]
100	[22.12 - 22.32]
[13 - 33]	[25.01 - 25.21]
[17 - 37]	[25.53 - 25.73]
[13 - 33]	[26.78 - 26.98]
[11 - 31]	[28.39 - 28.59]
[22 - 42]	[29.24 - 29.44]
[6 - 26]	[30.00 - 30.20]
[9 - 29]	[32.86 - 33.26]
[11 - 31]	[42.90 - 43.30]

[0059] 여기서, 100%는 X-선 분말 회절 패턴에서의 최대 피크 세기에 관한 것이다.

[0060] 추가로 바람직한 본 발명의 실시양태에 따르면, BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질은 적어도 하기 반사값을 포함하는 X-선 회절 패턴을 갖는다:

[0061]

세기 (%)	회절각 2Θ/° [Cu K(알파 1)]
[11 - 31]	[21.12 - 21.22]
100	[22.17 - 22.27]
[13 - 33]	[25.06 - 25.16]
[17 - 37]	[25.58 - 25.68]
[13 - 33]	[26.83 - 26.93]
[11 - 31]	[28.44 - 28.54]
[22 - 42]	[29.29 - 29.39]
[6 - 26]	[30.05 - 30.15]
[9 - 29]	[33.01 - 33.11]
[11 - 31]	[43.05 - 43.15]

[0062] 여기서, 100%는 X-선 분말 회절 패턴에서의 최대 피크 세기를 지칭한다.

[0063] 앞에서 언급한 바와 같이, 본 발명의 방법에 사용되는 제올라이트 물질은 본원의 구체적이고 바람직한 의미에 따른 유기템플릿-부재 합성으로부터 수득가능한 제올라이트 물질이다. 제올라이트 물질이 수득가능한 유기템플릿-부재 공정과 관련하여, 만약 이것이 본 발명의 의미에서의 유기템플릿-부재 공정이고 이것이 본 발명의 방법에 사용하기에 적합하고, 특히 단계 (2)의 하나 이상의 질소 산화물의 적어도 일부를 위한 처리와 관련하여 적합한 경우라면, 본 발명에서는, 제올라이트 물질이 수득가능하거나 사용될 수 있는 방법과 관련하여 어떠한 특정한 제약도 적용되지 않는다. 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질은 YO_2 및 X_2O_3를 포함하고 이는,

[0064] (I) YO_2를 위한 하나 이상의 공급원, X_2O_3를 위한 하나 이상의 공급원, 및 BEA-유형 골격 구조를 갖는 하나 이상의 제올라이트 물질을 포함하는 씨드 결정을 포함하는 혼합물을 제조하는 단계;

[0065] (II) 단계 (I)에서 수득된 혼합물을 결정화하는 단계; 및

[0066] (III) 단계 (II)에서 수득된 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질을 하나 이상의 전이 금속에 의한 이온-교환 절차에 적용하는 단계

[0067] (여기서 Y는 4가 원소이고, X는 3가 원소이다)

[0068] 를 포함하되, 단계 (I)에 제공되고 단계 (II)에서 결정화되는 혼합물이 구조-유도제로서 유기 템플릿을 함유하지 않는, 방법에 의해 수득가능하다.

[0069] 전이 금속 함유 제올라이트 물질이 수득가능한 바람직한 공정에 따르면, 만약 제올라이트 물질이 BEA 골격 구조를 갖고 YO_2 및 X_2O_3를 포함한다면, 상기 방법의 단계 (II)에 수득된 제올라이트 물질의 수 및/또는 유형과 관련해서 어떠한 특정한 제약도 없다. 따라서, 예를 들여, 제올라이트 물질은, 제올라이트 베타, [B-Si-O]-BEA, [Ga-Si-O]-BEA, [Ti-Si-O]-BEA, Al-풍부 베타, CIT-6, 체르니카이트, 및 순수한 실리카 베타로 구성된 군 중에서 선택된, BEA 골격 구조를 갖는 하나 이상의 제올라이트를 포함할 수도 있고, 여기서 바람직하게는 단계 (II)에 수득된 제올라이트 물질이 제올라이트 베타를 포함하며, 더더욱 바람직하게는 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질이 제올라이트 베타이다.

[0070] 전이 금속 함유 제올라이트 물질이 수득가능한 바람직한 방법에서, BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질이 단계 (II)에 수득된다. 상기 물질은 YO_2를 포함하되, 여기서 Y는 임의의 고려가능한 4가 원소를 나타내고,

Y는 하나 또는 여러개의 4가 원소를 나타낸다. 본 발명에 따른 바람직한 4가 원소는 Si, Sn, Ti, Zr과 Ge, 및 이들의 조합을 포함한다. 더 바람직하게는, Y는 Si, Ti이나 Zr, 또는 상기 3가 원소의 임의의 조합, 더더욱 바람직하게는 Si 및/또는 Sn을 포함한다. 본 발명에 따르면, Y가 Si를 나타내는 것이 특히 바람직하다.

[0071] 전이 금속 함유 제올라이트 물질이 수득가능한 바람직한 공정에 따르면, 만약 YO_2를 포함하는 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질이 단계 (II)에서 결정화될 수 있다면, YO_2는 임의의 고려가능한 형태로 단계 (I)에 제공될 수 있다. 바람직하게는, YO_2는, 화학 잔기로서 YO_2를 포함하는 화합물로서 및/또는 본 발명의 방법 동안 (부분적으로 또는 전체적으로) YO_2로 화학적으로 전환가능한 화합물로서 및/또는 이와 같은 화합물로서 제공된다. Y가 Si를 나타내거나 Si와 하나 이상의 추가 4가 원소의 조합을 나타내는 바람직한 방법의 바람직한 실시양태에서, 단계 (I)에 제공되는 SiO_2를 위한 공급원은 임의의 고려가능한 공급원일 수 있다. 따라서, 예를 들어 모든 유형의 실리카 및 실리케이트, 바람직하게는 흄드 실리카, 실리카 하이드로졸, 반응성 무정형 고체 실리카, 실리카 겔, 규산, 물유리, 나트륨 메타실리케이트 수화물, 세스퀴실리케이트 또는 다이실리케이트, 콜로이드성 실리카, 발열 실리카, 규산 에스터, 테트라알콕시실란 또는 이러한 화합물의 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0072] 전이 금속 함유 제올라이트 물질이 수득가능하고 단계 (I)에 따른 혼합물이 SiO_2를 위한 하나 이상의 공급원을 포함하는, 바람직한 공정의 특히 바람직한 실시양태에서, 상기 공급원은 바람직하게는 실리카 및 실리케이트, 바람직하게는 실리케이트, 더 바람직하게는 알칼리 금속 실리케이트로 구성된 군 중에서 선택된 하나 이상의 화합물을 포함한다. 바람직한 알칼리 금속 실리케이트 중에서, 상기 알칼리 금속은 바람직하게는 Li, Na, K, Rb, 및 Cs 중에서 선택되고, 더 바람직하게는 알칼리 금속은 Na 및/또는 K이고, 더더욱 바람직하게는 알칼리 금속은 Na이다. 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 단계 (I)에 제공되는 혼합물에 바람직하게 포함되는, SiO_2를 위한 하나 이상의 공급원은, 물유리, 바람직하게는 나트륨 및/또는 칼륨 물유리, 더더욱 바람직하게는 나트륨 물유리를 포함한다. 상기 실시양태에 따르면, SiO_2를 위한 하나 이상의 공급원이 나트륨 및/또는 칼륨 실리케이트를, 더더욱 바람직하게는 나트륨 실리케이트를 포함하는 것이 바람직하고, 여기서 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서, SiO_2에 대한 공급원은 나트륨 실리케이트이다.

[0073] 특히 바람직한 대안의 실시양태에 따르면, YO_2를 위한 하나 이상의 공급원은 하나 이상의 실리케이트 이외에 YO_2를 위한 하나 이상의 추가 공급원을 포함하며, 특히 여기에 추가로 SiO_2를 위한 하나 이상의 추가 공급원을 포함한다. 이와 관련하여, 만약 BEA-유형 골격 구조를 갖는 유기템플릿-부재 제올라이트 물질이 단계 (II)에서 결정화될 수도 있다면, 하나 이상의 실리케이트 이외에 사용될 수도 있는 것인, YO_2를 위한 하나 이상의 추가 공급원, 및 바람직하게는 SiO_2를 위한 하나 이상의 추가 공급원에 대한 어떠한 특정한 제약도 없다. 따라서, 예를 들어, SiO_2를 위한 하나 이상의 부가적인 공급원은, 실리카, 바람직하게는 흄드 실리카, 실리카 하이드로졸, 반응성 무정형 고체 실리카, 실리카 겔, 규산, 콜로이드성 실리카, 발열 실리카, 규산 에스터, 테트라알콕시실란, 또는 이러한 화합물 중 2종 이상의 혼합물 중 하나 이상을 포함할 수도 있다. 특히 바람직한 실시양태에 따르면, SiO_2를 위한 하나 이상의 부가적인 공급원은 하나 이상의 실리카를 포함한다. 예를 들어, 부가적으로 사용되는 하나 이상의 실리카는 흄드 실리카, 실리카 하이드로졸, 반응성 무정형 고체 실리카, 실리카 겔, 콜로이드성 실리카, 발열 실리카, 또는 2종 이상의 이러한 화합물의 혼합물을 포함할 수도 있다. 그러나, 본 발명에 따르면, 부가적으로 사용되는 하나 이상의 실리카가 하나 이상의 실리카 하이드로졸 및/또는 하나 이상의 콜로이드성 실리카, 더더욱 바람직하게는 하나 이상의 콜로이드성 실리카를 포함할 수 있다.

[0074] 따라서, 전이 금속 함유 제올라이트 물질이 수득가능한 바람직한 방법에 따르면, 단계 (I)에 제공되는 YO_2를 위한 하나 이상의 공급원이 하나 이상의 실리케이트, 바람직하게는 하나 이상의 알칼리 금속 실리케이트를 포함하고, 알칼리 금속이 바람직하게는 Li, Na, K, Rb, 및 Cs로 구성된 군 중에서 선택되고, 더 바람직하게는 알칼리 금속이 Na 및/또는 K이고, 더더욱 바람직하게는 알칼리 금속이 Na인, 실시양태가 특히 바람직하다. 추가로, 상기 특히 바람직한 실시양태에 따르면, YO_2를 위한 하나 이상의 공급원이 하나 이상의 실리케이트 이외에 하나 이상의 실리카를 포함하고, 바람직하게는 하나 이상의 실리카 하이드로졸 및/또는 하나 이상의 콜로이드성 실리카를 포함하고, 더더욱 바람직하게는 하나 이상의 실리케이트 이외에 하나 이상의 콜로이드성 실리카를 포함하는 것이 추가로 바람직하다. 대안으로 또는 이와 별도로, 단계 (I)에 제공되는 하나 이상의 실리케이트가 물유리, 바람직하게는 나트륨 및/또는 칼륨 실리케이트, 더더욱 바람직하게는 나트륨 실리케이트를 포함하는 것이 추가

로 바람직하다.

