



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년04월16일
(11) 등록번호 10-1849296
(24) 등록일자 2018년04월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 29/76 (2006.01) *B01D 53/86* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) *B01J 35/02* (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7017187
(22) 출원일자(국제) 2011년12월02일
심사청구일자 2016년10월24일
(85) 번역문제출일자 2013년07월01일
(65) 공개번호 10-2013-0125377
(43) 공개일자 2013년11월18일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/063079
(87) 국제공개번호 WO 2012/075400
국제공개일자 2012년06월07일
(30) 우선권주장
61/419,015 2010년12월02일 미국(US)
61/565,774 2011년12월01일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌
W02010043891 A1*
US05589147 A
KR1020090123920 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
존슨 맷제이 퍼블릭 리미티드 컴파니
영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링던 스트리트 25
5티에이치 플로어
(72) 발명자
밸린저 토드 하워드
미국 펜실베니아 19335 다우닝타운 테레사 코트
1784
블레이크먼 필립 제랄드
영국 캠브릿지셔 씨비1 2큐취 캠브릿지 스터던 스
트리트 73
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인와이에스장

전체 청구항 수 : 총 18 항

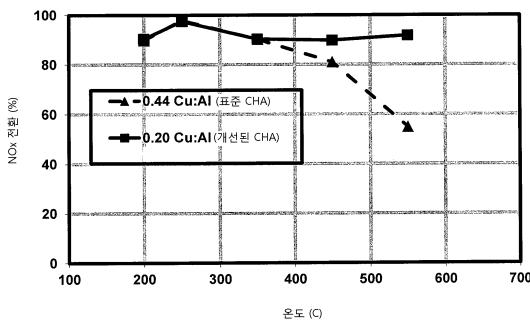
심사관 : 이소영

(54) 발명의 명칭 금속을 함유하는 제올라이트 촉매

(57) 요약

(a) 적어도 약 $0.5 \mu\text{m}$ 의 평균 결정 크기와 규소 및 알루미늄을 함유하는 CHA 틀구조와 약 10 내지 약 25의 실리카 대 알루미나 몰비(SAR)를 가진 제올라이트 물질; 및 (b) 자유 금속 및/또는 교환된 금속으로 상기 제올라이트 물질에 배치된 가외의 틀구조 촉진제 금속(M)을 포함하며, 여기서 가외의 틀구조 촉진제 금속은 구리, 철 및 이들의 혼합물이고, 틀구조 알루미늄을 기준으로 약 0.10 내지 약 0.24의 촉진제 금속 대 알루미늄 원자비(M:Al)로 존재하며, 선택적으로 (c) 제올라이트의 총 중량을 기준으로 상기 제올라이트 물질에 적어도 약 1중량%의 세륨을 포함하고, 여기서 상기 세륨은 교환된 세륨 이온, 모노머 세리아, 올리고머 세리아 및 이들의 조합으로부터 선택된 형태로 존재하며, 단 상기 올리고머 세리아는 $5 \mu\text{m}$ 미만의 입도를 갖는 촉매가 제공된다.

대 표 도



(72) 발명자

챈들러 가이 리차드

영국 캠브리지 씨비23 1에이치비 리틀 에버스텐 할
튼 로드 48

챈 하이-잉

미국 펜실베니아 19428 컨소호켄 아덴 로드 320
콕스 줄리안 피.

미국 펜실베니아 19355 멜버른 원딩 웨이 21

페데이코 조셉 엠.

미국 펜실베니아 19380 웨스트 체스터 햄프셔 코트
109

그린 알렉산더 니콜라스 마이클

영국 허트포드셔 에스쥐7 5에이엘 발독 이크닐드
웨이 42

필립스 폴 리차드

영국 허트포드셔 에스쥐8 5와이알 로이스톤 배싱본
포춘 웨이 4

웨이거트 에리히 씨.

미국 펜실베니아 19073 뉴턴 스퀘어 코넬 코트
3104

와일리 제임스 알렉산더

영국 허트포드셔 에스쥐8 9에이치이 로이스톤 하이
랜즈 10

레이드 스튜어트 레이비드

영국 캠본 씨비23 5제이에이 그레이트 캠본 메이필
드 웨이 19

명세서

청구범위

청구항 1

- a. 적어도 $0.5 \mu\text{m}$ 의 평균 결정 크기, 규소와 알루미늄을 함유하는 CHA 틀구조, 및 10 내지 25의 실리카 대 알루미나 몰비(SAR)를 갖는 제올라이트 물질; 및
- b. 자유 금속 및/또는 교환된 금속으로서 상기 제올라이트 물질에 배치된 가외의 틀구조 촉진제 금속(M)을 포함하며,