[0075] 게다가, X_2O_3를 포함하는 단계 (II)에서 수득된 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질과 관련하여, X는 임의의 고려가능한 3가 원소를 나타낼 수 있고, X는 하나 또는 몇몇의 3가 원소를 나타낼 수 있다. 바람직한 3가 원소는 Al, B, In과 Ga, 및 이들의 조합을 나타낸다. 더 바람직하게는, Y는 Al, B나 In, 또는 상기 3가 원소의 임의의 조합을 나타내고, 더더욱 바람직하게는 Al 및/또는 B를 나타내고, 여기서 X가 Al인 것이 특히 바람직하다.

[0076] 만약, 예를 들어, 붕소가 도입되는 경우, 개시 물질로서 유리 붕소산 및/또는 보레이트, 예를 들어 트라이에틸 보레이트 또는 트라이메틸 보레이트가 사용될 수 있다.

[0077] 단계 (I)에 제공되는 X_2O_3을 위한 하나 이상의 공급원과 관련하여, X_2O_3을 포함하는 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질이 단계 (II)에서 결정화될 수 있는 한, X_2O_3이 임의의 고려가능한 형태로 제공될 수도 있기 때문에 어떠한 특정한 제약도 없다. 바람직하게는, X_2O_3은, 이와 같은 및/또는 본 발명의 방법 동안 X_2O_3으로 화학적으로 (부분적으로 또는 완전히) 전환되는 화합물로서 및/또는 화학 잔기로서 X_2O_3를 포함하는 화합물로서 제공된다.

[0078] X가 Al 또는 하나 이상의 추가 3가 원소와 Al의 조합을 나타내는, 전이 금속 함유 제올라이트 물질이 수득가능한 바람직한 공정의 보다 바람직한 실시양태에서, 단계 (I)에 제공되는 Al_2O_3를 위한 공급원은 임의의 고려가능한 공급원일 수 있다. 예를 들어 임의의 유형의 알루미나 및 알루미네이트, 알루미늄 염, 예를 들어 알칼리 금속 알루미네이트, 알루미늄 알콜레이트, 예를 들어 알루미늄 트라이아이소프로필레이트, 또는 수화된 알루미나, 예를 들어 알루미나 3수화물 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. 바람직하게는, Al_2O_3를 위한 공급원은 알루미나 및 알루미네이트로 구성된 군 중에서 선택된 하나 이상의 화합물, 바람직하게는 알루미네이트, 더 바람직하게는 알칼리 금속 알루미네이트를 포함한다. 바람직한 알칼리 금속 알루미네이트 중에서, 하나 이상의 공급원은 바람직하게는 나트륨 및/또는 칼륨 알루미네이트, 더 바람직하게는 나트륨 알루미네이트를 포함한다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서, Al_2O_3를 위한 공급원은 나트륨 알루미네이트이다.

[0079] 단계 (I)에 각각 제공되는 YO_2 및 X_2O_3을 위한 하나 이상의 공급원의 양과 관련하여, YO_2 및 X_2O_3 둘 다를 포함하는 BEA-유형 골격 구조물을 갖는 유기템플릿-부재 제올라이트 물질이 단계 (II)에서 결정화될 수도 있다면, 전이 금속 함유 제올라이트 물질이 수득가능한 바람직한 공정에 대해 어떠한 특정한 제약도 적용되지 않는다. 따라서, 예를 들면, 단계 (I)에 따른 혼합물의 YO_2 : X_2O_3의 몰 비는, 1 내지 200의 임의의 범위일 수도 있고, 바람직하게는 혼합물의 YO_2 : X_2O_3의 몰 비는, 5 내지 100, 더 바람직하게는 10 내지 50, 더 바람직하게는 15 내지 40, 더 바람직하게는 20 내지 30, 더더욱 바람직하게는 23 내지 25의 임의의 범위일 수도 있다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 단계 (I)에 제공되는 혼합물의 YO_2 : X_2O_3의 몰 비는 23.5 내지 24의 범위에 포함된다.

[0080] 추가로 바람직한, 전이 금속 함유 제올라이트 물질이 수득가능한 바람직한 공정의 실시양태에서, 단계 (II)에서 수득된 제올라이트 물질은 하나 이상의 알칼리 금속 M을 포함하고, 여기서 M은 Li, Na, K, Cs 및 이들 중 2종 이상의 조합으로 구성된 군 중에서 선택된다. 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 하나 이상의 알칼리 금속 M은 Li, Na, K, 및 이들 중 2종 이상의 조합으로 구성된 군 중에서 선택되고, 더더욱 바람직하게는 알칼리 금속 M은 Na 및/또는 K이고, 더더욱 바람직하게는 Na이다. 바람직한 방법의 특히 바람직한 실시양태에서, 알칼리 금속은 단계 (I)에 제공되는 YO_2 및/또는 X_2O_3를 위한 하나 이상의 공급원에 부분적으로 또는 전체적으로 함유되고, 바람직하게는, 알칼리 금속이 상기 공급원에 전체적으로 함유된다.

[0081] 일반적으로, BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질이 단계 (II)에서 결정화되는 다면, 알칼리 금속 M은 임의의 고려가능한 양으로 바람직한 방법의 단계 (I)에 따라 혼합물에 함유될 수 있다. 따라서, 예를 들어, 단계 (I)에 제공되는 혼합물 내 M : YO_2 몰 비는 0.05 내지 5의 범위일 수도 있고, 여기서 단계 (I)에 제공되고 단계 (II)에서 결정화되는 혼합물은, 0.1 내지 2, 더 바람직하게는 0.3 내지 1, 더 바람직하게는 0.4 내지 0.8, 더 바람직하게는 0.45 내지 0.7, 더더욱 바람직하게는 0.5 내지 0.65의 범위에 속하는 M : YO_2 몰 비를 나타낸다. 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 단계 (I)에 따른 혼합물의 M : YO_2 몰 비는 0.55 내지 0.6이다.

[0082] 따라서, 일반적으로, BEA-유형 골격 구조를 갖는 유기템플릿-부재 제올라이트 물질이 단계 (II)에서 결정화될 수도 있다면, 단계 (I)에 제공되는 혼합물에 선택적으로 포함된 하나 이상의 알칼리 금속, X_2O_3의 하나 이상의 공급원, 및 YO_2의 하나 이상의 공급원의 임의의 고려가능한 양이, 바람직한 방법에 사용될 수 있다. 따라서, 예를 들어, 단계 (I)에 따른 혼합물 내 YO_2 : X_2O_3 : M 몰 비는 (1 내지 200) : 1 : (0.5 내지 100)의 범위일 수도 있다. 그러나, 단계 (I)에 제공되고 단계 (II)에서 결정화되는 혼합물에 의해 표현되는 YO_2 : X_2O_3 : M 몰 비가 (5 내지 100) : 1 : (5 내지 75), 더 바람직하게는 (10 내지 50) : 1 : (8 내지 50), 더 바람직하게는 (15 내지 40) : 1 : (10 내지 30), 더 바람직하게는 (20 내지 30) : 1 : (11 내지 20), 더더욱 바람직하게는 (23 내지 25) : 1 : (12 내지 15)의 범위에 속한다. 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 단계 (I)에서 제공되고 단계 (II)에서 결정화되는 YO_2 : X_2O_3 : M 몰 비는, (23.5 내지 24) : 1 : (13 내지 14)의 범위에 포함된다.

[0083] 본 발명의 바람직한 방법에 따르면, 씨드 결정이 단계 (I)에 제공되고, 여기서 상기 씨드 결정은 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질을 포함한다. 일반적으로, 만약 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질이 단계 (II)에서 결정화된다면, 상기 씨드 결정은 BEA-유형 골격 구조를 갖는 임의의 제올라이트 물질을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 씨드 결정에 포함되는 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질은, 전이 금속 함유 제올라이트 물질이 수득가능한 바람직한 방법에 따라 수득된 제올라이트 물질이다. 더 바람직하게는, 씨드 결정에 포함된 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질은, 그다음 단계 (II)에서 결정화되는 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질과 동일하다. 제올라이트 베타, 더 바람직하게는 본 발명의 방법에 따라 수득된 제올라이트 베타를 포함하는 씨드 결정이 특히 바람직하다. 특히 바람직한 실시양태에서, 씨드 결정은 제올라이트 베타 결정, 바람직하게는 바람직한 방법에 따라 수득된 제올라이트 베타 결정이다.

[0084] 전이 금속 함유 제올라이트 물질이 수득가능한 바람직한 방법에서, BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질이 단계 (II)에서 결정화된다면, 임의의 적합한 양의 씨드 결정이 단계 (I)에 따른 혼합물에 제공될 수 있다. 일반적으로, 단계 (I)에 따른 혼합물에 함유된 씨드 결정의 양은, YO_2의 하나 이상의 공급원에서의 YO_2의 100중량%를 기준으로 0.1 내지 30중량%의 범위이고, 바람직하게 0.5 내지 20중량%의 씨드 결정은 단계 (II)에서 결정화되는 혼합물에 제공된다. 더 바람직하게는, 단계 (I)에 따른 혼합물에 함유된 씨드 결정의 양은 1 내지 10중량%, 더 바람직하게는 1.5 내지 5중량%, 더더욱 바람직하게는 2 내지 4중량%의 범위이다. 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 단계 (I)에 따른 혼합물에 제공된 씨드 결정의 양은 2.5 내지 3.5중량%의 범위이다.

[0085] 바람직한 방법에 따른 단계 (I)에서, 혼합물은 임의의 고려가능한 수단에 의해 제조될 수 있되, 여기서 진탕에 의한 혼합, 바람직하게는 교반에 의한 혼합이 바람직하다.

[0086] 바람직한 방법에 따르면, 단계 (I)에 따른 혼합물은 바람직하게는 추가로 하나 이상의 용매를 포함한다. 이와 관련하여, YO_2 및 X_2O_3를 포함하는 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질이 단계 (II)에서의 결정화로부터 수득될 수 있다면, 임의의 고려가능한 용매는, 임의의 적합한 양으로 사용될 수도 있다. 따라서, 예를 들어, 하나 이상의 용매는, 물, 유기 용매 및 이들의 혼합물 중에서, 바람직하게는 탈이온수, 알콜 및 이들의 혼합물로 구성된 군 중에서 선택될 수도 있다. 더 바람직하게는 탈이온수, 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 이들의 혼합물로 구성된 군 중에서 선택될 수도 있다. 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 단지 물 및 바람직하게는 단지 탈이온수가 용매로서 단계 (I)에 따른 혼합물에 함유된다.

[0087] 바람직한 방법의 단계 (I)에 따른 혼합물에 바람직하게 제공되는 하나 이상의 용매의 양과 관련하여, YO_2 및 X_2O_3를 함유하는 BEA-유형 골격 구조를 갖는 유기템플릿-부재 제올라이트 물질이 단계 (II)에서 결정화될 수 있다면, 어떠한 구체적인 제한도 제공되지 않는다. 따라서, 예를 들어, 용매가 물을 포함하는 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 상기 혼합물의 H_2O : YO_2의 몰 비는 5 내지 100의 범위일 수 있고, 바람직하게는, H_2O : YO_2의 몰 비는 10 내지 50, 더 바람직하게는 13 내지 30, 더더욱 바람직하게는 15 내지 20의 범위에 포함된다. 특히 바람직한, 바람직한 방법의 실시양태에 따르면, 본 발명의 방법의 단계 (I)에서 제공되고 단계 (II)에서 결정화되는 혼합물의 H_2O : YO_2의 몰 비는 17 내지 18의 범위에 속한다.

[0088] 일반적으로, BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질이 단계 (I)에 따른 혼합물로부터 결정화된다면, 바람직한 방법에 따른 단계 (II)는 임의의 고려가능한 방식으로 수행될 수 있다. 상기 혼합물은, 진탕 수단이 바람직하게는 사용되고, 바람직하게는 용기의 회전 및/또는 교반, 더 바람직하게는 혼합물을 교반함으로써 진탕되는, 임의의 유형의 용기에서 결정화될 수 있다.

[0089] 바람직한 방법에 따르면, 혼합물은 단계 (II)의 결정화 방법의 적어도 일부 동안 가열되는 것이 바람직하다. 일반적으로, BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질이 상기 혼합물로부터 결정화된다면, 상기 혼합물을 임의의 고려가능한 결정화 온도로 가열할 수 있다. 바람직하게는, 상기 혼합물은 80 내지 200℃, 더 바람직하게는 90 내지 180℃, 더 바람직하게는 100 내지 160℃, 더 바람직하게는 110 내지 140℃, 더더욱 바람직하게는 115 내지 130℃의 결정화 온도로 가열된다.

[0090] 바람직한 방법의 단계 (II)에서의 바람직한 가열은, BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질의 결정화에 적합한 임의의 고려가능한 방식으로 수행될 수 있다. 일반적으로, 가열은 하나의 결정화 온도에서 수행될 수 있거나, 상이한 온도들 사이에서 변할 수도 있다. 바람직하게는, 가열 램프가 결정화 온도에 도달하도록 사용되며, 여기서 가열 속도는 바람직하게는 10 내지 100℃/시간, 더 바람직하게는 20 내지 70℃/시간, 더 바람직하게는 25 내지 60℃/시간, 더 바람직하게는 30 내지 50℃/시간, 더더욱 바람직하게는 35 내지 45℃/시간이다.

[0091] 바람직한 방법의 바람직한 실시양태에서, 단계 (I)에 따른 혼합물은, 단계 (II)에서 정상 압력에 비해 상승된 압력으로 적용된다.

[0092] 용매가 단계 (I)에 따른 혼합물 내에 존재하는 바람직한 방법의 실시양태에서, 단계 (II)의 가열은, 혼합물이 사용되는 용매의 자생 압력하에서 결정화됨을 의미하는 용매열 조건하에서, 예를 들어 용매열 조건을 발생시키기에 적합한 오토클레이브 또는 다른 결정화 용기에서 가열함으로써, 수행되는 것이 바람직하다. 용매가 물, 바람직하게는 탈이온수를 포함하거나 이로서 구성된 특히 바람직한 실시양태에서, 따라서 단계 (II)에서의 가열은 수열 조건하에서 수행된다.

[0093] 전이 금속 함유 제올라이트 물질이 수득가능한 바람직한 방법에서 결정화를 위해 사용될 수 있는 장치는, 특히 특정한 결정화 조건을 요구하는 바람직한 실시양태에 따라, 결정화 공정을 위한 요구되는 파라미터들이 실현될 수 있는 한, 구체적으로 제한되지 않는다. 용매열 조건하에서 수행되는 바람직한 실시양태에서, 임의의 유형의 오토클레이브 또는 삭임(digestion) 용기가 사용될 수 있다.

[0094] 일반적으로, 바람직한 방법의 단계 (II)에서의 결정화 공정의 지속 기간은 구체적으로 제한되지 않는다. 단계 (I)에 따른 혼합물을 가열함을 포함하는 바람직한 실시양태에서, 상기 결정화 공정은 5 내지 200시간, 더 바람직하게는 20 내지 160시간, 더 바람직하게는 60 내지 140시간, 더더욱 바람직하게는 100 내지 130시간의 범위에 기간 동안 수행된다.

[0095] 혼합물이 단계 (II)에서 가열되는 바람직한 방법의 바람직한 실시양태에 따르면, 만약 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질이 결정화된다면, 전체 결정화 방법 동안 또는 그의 단지 하나 이상의 부분 동안 상기 가열이 수행될 수 있다. 바람직하게는, 가열은 결정화의 완전한 지속 기간 동안 수행된다.

[0096] 일반적으로, 바람직한 방법은 단계 (I)에 제공되는 혼합물로부터 단계 (II)에서 결정화되는 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질의, 후처리 및/또는 추가 물리적 및/또는 화학적 전환을 위한 추가 단계를 선택적으로 포함할 수 있다. 결정화된 물질은 예를 들어 임의의 횟수 및 순서의 단리 및/또는 세척 및/또는 건조 절차에 적용될 수 있고, 여기서 단계 (II)에서의 결정화로부터 수득된 제올라이트 물질은 바람직하게는 하나 이상의 단리 절차, 더 바람직하게는 하나 이상의 단리 및 하나 이상의 세척 절차, 더더욱 바람직하게는 하나 이상의 단리, 하나 이상의 세척, 및 하나 이상의 건조 절차에 적용된다.

[0097] 단계 (II)에서 결정화되는 유기템플릿-부재 제올라이트 물질이 하나 이상의 단리 절차에 적용되는 바람직한 방법의 바람직한 실시양태와 관련하여, 상기 결정화된 생성물의 상기 단리는 임의의 고려가능한 수단에 의해 달성될 수 있다. 바람직하게는, 결정화된 생성물의 단리는, 여과, 한외 여과, 정용 여과, 원심분리 및/또는 기울어 따르기 방법에 의해 달성되고, 여기서 여과 방법은 흡입 및/또는 압력 여과 단계를 동반할 수 있다.

[0098] 하나 이상의 선택적 세척 절차와 관련하여, 임의의 고려가능한 용매가 사용될 수 있다. 사용될 수도 있는 세척제는, 예를 들어, 물, 알콜, 예를 들어 메탄올, 에탄올 또는 프로판올, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함한다. 혼합물의 예는 2종 이상의 알콜, 예를 들어 메탄올과 에탄올, 또는 메탄올과 프로판올, 또는 에탄올과 프로판올, 또는 메탄올과 에탄올과 프로판올, 또는 물과 하나 이상의 알콜의 혼합물, 예를 들어, 물과 메탄올, 또는 물과 에탄올, 또는 물과 프로판올, 또는 물과 메탄올과 에탄올, 또는 물과 메탄올과 프로판올, 또는 물과 에탄올과 프로판올, 또는 물과 메탄올과 에탄올과 프로판올이다. 물, 또는 물과 하나 이상의 알콜의 혼합물, 바람직하게는 물과 에탄올이 바람직하고, 탈이온수가 유일한 세척제로서는 특히 바람직하다.

[0099] 바람직하게는, 분리된 제올라이트 물질은, 세척제의 pH가, 바람직하게는 세척수의 pH가 표준 유리 전극을 통해

측정할 때 6 내지 8, 바람직하게는 6.5 내지 7.5이 될 때까지, 세척된다.

[0100] 게다가, 하나 이상의 선택적 건조 절차와 관련하여, 원칙상, 건조의 임의의 고려가능한 수단이 사용될 수 있다. 그러나, 건조 절차는 바람직하게는 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질에 가열 및/또는 진공을 적용하는 것을 포함한다. 바람직한 방법의 대안의 바람직한 실시양태에서, 하나 이상의 건조 단계는 본 발명의 방법의 단계 (II)에서 결정화되는 제올라이트 물질의 분사 건조, 바람직하게는 분사 과립화를 동반할 수도 있다.

[0101] 하나 이상의 건조 단계를 포함하는 실시양태에서, 상기 건조 온도는 바람직하게는 25℃ 내지 150℃, 더 바람직하게는 60 내지 140℃, 더 바람직하게는 70 내지 130℃, 더더욱 바람직하게는 75 내지 125℃의 범위이다. 건조의 지속 기간은 바람직하게는 2 내지 60시간, 더 바람직하게는 6 내지 48시간, 더더욱 바람직하게는 12 내지 24시간의 범위이다.

[0102] 일반적으로, 바람직한 방법에 포함되는 선택적 세척 및/또는 건조 절차는, 임의의 고려가능한 순서로 수행될 수 있고 요구되는 만큼 종종 반복될 수 있다.

[0103] 따라서, 전이 금속 함유 제올라이트 물질이 수득가능한 바람직한 방법에 따르면, 단계 (II) 이후 및 단계 (III) 이전에, 상기 방법은 추가로,

[0104] (A) 단계 (II)에서 수득된 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질을, 바람직하게는 여과에 의해 단리하는 단계; 및

[0105] (B) 선택적으로, 단계 (II)에 수득된 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질을 선택적으로 세척하는 단계; 및/또는

[0106] (C) 선택적으로, 단계 (II)에 수득된 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질을 건조하는 단계

[0107] 중 하나 이상의 단계를 추가로 포함하는 것이 바람직하고, 상기 단계 (A) 및/또는 (B) 및/또는 (C)는 임의의 순서로도 수행될 수 있고, 상기 단계들 중 하나 이상은 바람직하게는 1회 이상 반복된다.