상기 가외의 틀구조 촉진제 금속은 구리, 철, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되고, 틀구조 알루미늄을 기준으로 0.10 내지 0.24의 촉진제 금속 대 알루미늄 원자비(M:Al)로 존재하는, 질소 산화물을 함유하는 배기 가스 처리용 촉매 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 제올라이트는 14 내지 18의 SAR을 갖는 것을 특징으로 하는 질소 산화물을 함유하는 배기 가스 처리용 촉매 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 제올라이트는 SSZ-13 동형인 것을 특징으로 하는 질소 산화물을 함유하는 배기 가스 처리용 촉매 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 제올라이트는 $1 \mu\text{m}$ 내지 $5 \mu\text{m}$ 의 평균 결정 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 질소 산화물을 함유하는 배기 가스 처리용 촉매 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 촉진제 금속은 구리인 것을 특징으로 하는 질소 산화물을 함유하는 배기 가스 처리용 촉매 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 구리의 대부분은 교환된 구리인 것을 특징으로 하는 질소 산화물을 함유하는 배기 가스 처리용 촉매 조성물.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 촉매는 0.17 내지 0.24의 M:Al 비를 갖는 것을 특징으로 하는 질소 산화물을 함유하는 배기 가스 처리용 촉매 조성물.

청구항 8

제 6 항에 있어서, 촉매는 0.22 내지 0.24의 M:Al 비를 갖는 것을 특징으로 하는 질소 산화물을 함유하는 배기 가스 처리용 촉매 조성물.

청구항 9

제 6 항에 있어서, 촉매는 상기 구리의 2 내지 3 중량%를 함유하는 것을 특징으로 하는 질소 산화물을 함유하는 배기 가스 처리용 촉매 조성물.

청구항 10

제 4 항에 있어서, 제올라이트는 16 내지 18의 SAR을 갖고, 촉진제 금속은 구리이며, 구리의 대부분은 교환된

구리이고, 구리는 0.22 내지 0.24의 M:Al 비로 존재하는 것을 특징으로 하는 질소 산화물을 함유하는 배기 가스 처리용 촉매 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서, c. 제올라이트의 총 중량을 기준으로 상기 제올라이트 물질에 적어도 1 중량%의 세륨을 더 포함하며, 상기 세륨은 교환된 세륨 이온, 모노머 세리아, 올리고머 세리아, 및 이들의 조합으로부터 선택된 형태로 존재하고, 단 상기 올리고머 세리아는 $5\text{ }\mu\text{m}$ 미만의 입도를 갖는 것을 특징으로 하는 질소 산화물을 함유하는 배기 가스 처리용 촉매 조성물.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 촉매 조성물은 제올라이트의 총 중량을 기준으로 1.35 내지 13.5 중량%의 세륨을 함유하는 것을 특징으로 하는 질소 산화물을 함유하는 배기 가스 처리용 촉매 조성물.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 상기 조성물은 Zr, ZrO, Ti, 및 TiO를 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 질소 산화물을 함유하는 배기 가스 처리용 촉매 조성물.

청구항 14

a. 규소와 알루미늄을 함유하는 CHA 틀구조 및 10 내지 25의 실리카 대 알루미나 몰비(SAR)를 갖는 금속 촉진된 제올라이트 물질; 및

b. 하나 이상의 안정제 및/또는 바인더

를 포함하며,

상기 제올라이트는 구리, 철, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 가외의 틀구조 촉진제 금속(M)으로 촉진되고, 가외의 틀구조 촉진제 금속은 틀구조 알루미늄을 기준으로 0.10 내지 0.24의 촉진제 금속 대 알루미늄 원자비(M:Al)로 존재하며, 상기 금속 촉진된 제올라이트와 하나 이상의 안정제 및/또는 바인더는 슬러리에 함께 존재하는 촉매적으로 활성인 워시코트.

청구항 15

린번 연소 과정에서 유래된 NOx를 함유하는 배기 가스를

i. 규소와 알루미늄을 함유하는 CHA 틀구조 및 10 내지 25의 실리카 대 알루미나 몰비(SAR)를 갖는 제올라이트 물질; 및

ii. 자유 금속 및/또는 교환된 금속으로서 상기 제올라이트 물질에 배치된 가외의 틀구조 촉진제 금속(M)을 포함하는 촉매 조성물과 접촉시키는 단계; 및

상기 NOx의 일부를 N₂ 및 H₂O로 전환하는 단계

를 포함하며, 가외의 틀구조 촉진제 금속은 구리, 철, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되고, 틀구조 알루미늄을 기준으로 0.10 내지 0.24의 촉진제 금속 대 알루미늄 원자비(M:Al)로 존재하는, 배기 가스 중의 NOx를 감소시키는 방법.