[0108] 바람직하게는, 바람직한 방법은, 더 바람직하게는 여과에 의해, 단계 (II)에 따라 결정화된 제올라이트 물질의 하나 이상을 단리하는 단계 (A)를 하나 이상 포함한다. 바람직한 방법에 따르면, 하나 이상의 단리의 단계 (A) 이후에, 제올라이트 물질이 하나 이상의 건조의 단계 (C)에 적용되는 것이 추가로 바람직하며, 여기서 더 바람직하게는 제올라이트 물질은 하나 이상의 건조 단계 이전에 하나 이상의 세척의 단계 (B)에 적용된다. 특히 바람직한 실시양태에서, 단계 (II)에 따라 결정화된 제올라이트 물질은 하나 이상의 단리의 단계 (A)에 적용되고, 그다음 하나 이상의 세척의 단계 (B)에, 그다음 하나 이상의 건조의 단계 (C)에 적용된다.

[0109] 대안으로 바람직한 것으로, 제올라이트 물질이 수득가능한 바람직한 방법의 추가 실시양태에 따르면, 단계 (II)에서 결정화되는 제올라이트 물질은 하나 이상의 건조의 단계, 바람직하게는 하나 이상의 분사 건조의 단계, 또는 분사 과립화의 단계에 직접 적용되고, 여기서 상기 하나 이상의 분사 건조 또는 분사 과립화 단계가, 이전에 제올라이트 물질의 단리 또는 세척 없이 수행되는 것이 특히 바람직하다. 본 발명의 방법의 단계 (II)로부터 수득된 혼합물이 분사 건조 또는 분사 과립화에 직접적으로 적용되는 것은, 단리 및 건조가 단일 단계에서 수행되는 장점을 갖는다. 결론적으로, 바람직한 방법의 이러한 실시양태에 따르면, 유기템플릿 화합물을 제거할 뿐만 아니라 합성 후 후처리 단계의 횟수가 최소화되는 특히 바람직한 방법이 제공되며, 그 결과 BEA-유형 골격 구조를 갖는 유기템플릿-부재 제올라이트 물질이 매우 간단한 방법으로부터 수득될 수 있다.

[0110] 바람직한 방법에 따르면, 단계 (II)에서 결정화되는 제올라이트 물질이 하나 이상의 이온-교환 절차에 적용되며, 여기서 본 발명에 따른 "이온-교환"은 일반적으로 제올라이트 물질에 함유된 비-골격 이온성 원소 및/또는 분자와 관련된다. 보다 구체적으로, 본 발명에 따르면, 단계 (II)에서 결정화되는 제올라이트 물질은 본 발명의 구체적이고 바람직한 실시양태에 따른 하나 이상의 전이 금속, 특히 바람직하게는 철에 의해 이온-교환된다.

[0111] 바람직한 방법의 단계 (III)에서 수행되는 이온-교환 절차와 관련하여, 적용되는 구체적인 함침법, 또는 상기 단계가 반복되는지 여부, 및 반복된다면, 상기 단계가 반복되는 횟수에 대한 어떠한 특정한 제약도 없다. 따라서, 예를 들어, 이온-교환은, 교환될 이온이 적절하게 용해되는 용매 또는 용매 혼합물의 보조로 수행될 수도 있다. 사용될 수 있는 용매의 유형과 관련하여, 교환될 이온이 상기 용매에 용매화될 수 있다면, 이와 관련하여 어떠한 특정한 제약도 없다. 따라서, 예를 들어, 사용될 수도 있는 용매 또는 용매 혼합물은 물 및 알콜을 포함하고, 특히 C_1-C_4, 바람직하게는 C_1-C_3 알콜 중에서 선택된 단쇄 알콜, 특히 메탄올 또는 에탄올 또는 프로

판올, 및 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함한다. 혼합물의 예는 2종 이상의 알콜의 혼합물, 예를 들어 메탄올과 에탄올, 또는 메탄올과 프로판올, 또는 에탄올과 프로판올, 또는 메탄올과 에탄올과 프로판올, 또는 물과 하나 이상의 알콜의 혼합물, 예를 들어 물과 메탄올, 또는 물과 에탄올, 또는 물과 프로판올, 또는 물과 메탄올과 에탄올, 또는 물과 메탄올과 프로판올, 또는 물과 에탄올과 프로판올, 또는 물과 메탄올과 에탄올과 프로판올이다. 그러나, 바람직한 방법에 따르면, 단계 (III)에서 수행된 하나 이상의 이온-교환 절차를 위한 용매로서, 물 또는 물과 하나 이상의 알콜의 혼합물이 바람직하며, 여기서 물과 에탄올의 혼합물이 추가로 바람직하고, 탈이온수가 특히 바람직하다.

[0112] 단계 (III)에 따른 이온-교환 절차에 바람직하게 사용되는 하나 이상의 용매의 양과 관련하여, 하나 이상의 전이 금속이 단계 (II)에서 수득된 제올라이트 물질에서의 비-골격 원소로서 효율적으로 교환될 수도 있다면, 바람직한 방법에 따른 어떠한 특정한 제약도 없다. 따라서, 예를 들어, 과량의 용매 또는 용매 혼합물이, 단계 (III)에 따른 이온-교환 절차에 사용될 수도 있고, 여기서 용매화된 전이 금속은 단계 (II)에서 수득된 제올라이트 물질의 다공성 시스템에 도입될 수 있고, 반대로, 하나 이상의 전이 금속으로 교환되는 제올라이트 물질 내에 함유된 이온은 용매 또는 용매 혼합물에 적절하게 용매화되어 제올라이트 물질의 다공성 시스템으로부터 배출된다. 그러나, 다르게는, 용매 또는 용매 혼합물에 용매화된 하나 이상의 전이 금속이 초기 습식 함침법 (insipient wetness impregnation technique)에 따라 모세관력에 의해 제올라이트 물질의 다공성 시스템에 도입되도록, 이온-교환은 제올라이트 물질의 다공성 체적을 약간 능가하거나 거의 상응하거나 약간 적은 용매 또는 용매 혼합물의 체적에 의해 달성될 수도 있다. 특히, 상기 이온-교환 기법을 사용하는 본 발명의 구체적인 실시양태에 따르면, 이온-교환 방법은 과량의 용매에 의해 제올라이트 물질을 필수적으로 떠나는 임의의 이온 없이, 단계 (II)에서 수득된 제올라이트 물질의 다공성 시스템에서 직접 수행된다. 그러나, 본 발명에 따르면, 단계 (III)의 이온-교환 절차는 과량의 용매 또는 용매 혼합물로 수행됨이 바람직하며, 여기서, 예를 들어 고체에 대한 액체의 중량비는 0.1 내지 20일 수 있다. 그러나, 본 발명의 상기 바람직한 실시양태에 따르면, 고체에 대한 액체의 중량비는, 단계 (II)에 수득된 제올라이트 물질의 용매 또는 용매 혼합물의 중량비인 것이 바람직하며, 이는 1 내지 15, 더 바람직하게는 2 내지 12, 더 바람직하게는 3 내지 10, 더 바람직하게는 4 내지 9, 더더욱 바람직하게는 5 내지 8의 범위에 포함된다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 단계 (III)의 이온-교환 절차에 사용되는 고체에 대한 액체의 중량 비는 6 내지 7의 범위에 속한다.

[0113] 바람직한 방법에 따르면, 단계 (III)에서 수득되는 물질쪽으로 이온-교환되는 하나 이상의 전이 금속의 총량은, 이온-교환된 물질의 총 질량을 100중량%로 할 때, 즉, 하나 이상의 전이 금속으로서 Co, Ni, Cu, Fe, Ag, Au, Pt, Pd, Rh 및 이들 중 2종 이상의 조합을 포함하는 제올라이트 물질의 특히 바람직한 실시양태에 따른, 개별적인 금속 옥사이드(예를 들어 CoO, NiO, CuO, Fe_2O_3, Ag_2O, Au_2O_3, PtO_2, PdO, 및 Rh_2O_3)로서 계산시, 0.1 내지 25중량%의 범위에 포함된다. 결과적으로, 단계 (III)에 사용되는 이온-교환 절차의 유형은, 특히 상기 절차에 바람직하게 사용되는 용매 또는 용매 혼합물의 유형 및/또는 양, 및 이온-교환 물질 내의 하나 이상의 전이 금속의 적절한 담지량을 달성하기 위해서 및 바람직하게는 전술한 바람직한 중량% 범위에 의해 속하는 담지량을 달성하기 위해서 필요한 경우 반복되는 하나 이상의 횟수에 대해, 적절하게 선택된다. 바람직한 발명에 따르면, 단계 (III)에서 수득된 이온-교환 물질 내 하나 이상의 전이 금속의 총량이 0.1 내지 20중량%, 더 바람직하게는 0.25 내지 15중량%, 더 바람직하게는 0.5 내지 10중량%, 더 바람직하게는 1 내지 8중량%, 더 바람직하게는 2 내지 7중량%, 더 바람직하게는 3 내지 6중량%, 더더욱 바람직하게는 4 내지 6중량%의 범위에 속하는 것이 추가로 바람직하다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 하나 이상의 전이 금속의 총량은 4.5 내지 5.5중량%의 범위에 속한다.

[0114] 단계 (II)에서 결정화되는 제올라이트 물질이, Co, Ni, Cu, Fe, Ag, Au, Pt, Pd, Rh 및 이들 중 2종 이상의 조합으로 구성된 군, 더 바람직하게는 Co, Ni, Cu, Fe, 및 이들 중 2종 이상의 조합으로 구성된 군, 더 바람직하게는 Co, Cu, Fe, 및 이들 중 2종 이상의 조합으로 구성된 군 중에서 선택된 하나 이상의 전이 금속으로 단계 (III)에서 이온 교환되는 것이 추가로 바람직하며, 더더욱 바람직하게는, 제올라이트 물질이 Cu 및/또는 Fe로, 바람직하게는 Fe로 이온-교환된다. 제올라이트 물질이 철 단독으로 단계 (III)에서 이온-교환되는 바람직한 방법의 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 단계 (III)에 수득된 이온-교환 물질에서의 철의 양에 대한 어떠한 특정한 제약도 없다. 본 발명의 단계 (2)에 사용되는 제올라이트 물질이 수득가능한 바람직한 방법의 바람직한 실시양태에 따르면, 그러나, 그의 총량이 Fe_2O_3로서 계산시, 0.1 내지 25중량%의 범위에 속하는 것이 바람직하다. 추가로 바람직한 실시양태에 따르면, 철의 총량은, 0.1 내지 20중량%, 더 바람직하게는 0.25 내지 15중량%, 더 바람직하게는 0.5 내지 10중량%, 더 바람직하게는 1 내지 8중량%, 더더욱 바람직하게는 4 내지 6중량%의 범위에 속한다. 그의 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 단계 (III)에서의 이온-교환된 철의 총량은

Fe_2O_3으로서 계산시 3 내지 5.5중량%의 범위에 속한다.

[0115] 단계 (III)에서 이온-교환하기 위한 본 발명의 방법에 사용될 수도 있는 구체적인 전이 금속 화합물과 관련하여, 단계 (II)에서 수득된 제올라이트 물질이 이온-교환된 제올라이트 물질을 제공하도록 이것과 이온-교환될 수 있다면, 어떠한 특정한 제약도 없다. 따라서, 예를 들어, 전이 금속으로서 바람직한 방법의 단계 (III)에 바람직하게 사용될 수도 있는 철 화합물과 관련하여, 임의의 적합한 철 화합물 또는 철 화합물의 혼합물이 사용될 수도 있고, 여기서 Fe^{2+} 및/또는 Fe^{3+}-이온 함유 화합물이 바람직하게 사용되고, Fe^{2+}-함유 화합물이 가장 바람직하게 사용된다. 추가 예로서, 전이 금속으로서 본 발명의 방법의 단계 (III)에 바람직하게 사용될 수도 있는 구리 화합물과 관련하여, 임의의 적합한 구리 화합물 또는 구리 화합물의 혼합물이 사용될 수도 있고, 여기서 Cu^{2+} 및/또는 Cu^{+}-이온 함유 화합물이 바람직하게 사용되고, Cu^{2+}-함유 화합물이 가장 바람직하게 사용된다. 용매 또는 용매 혼합물이 이온-교환 단계 (III)에 사용되는 바람직한 방법의 바람직한 실시양태에 따르면, 사용되는 용매 또는 용매 혼합물에서의 하나 이상의 전이 금속의 용해도는, 용매 또는 용매 혼합물 내 하나 이상의 전이 금속의 농도가 본 발명의 구체적인 및/또는 바람직한 실시양태에 따른 전이 금속 담지량을 갖는 제올라이트 물질을 수득하기에 적합한 것이 바람직하며, 단계 (II)로부터 수득된 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질의 상기 담지량이, 이러한 용액을 사용하는 경우, 5회 이하의 이온-교환 절차 이후에, 바람직하게는 이러한 용액을 사용하여 4회 이하, 더 바람직하게는 3회 이하, 더 바람직하게는 2회 또는 3회, 더더욱 바람직하게는 단지 1회의 이온-교환 절차 이후에 달성된다.

[0116] 따라서, 예를 들어, 하나 이상의 전이 금속이 철을 포함하는 바람직한 방법의 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 임의의 적합한 철(II) 및/또는 철(III) 화합물, 바람직하게는 임의의 철(II) 화합물, 예를 들어 하나 이상의 철(II) 및/또는 철(III) 염, 더 바람직하게는 철 할라이드, 바람직하게는 철 클로라이드 및/또는 철 브로마이드, 더 바람직하게는 철 클로라이드, 철 퍼클로레이트, 철 설파이트, 철 설페이트, 철 하이드로젠설페이트, 철 니트라이트, 철 니트레이트, 철 다이하이드로젠포스페이트, 철 하이드로젠포스페이트, 철 카보네이트, 철 하이드로젠카보네이트, 철 아세테이트, 철 시트레이트, 철 말로네이트, 철 옥살레이트, 철 타르트레이트, 및 이들 중 2종 이상의 혼합물로 구성된 군 중에서 선택된 하나 이상의 철(II) 염이 사용될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 방법의 단계 (III)에서 이온-교환을 위해 사용되는 하나 이상의 철 화합물이, 바람직하게는 철 클로라이드 및/또는 철 브로마이드, 바람직하게는 철 클로라이드, 철 퍼클로레이트, 철 설페이트, 철 니트레이트, 철 아세테이트, 및 이들 중 2종 이상의 혼합물로 구성된 군 중에서 선택되고, 바람직하게는 하나 이상의 철 화합물은 철(II) 화합물이다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 본 발명의 방법의 단계 (III)에서의 이온 교환을 위해 사용되는 철은, 철 설페이트, 바람직하게는 철(II) 설페이트를 포함하고, 더더욱 바람직하게는 철(II) 설페이트는 단계 (III)에서 철 화합물로서 사용된다.

[0117] 예를 들어, 하나 이상의 전이 금속이 구리를 포함하는 바람직한 방법의 바람직한 실시양태에 따르면, 임의의 적합한 구리(I) 및/또는 구리(II) 화합물이 사용될 수도 있고, 바람직하게는 구리 염인 구리(II) 화합물이 바람직하게 사용된다. 따라서, 예를 들어, 구리(II) 할라이드, 바람직하게는 구리(II) 클로라이드 및/또는 구리(II) 브로마이드, 더 바람직하게는 구리(II) 클로라이드, 구리(II) 퍼클로레이트, 구리(II) 설파이트, 구리(II) 하이드로젠설페이트, 구리(II) 설페이트, 구리(II) 니트라이트, 구리(II) 니트레이트, 구리(II) 다이하이드젠포스페이트, 구리(II) 하이드로젠포스페이트, 구리(II) 포스페이트, 구리(II) 하이드로젠카보네이트, 구리(II) 카보네이트, 구리(II) 아세테이트, 구리(II) 니트레이트, 구리(II) 말로네이트, 구리(II) 옥살레이트, 구리(II) 타르트레이트, 및 이들 중 2종 이상의 혼합물로 구성된 군 중에서 선택된 하나 이상의 구리(II) 염이 사용될 수 있다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 본 발명의 단계 (III)에서 이온-교환을 위해 사용되는 구리는, 구리(II) 아세테이트를 포함하고, 더 바람직하게는 이온-교환을 위해 사용되는 구리 화합물은 구리(II) 아세테이트이다.

[0118] 앞에서 개요를 기술한 바와 같이, 이온-교환 단계 (III)는 하나 이상의 이온-교환 절차를 포함할 수도 있다. 바람직한 방법의 바람직한 실시양태에 따르면, 본 발명의 방법의 단계 (II)에 수득된 제올라이트 물질은, 하나 이상의 전이 금속에 의한 하나 이상의 이온-교환 절차 이전에, H^+ 및/또는 암모늄으로, 바람직하게는 H^+으로 이온-교환된다. 바람직한 방법에 따르면, 단계 (II)에 수득된 제올라이트 물질은 단계 (III)에서 하나 이상의 전이 금속에 의한 이온-교환 이전에 하소 단계에 적용될 수도 있다. 단계 (II)에서 수득된 제올라이트 물질이 하소되는 바람직한 방법의 상기 선택적인 실시양태에 따르면, 생성된 물질이 본 발명의 구체적이고 바람직한 실시양태에 따라 하나 이상의 전이 금속으로 이온-교환될 수 있다면, 상기 하소는 임의의 고려가능한 지속 기간 동안 임의의 적합한 온도에서 수행될 수도 있다. 따라서, 예를 들어, 하소 온도는 250 내지 700℃의 범위일 수

있고, 하소 온도는 바람직하게는 300 내지 600℃, 더 바람직하게는 350 내지 550℃, 더더욱 바람직하게는 400 내지 500℃의 범위에 속한다. 이온-교환 이전에 하소 단계를 포함하는 바람직한 방법의 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 단계 (II)에 수득된 제올라이트 물질은, 하나 이상의 전이 금속에 의한 이온-교환 이전에, 430 내지 470℃의 범위에 속하는 온도에서 하소된다. 게다가, 단계 (III)에서의 이온 교환 이전에 선택적으로 사용되는 하소 절차의 지속 기간과 관련하여, 하소는 0.5 내지 24시간의 범위의 시간 동안 수행될 수도 있고, 바람직하게 하소 범위의 지속 시간은 1 내지 18시간, 더 바람직하게는 2 내지 12시간, 더 바람직하게는 3 내지 10시간, 더더욱 바람직하게는 3.5 내지 8시간이다. 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 하나 이상의 전이 금속에 의한 이온-교환 이전에 수행되는 하소 절차는 4시간 내지 6시간의 지속 시간 동안 수행된다. 하소가 수행되는 분위기와 관련하여, 하소가 질소 분위기, 공기 또는 이들의 혼합물 하에서 수행되는 것이 바람직하다면, 어떠한 특정한 제약도 적용되지 않는다. 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 하소는 공기 중에서 수행된다.

[0119] 따라서, 바람직한 방법의 구체적인 실시양태에 따르면, 단계 (II)에서 수득되는 제올라이트 물질은, H^+ 및/또는 NH_4^+에 의해, 바람직하게는 H^+에 의해, 선택적으로 이온-교환될 수도 있고/있거나 바람직하고 선택적으로는 단계 (III)에서의 이온-교환 이전에 하소될 수도 있다. 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, 단계 (II)에 수득된 제올라이트 물질은 단계 (III)에서 이온 교환되기 이전에, 먼저 H^+로 이온-교환된다. 이와 관련하여, 임의의 고려가능한 이온-교환 절차, 예를 들어 산에 의한, 예를 들어 산성 매질에 의한, 특히 산성 용액에 의한 제올라이트 물질의 처리는, H^+에 대한 단계 (II)에서 수득된 제올라이트 물질에 함유된 이온 비-골격 원소의 교환을 달성하기 위해서 사용될 수도 있다. 그러나, 본 발명에 따르면, H^+에 대한 비-골격 원소의 상기 이온-교환은 먼저 제올라이트 물질을 하나 이상의 암모늄-함유 용액으로 접촉하는 것과 같이 암모늄에 대해 제올라이트 물질에 함유된 하나 이상의 이온성 비-골격 원소를 먼저 이온-교환하고, 그 후, 암모늄으로 이온-교환된 제올라이트 물질이 하소됨으로써 달성된다. 상기 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 하소 절차에 뒤따르는 암모늄 교환 절차는 1회 이상 반복되고, 바람직하게는 2회 이상 반복되어, 본 발명의 방법의 단계 (II)에 수득된 제올라이트 물질의 H-형태를 제공한다.

[0120] 따라서, 단계 (III)에서 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질의 이온-교환이,

[0121] (IIIa) H^+ 및/또는 NH_4^+에 대해, 바람직하게는 H^+에 대해, 단계 (II)에 수득된 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질에 함유된 하나 이상의 이온성 비-골격 원소를 선택적으로 교환하는 단계; 및/또는

[0122] (IIIb) 단계 (II) 또는 (IIIa)에서 수득된 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질을 선택적으로 하소하는 단계; 및/또는

[0123] (IIIc) 하나 이상의 전이 금속에 대해 단계 (II), (IIIa), 또는 (IIIb) 중 임의의 단계에서 수득된 BEA-유형 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질에 함유된 하나 이상의 이온성 비-골격 원소를 교환하는 단계

[0124] 중 하나 이상을 포함하는, 본 발명의 실시양태가 특히 바람직하다.

[0125] 그의 적용례의 구체적인 필요에 따라, 본원의 구체적이고 바람직한 실시양태에 따른 BEA-유형 골격 구조를 갖는 전이 금속 함유 제올라이트 물질은, 전술한 분리 기법, 예를 들어 기울어 따르기, 여과, 원심분리 또는 분사로부터 수득된 분말, 분사 분말 또는 분사 과립화물의 형태와 같은 것으로서 사용될 수도 있다.

[0126] 많은 산업적인 적용례에서, 분말 또는 분사된 물질로서의 제올라이트 물질, 즉 그의 모 액체로부터 상기 물질을 분리하고, 선택적으로 세척 및 건조하고 후속적으로 하소함으로써 수득된 제올라이트 물질을 사용하는 것이 아니라, 몰딩을 제공하도록 추가로 가공된 제올라이트 물질을 사용하는 것이 사용자의 측면에서 종종 바람직하다. 이러한 몰딩은 많은 산업적인 공정에서, 예를 들어 본 발명의 제올라이트 물질이 촉매 또는 흡착제로서 사용되는 많은 공정에서 특히 요구된다.

[0127] 따라서, 본 발명의 단계 (2)에서, BEA-유형 골격 구조를 갖는 본 발명의 제올라이트 물질을 포함하는 몰딩은 바람직하게는 단계 (2)에서 전이 금속 함유 제올라이트 물질과 단계 (1)에 제공되는 가스 스트림을 접촉하기 위해서 바람직하게 사용된다.

[0128] 일반적으로, 예를 들어 목적하는 구조, 예를 들어 정제, 원통형, 스트랜드(예를 들어, 별-모양 스트랜드), 구, 단일체 구조물(예를 들어, 벌집 구조물) 등의 몰딩을 수득하기 위해서, 적합하게 다짐으로써, 분말 또는 분사된 제올라이트 물질은 임의의 다른 화합물 없이 성형될 수 있다.

[0129] 그러나, 바람직하게는 제올라이트 물질은 적합한 내화성 결합제와 혼합되거나 이로써 코팅된다. 일반적으로, 적합한 결합제는, 결합될 제올라이트 물질 입자들 사이에, 결합제 없이 존재할 수도 있는 물리 흡착을 초과하는 접착력 및/또는 응집력을 부여하는 모든 화합물이다. 이러한 결합제의 예는 금속 옥사이드, 예를 들어 SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2 또는 MgO 또는 점토, 또는 이러한 화합물 중 2종 이상의 혼합물이다. 사용될 수 있는 천연적으로 발생된 점토는, 몬트모릴로나이트 및 카올린류이며, 이러한 부류는 서브벤토나이트, 및 딕시, 맥나미, 조지아 및 플로리다 점토 또는 주요 미네랄 성분이 할로사이트, 카올리나이트, 디카이트, 내크라이트, 또는 아나우사이트인 기타로 일반적으로 공지된 카올린을 포함한다. 이러한 점토는, 원래 채굴된 조질의 상태로, 또는 초기에 하소, 산 처리 또는 화학적 변형에 적용된 채로 사용될 수 있다. 추가로, 본 발명에 따른 제올라이트 물질이, 다공성 매트릭스 물질, 예를 들어 실리카-알루미나, 실리카-마그네시아, 실리카-지르코니아, 실리카-토리아, 실리카-베릴리아 및 실리카-티타니아, 뿐만 아니라 4급 조성물, 예를 들어 실리카-알루미나-토리아, 실리카-알루미나-지르코니아, 실리카-알루미나-마그네시아 및 실리카-마그네시아-지르코니아로 구성될 수 있다.

[0130] 또한, 바람직하게는, 선택적으로는 전술한 바와 같은 적합한 내화성 결합제에 의한 혼합 또는 코팅 이후의 제올라이트 물질이, 예를 들어 물과 함께 슬러리를 형성하며, 이는 적합한 내화성 캐리어에 침착된다. 상기 슬러리는 또한 다른 화합물들, 예를 들어 안정화제, 소포제, 촉진제 등을 포함할 수도 있다. 전형적으로, 캐리어는, 이를 통해 연장되는 여러개의 미세한 평행 가스 유동 경로를 갖는 하나 이상의 내화성 몸체를 포함하는, "허니콤" 캐리어로 종종 지칭되는 부재를 포함한다. 이러한 캐리어는 당업계에 공지되어 있고, 근청석 등과 같은 임의의 적합한 물질로 제조될 수도 있다.

[0131] 질소 산화물을 함유하는 가스 스트림의 처리 방법을 제공하는 것 이외에, 본 발명은, 바람직하게는 추가로 본원에서 정의한 바와 같은, 임의의 특정한 또는 바람직한 본 발명의 실시양태에 따른 발명의 방법을 적용하기 위한, 질소 산화물을 함유하는 가스 스트림의 처리를 위한 장치에 관한 것이다.

[0132] 따라서, 본 발명은 또한 질소 산화물을 함유하는, 바람직하게는 NO_x 및/또는 N_2O를 함유하는 가스 스트림의 처리를 위한 장치에 관한 것으로, 상기 장치는,

[0133] (i) 처리될 가스 스트림과 유체 접촉 상태로 제공되는 촉매층

[0134] 을 포함하고, 상기 촉매층은 BEA-유형 골격 구조를 갖는 전이 금속 함유 제올라이트 물질을 포함하고, 상기 제올라이트 물질은 유기-템플릿-부재 합성 방법으로부터 수득가능하다.

[0135] 본 발명의 장치의 촉매층과 관련하여, 처리될 가스 스트림과의 유체 접촉이 그의 작동 동안 달성될 수 있다면, 상기 촉매는 임의의 적합한 형태로 제공될 수도 있다. 따라서, 원칙적으로, 촉매층은 고정층 촉매로서 또는 유동층 촉매로서 품어질 수도 있되, 여기서 유동층 촉매 및 고정층 촉매의 조합도 본 발명에 따라 동등하게 사용될 수도 있다. 그러나, 본 발명의 장치에 제공되는 촉매층은 고정층 촉매로서 고려되는 것이 바람직하다.

[0136] 추가로, 본 발명의 장치에 제공된 촉매의 조성과 관련하여, 상기 조성물이 촉매층에 함유된 BEA-유형 골격 구조를 갖는 전이 금속 함유 제올라이트 물질과 가스 스트림의 유체 접촉을 제공하기에 적합하다면, 어떠한 특정한 제약도 없다. 따라서, 본 발명의 구체적인 실시양태에 따르면, 촉매층은 필수적으로 BEA-유형 골격 구조를 갖는 전이 금속 함유 제올라이트 물질로 구성될 수 있거나, 대안의 실시양태에 따르면, 전술한 제올라이트 물질 이외에 하나 이상의 추가 성분들을 함유할 수도 있다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 전이 금속 함유 제올라이트 물질이 몰딩에 함유되고, 그다음 이것은 본 발명의 장치의 촉매층을 형성한다. 상기 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 전이 금속 함유 제올라이트 물질을 포함하는 몰딩이 본 발명의 장치의 촉매층을 형성하는 것이 추가로 바람직하며, 상기 몰딩이 본 발명의 구체적이고 바람직한 실시양태에 따라 정의한 바와 같은 몰딩이고, 단계 (2)에 사용되는 전이 금속 함유 제올라이트 물질이 몰딩에 함유되는 것이 특히 바람직하다.

[0137] 본 발명의 장치의 촉매층에 함유되고 바람직하게는 몰딩의 형태로 제공되는 전이 금속 함유 제올라이트 물질과 관련하여, 본 발명의 장치에 사용되는 제올라이트 물질이, 본 발명의 방법에 사용되는 제올라이트 물질과 관련하여 본 발명의 구체적이고 바람직한 실시양태 중 임의의 것에 상응하는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명의 장치에 함유된 제올라이트 물질은, 바람직하게는 질소 산화물을 함유하는 가스 스트림의 본 발명의 처리에 관하여 본원의 임의의 구체적이고 바람직한 실시양태 중 임의의 것에 따라 정의되고 사용되는 제올라이트 물질이다.

[0138] 본 발명에서, 본 발명의 장치는, 특히 본 발명의 바람직한 실시양태에 따라, 촉매층으로부터 상류에 제공된 하나 이상의 장치를 추가로 포함하되, 여기서 상기 장치는 질소 산화물을 함유하는 가스 스트림의 연속 처리를 위

해 고안됨이 바람직하다. 상기 바람직한 실시양태에 따르면, 가스 스트림에 하나 이상의 환원제를 주입하기 위해서 사용될 수 있는 장치의 갯수 또는 유형에 대해서는 어떠한 일반적인 제약도 없다. 바람직한 실시양태에 따르면, 가스 스트림을, 질소 산화물의 처리를 위해 전이 금속 함유 제올라이트 물질을 포함하는 촉매층의 적어도 일부와 접촉하기 이전에 또는 접촉한 직후, 상기 장치의 위치 및 디자인이 가스 스트림 및 하나 이상의 환원제의 실질적으로 균일한 혼합물을 허용하도록 하는, 하나 이상의 장치가 제공된다.

[0139] 따라서, 예를 들면, 하나 이상의 장치는, 가스 스트림으로의 하나 이상의 환원제의 입구를 차단하기 위한 펌핑 메카니즘 및/또는 밸브를 포함할 수도 있는데, 여기서 상기 펌핑 장치 및/또는 밸브는, 각각 목적하는 양의 하나 이상의 환원제를 가스 스트림에 제공하기 위해 조절되고/조절되거나, 제어 장치에 연결되는데, 상기 제어 장치는 바람직하게는, 촉매층의 적어도 일부와 그의 접촉 직후에, 가스 스트림의 목적하는 조성에 따라, 하나 이상의 환원제의 가스 스트림으로의 도입 속도의 정확한 제어를 허용하기 위한 모니터링 시스템과 일체형이다. 2종 이상의 상이한 환원제가 가스 스트림에 도입되는 본 발명의 구체적인 실시양태에 따르면, 바람직하게는 2개 이상의 장치가 본 발명의 장치의 촉매층의 상류에 제공되되, 더더욱 바람직하게는 가스 스트림에 상이한 유형의 환원제들 중 하나를 주입하기 위해, 상이한 유형의 환원제는 하나 이상의 장치에 의해 개별적으로 도입된다. 본 발명에 따르면, 그러나 하나의 유형의 환원제 또는 하나의 구체적인 환원제 조성물이, 본 발명의 방법에 사용되어서, 하나의 단일 장치 또는 하나 이상의 동일한 유형의 장치가 본 발명의 장치의 바람직한 실시양태에 따라 촉매층의 상류에 바람직하게는 제공되도록 하는 것이 특히 바람직하다.

[0140] 따라서, 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, 본 발명의 장치는 추가로,

[0141] (ii) 하나 이상의 환원제를 가스 스트림에 주입하기 위해 촉매층의 상류에 제공되는 하나 이상의 장치를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0142] 도 1은, 실시예 1에 따라 수득된 결정성 물질의 X-선 회절 패턴(Cu K 알파-1 방사선을 사용하여 측정됨)을 도시하며, 여기서 회절도는 비교를 위한 템플릿-매개된 합성으로부터 수득된 제올라이트 베타의 선 패턴을 포함한다. 도면에서, 각도 2쎄타(°)는 가로 좌표를 따라 도시하고, 세기는 세로 좌표를 따라 플롯하였다.

도 2는, 실시예 5의 실시예 A에 따라 수득된 결정성 물질의 X-선 회절 패턴(Cu K 알파-1 방사선을 사용하여 측정됨)을 도시한다. 도면에서, 각도 2쎄타(°)는 가로 좌표를 따라 도시하고, 세기는 세로 좌표를 따라 플롯하였다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0143] 실시예

[0144] 실시예 1: 제올라이트 베타의 유기템플릿-부재 합성

[0145] 교반하면서 335.1g의 $NaAlO_2$를 7,314g의 H_2O에 용해하고, 그다음 74.5g의 제올라이트 베타 시드(프로덕츠(Product)-Nr. CP814C(제올리스트 인터내셔날(Zeolyst International)), 이것은 5시간 동안 450℃에서 하소하여 H-형태로 전환되고, 여기서 1℃/분의 가열 램프는 하소 온도를 유지하기 위해서 사용되었다)를 첨가하였다. 상기 혼합물의 20L 오토클레이브에 넣고, 7,340g의 나트륨 물유리 용액(26중량% SiO_2 및 8중량% Na_2O) 및 1,436g의 루독스(Ludox) AS40을 첨가하여, 몰비가 1.00 SiO_2 : 0.0421 Al_2O_3 : 0.285 Na_2O : 17.48 H_2O인 알루미노실리케이트 겔을 수득하였다. 일정한 가열 램프를 사용하여 반응 혼합물을 120℃의 온도로 3시간 동안 가열하고, 여기서 상기 혼합물을 결정화를 위해 117시간 유지하였다. 반응 혼합물이 상온으로 냉각되도록 놔둔 후, 여과하여 고체를 분리하고, 탈이온수로 반복하여 세척하고, 그다음 16시간 동안 120℃로 건조하여, 1,337g의 백색 결정성 제품을 수득하였다.

[0146] 화학적 분석은, 상기 물질이 9.93의 SiO_2 : Al_2O_3 몰비를 가짐을 나타낸다. Na_2O로서 계산된 나트륨 함량은 하소된 물질을 기준으로 7.33중량%인 것으로 발견되었다.

[0147] 도 1은 실시예 1의 유기템플릿-부재 합성으로부터 수득된 결정성 제품의 XRD를 도시한다. 특히, XRD 패턴은 BEA 골격 구조를 위해 전형적이다.

[0148] 실시예 2: 실시예 1로부터의 제올라이트 물질의 암모늄-교환

[0149] 실시예 1로부터 수득된 채의 결정성 생성물의 나트륨 형태, 100.0g을, 80℃에서 657.8g의 탈이온수에 용해된 142.2g 암모늄 니트레이트 용액에 첨가하고, 상기 슬러리를 80℃에서 6시간 동안 300 rpm에서 교반하였다. 그 다음, 적합한 여과지를 사용하여 부흐너 깔때기 위에 뜨거운 채로(추가 냉각 없이) 고체를 여과하였다. 그다음, 세척수의 전도도가 200 μScm^{-1} 미만일 때까지, 필터 덩어리를 세척수로 세척하였다. 그다음, 필터 덩어리를 16시간 동안 120℃에서 건조하였다.

[0150] 이러한 절차는 2회 반복하고, 그다음 암모늄 형태의 이온-교환된 결정성 제품을 제공하였다. 화학 분석은, 이러한 물질이 10.4의 SiO_2 : Al_2O_3 몰 비를 가짐을 나타냈다.

[0151] 실시예 **3**: 실시예 2의 H-형태의 제조

[0152] 실시예 2에서 수득된 이온-교환된 제올라이트 물질을 5시간 동안 450℃에서 하소한 후 그의 H-형태를 제공하였다. 화학 분석은, 그의 물질이 9.91의 SiO_2 : Al_2O_3 몰비를 가짐을 나타냈다. Na_2O로 계산된 하소 물질의 나트륨 함량이 0.09중량%인 것으로 발견되었다.

[0153] 실시예 **4**: 실시예 1의 H-형태의 제조

[0154] 실시예 2의 절차를 반복하되, 여기서 이온-교환 절차는 단지 한번 반복하였다. 생성된 이온-교환된 제올라이트 물질을 5시간 동안 450℃에서 하소하여 그의 H-형태를 제공하였다. 화학적 분석은, 이 물질이 10.4의 SiO_2:Al_2O_3 몰 비를 가짐을 나타냈다. Na_2O로서 계산된 하소된 물질의 나트륨 함량이 0.80중량%인 것으로 발견되었다.

[0155] 실시예 **5**: 실시예 2 및 4의 철-교환

[0156] 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 실시예 A 및 B에 따라 철-교환된 샘플을 제조하였다. 이러한 목적을 위해서, 탈이온수에 철(II) 설페이트 7수화물을 용해함으로써 철 설페이트 용액을 제조하고, 여기서 철 농도는 개별적인 샘플에 대해 표 1에서 나타낸 바와 같이 설정하였다. 개별적인 용액을 80℃로 가열하고, 교반하면서 개별적인 제올라이트 베타 개시 물질을 6.5의 고체에 대한 용액의 중량비를 달성하는 양으로 첨가하고, 80℃의 온도를 2시간 동안 유지하였다. 보다 구체적으로, 제올라이트 개시 물질과 관련하여, 실시예 A의 경우, 실시예 3으로부터의 제올라이트 물질을 개시 물질로서 사용하는 반면, 실시예 B의 경우, 실시예 4로부터의 제올라이트 물질을 사용하였다.

[0157] 그다음, 개별적인 슬러리는, 적합한 여과지를 갖는 뷰흐너 깔때기 위에서 고온으로(추가 냉각 없이) 여과하였다. 세척수의 전도도가 200 μScm^{-1} 미만일 때까지, 필터 덩어리를 세척수로 세척하였다. 그다음, 필터 덩어리를 16시간 동안 120℃에서 건조하였다. 표 1은 각각 모든 결과물인 생성물의 Fe_2O_3 및 Na_2O 담지량(중량%)을 나타낸다. 화학적 분석으로의 추가 값을 기준으로, 하기 표 1에서 나타낸 바와 같이, SiO_2 : Al_2O_3, Fe : Al, 및 Fe : H의 몰 비를 각각 계산하였다.

[0158] [표 1]

[0159] 실시예 5에서 기술한 실시예 A 및 B의, 제조로부터 및 그의 화학적 분석으로부터의 데이타

[0160]

	실시예 A	실시예 B
개시 물질	실시예 3	실시예 4
Fe 농도(M)	0.25	0.1
Fe_2O_3(중량%)	5.30	3.40
Na_2O(중량%)	0.03	0.25
SiO_2:Al_2O_3(몰)	10.71	9.90
Fe:Al(몰)	0.13	0.08
Fe:H(몰)	0.18	0.09
100g 제올라이트 당 Fe 몰(몰)	0.033	0.021
Fe 수율(%)	39	61

[0161] 도 2는 표 1에 나타낸 바와 같이 실시예 5의 실시예 A에 따라 실시예 3으로부터 수득된 결정성 생성물의 철-교환 이후의 XRD를 나타낸다.

[0162] 실시예 **6**: 촉매 테스팅

[0163] 테스트를 위한 촉매 샘플의 제조를 위해, 실시예 A 및 B로부터의 철-담지된 제올라이트 베타 물질을, 100중량%의 생성된 혼합물을 기준으로, 30중량%의 푸랄(Pural) SB와 혼합하고, 그다음 1.5mm 스트랜드로 몰딩하였다. 촉매 샘플 C 및 D를 수득하기 위해서 몰딩된 혼합물을 4시간 동안 450℃에서 하소하였다.

[0164] 비교를 위해, 촉매 샘플은, 알루미나에 대한 실리카의 비가 50인, 상업적인 제올라이트 PB/시간 50(제오켐(Zeochem))을 사용하여 준비하였다. 촉매 샘플을 제조하기 위해서, 제올라이트 물질을, 4시간 동안 450℃에서 하소한 후, 2.5중량%의 철 담지량을 제공하기 위한 철 니트레이트 용액으로 함침하였다. 그다음, 철 제올라이트를, 생성된 혼합물의 100중량%를 기준으로 30중량%의 푸랄 SB와 혼합하고, 그 후 1.5mm 스트랜드를 수득하기 위해서 생성된 혼합물을 압출하고, 그다음 상기 스트랜드를 4시간 동안 450℃에서 하소하여, 대조군 촉매 샘플 E를 수득하였다.

[0165] 상기 촉매 샘플을 촉매 테스트를 위해 튜브 반응기에 놓았다. 이러한 목적을 위해서, 20ml 체적의 개별적인 촉매 샘플을 사용하였다. 반응은 8바(절대 압력)의 압력 및 20,000 NL_{gas} /(L_{cat}×시간)의 가스 시간당 공간 속도(GHSV)에서 수행하였다. 유입 및 배출 가스 스트림은 FT-IR-분석을 사용하여 N_2O 및 NO_x에서의 그의 함량에 대해 분석하여, 상기 질소 산화물의 개별적인 전환을 측정하였다. 실험이 수행되는 온도는, 촉매층의 개시에 놓인 센서로 측정하였다.

[0166] 테스트 1: N_2O 감소

[0167] N_2O 감소 시험을 위해서, 1,000 ppmv N_2O, 3체적% 산소, 0.3체적% H_2O를 함유하고 질소를 사용하여 상기 혼합물을 100체적%까지 만든 가스 혼합물을 사용하였다. 환원제로서 암모니아 및 프로판을 사용하는 테스트 수행에서, 초기 혼합물에 함유된 질소 가스의 상응하는 분획을 개별적인 환원제로 대체하였다. 표 2에서 나타낸 바와 같이, 선택된 테스트는, 각각 환원제 없이, 뿐만 아니라 상이한 수행에서는 500 및 2,000 ppmv의 프로판 또는 암모니아를 사용하여, 350 및 450℃에서 수행하였다. 표에서의 "$conv_{N2O}$"이라는 용어는, 촉매의 접촉 이전의 가스 스트림 내 N_2O의 초기 함량을 기초로 할 때 가스 스트림에서의 N_2O의 전환율(%), 및 상기 질소 산화물의 처리를 위한 촉매 샘플의 접촉 이후에 잔류하는 그의 함량을 나타낸다.

[0168] [표 2]

[0169] 테스트 1에 따른 N_2O 감소 테스트로부터의 결과

[0170]

		환원제(양)			
		없음	프로판 (500 ppmv)	프로판 (2000 ppmv)	암모니아 (2000 ppmv)
촉매 샘플	온도	$conv_{N2O}$	$conv_{N2O}$	$conv_{N2O}$	$conv_{N2O}$
샘플 C	350℃	0 %	30 %	66 %	-
	400℃	0 %	53 %	95 %	-
샘플 D	350℃	0 %	9 %	29 %	3 %
	400℃	2 %	56 %	99 %	38 %
샘플 E (비교예)	350℃	0 %	6 %	22 %	-
	400℃	0 %	18 %	47 %	-

[0171] 표 2에서 나타낸 결과로부터 얻을 수 있는 바와 같이, 본 발명의 방법에서 정의된, 특히 유기템플릿-부재 합성 방법으로부터 수득가능한 구체적인 제올라이트 물질의 사용은, 구조유도제로서 유기템플릿을 사용하는 합성으로부터 수득된 통상적인 전이 금속 함유 제올라이트를 사용하는 방법에 비해, 상당히 증가된 N_2O 감소를 허용한다.

[0172] 테스트 2: 선택적인 촉매작용 환원을 통한 NO_x 및 N_2O의 동시 감소

[0173] 테스트 1의 테스트 수행을 반복하되, 개별적인 샘플에 1,000 ppmv의 NO_x의 개시 농도를 제공하기 위해서, 개별적인 가스 혼합물에 함유된 질소 가스의 상응하는 부분을 NO_x(개별적인 혼합물에서의 NO와 N_2O의 당량)로 대체하였다. 표 3에서 나타낸 바와 같이, 선택된 테스트는, 상이한 수행에서, 각각, 환원제를 사용하지 않으면서, 뿐만 아니라 2,000 ppmv의 프로판, 및 500 및 2,000 ppmv 암모니아를 사용하면서, 350 및 450℃에서 수행하였다. 테스트 1에서와 같이, 표에서의 "$conv_{N2O}$"은 가스 스트림 내 N_2O의 전환율을 나타내고, 이것은 가스 스트림 내 NO_x의 전환율을 나타내는 "$conv_{NOx}$"라는 용어에 대해서도 적용된다.

[0174] [표 3]

[0175] 테스트 2에 따른 N_2O 및 NO_x의 동시 선택적 촉매작용 환원으로부터의 결과

		환원제(양)			
		없음	프로판 (2000 ppmv)	암모니아 (2000 ppmv)	암모니아 (500 ppmv)
촉매 샘플	온도	$conv_{N2O}/conv_{NOx}$	$conv_{N2O}/conv_{NOx}$	$conv_{N2O}/conv_{NOx}$	$conv_{N2O}/conv_{NOx}$
샘플 C	350℃	2 % / 0 %	-	0 % / 98 %	0 % / 53 %
	400℃	5 % / 0 %	-	4 % / 99 %	3 % / 62 %
샘플 D	350℃	4 % / 0 %	2 % / 99 %	7 % / 99 %	-
	400℃	14 % / 0 %	47 % / 99 %	0 % / 87 %	-
샘플 E	350℃	0 % / 0 %	0 % / 62 %	-	-
(비교예)	400℃	5 % / 0 %	0 % / 74 %	-	-

[0176]

[0177] 표 2에서 표시한 결과를 보면, 설명의 도입부에서 논의한 바와 같이, 상응하는 샘플 E를 사용하여 수득된 표 3의 결과로부터, N_2O 이외의, 가스 스트림 내 NO_x의 존재는 촉매(프로판 또는 암모니아가 존재시)에서 수행되는 환원 공정의 선택성을 감소시켜, (유사하지만, NO_x-부재 가스 스트림에 비해) N_2O 전환율을 감소시킴이 명백하다. 그러나, 이러한 효과는 비교예 E에 비해 본 발명에 따른 샘플의 경우 상당히 덜 현저하다. 게다가, 프로판을 사용하는 가스 스트림에서의 NO_x의 동시적 처리는, 본 발명의 방법의 구체적인 촉매를 사용하는 경우 훨씬 더 효과적인데, 그 이유는, 유기템플릿-지향된 합성으로부터 수득된 제올라이트 물질을 사용하는 샘플 E에서의 촉매와 같은 통상적인 촉매에 비해, 탄화수소를 사용하는 경우, NO_x의 선택적 촉매작용 환원을 향한 선택성이 상당히 보다 크기 때문이다.

[0178] 인용된 종래 기술 문헌

[0179] - DE 10112396 A1

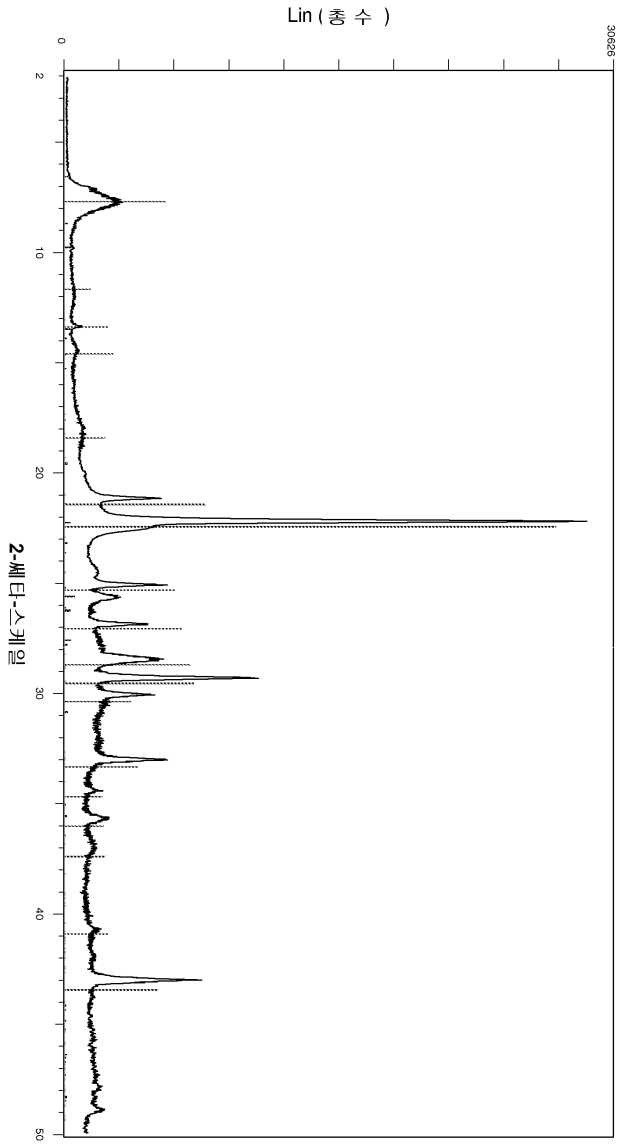
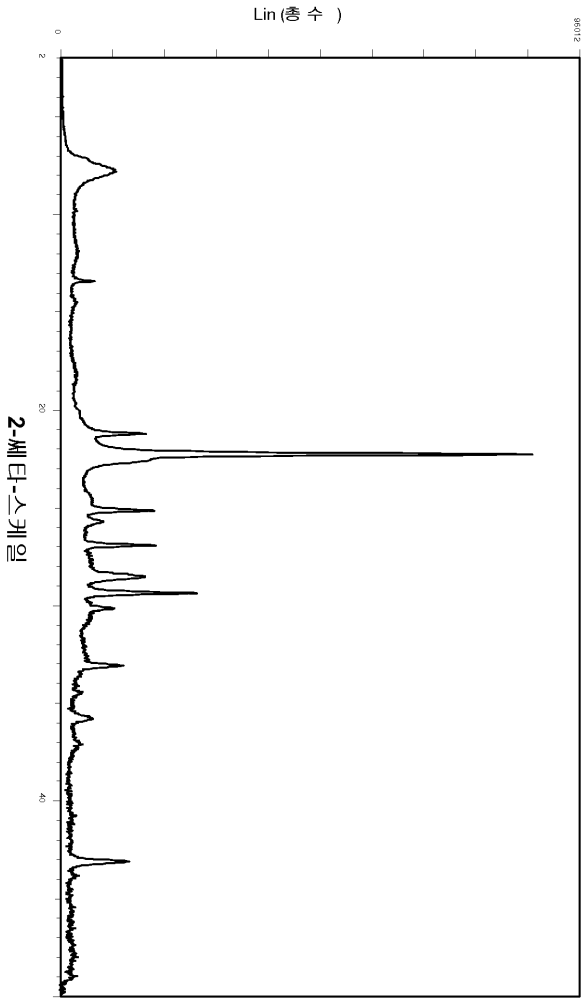
[0180] - DE 10226461 A1

[0181] - DE 102005022650 A1

[0182] - WO 03/084646 A1

도면

도면1



도면2