청구항 16

제 14 항에 있어서, 제올라이트의 총 중량을 기준으로 상기 제올라이트 물질에 적어도 1 중량%의 세륨을 더 포함하며, 상기 세륨은 교환된 세륨 이온, 모노머 세리아, 올리고머 세리아, 및 이들의 조합으로부터 선택된 형태로 존재하고, 단 상기 올리고머 세리아는 $5\text{ }\mu\text{m}$ 미만의 입도를 갖는 것을 특징으로 하는 촉매적으로 활성인 워시코트.

청구항 17

제 16 항에 있어서, 바인더를 포함하며, 상기 바인더는 세리아, 알루미나, 실리카, (비 제올라이트) 실리카-알

루미나, 자연 발생 클레이, TiO_2 , ZrO_2 및 SnO_2 로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 촉매적으로 활성인 워시코트.

청구항 18

제 15 항에 있어서, 촉매 조성물은 iii. 제올라이트의 총 중량을 기준으로 상기 제올라이트 물질에 적어도 1 중량%의 세륨을 더 포함하며, 상기 세륨은 교환된 세륨 이온, 모노머 세리아, 올리고머 세리아, 및 이들의 조합으로부터 선택된 형태로 존재하고, 단 상기 올리고머 세리아는 $5\mu m$ 미만의 입도를 갖는 것을 특징으로 하는 NO_x 를 감소시키는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

관련 출원의 상호 참조

[0002]

본 출원은 2010년 12월 2일 제출된 미국 가 출원 제61/419,015호 및 2011년 12월 1일 제출된 미국 가 출원 제61/565,774호의 우선권을 주장하며, 이들은 모두 본원에 참고자료로 포함된다.

[0003]

기술분야

[0004]

본 발명은 탄화수소 연료의 연소의 결과로서 발생하는 배기 가스, 특히 디젤 엔진에 의해 생성된 배기 가스와 같은 질소 산화물을 함유하는 배기 가스를 처리하는데 유용한 촉매, 시스템 및 방법에 관한 것이다.

배경 기술

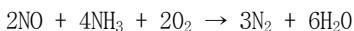
[0005]

대부분의 연소 배기 가스는 비교적 무해한 질소(N_2), 수증기(H_2O) 및 이산화탄소(CO_2)를 가장 많이 함유하지만, 배기 가스는 또한 불완전 연소로 인한 일산화탄소(CO), 미연소 연료로부터의 탄화수소(HC), 과도한 연소 온도로 인한 질소 산화물(NO_x), 및 미립자(대부분 그을음)와 같은 유독한 및/또는 독성 물질을 비교적 소량 함유한다. 대기로 방출되는 배기 가스의 환경 영향을 완화하기 위해서는 이를 바람직하지 않은 성분의 양을, 바람직하게는 다른 유독한 또는 독성 물질을 생성하지 않는 공정에 의해서 제거하거나 줄이는 것이 바람직하다.

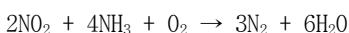
[0006]

차량의 배기 가스로부터 제거하기 가장 힘든 성분 중 하나는 NO_x 이며, 이것은 일산화질소(NO), 이산화질소(NO_2) 및 아산화질소(N_2O)를 포함한다. 디젤 엔진에 의해 생기는 것과 같은 런번 배기 가스에서는 이 배기 가스가 환원 대신 산화성 반응에 유리하게끔 산소를 충분히 함유하기 때문에 NO_x 의 N_2 로의 환원이 특히 문제가 된다. 그러나, NO_x 는 선택적 촉매 환원(SCR)이라고 흔히 알려진 공정에 의해서 디젤 배기 가스에서 환원될 수 있다. SCR 공정은 촉매의 존재하에 환원제의 도움을 받아 NO_x 를 원소 질소(N_2)와 물로 전환하는 것을 수반한다. SCR 공정에서는 배기 가스를 SCR 촉매와 접촉시키기 전에 암모니아와 같은 가스상 환원제가 배기 가스 스트림에 첨가된다. 환원제는 촉매 상에 흡수되고, 이 가스가 촉매화된 기관을 통과하거나 위를 지나감에 따라 NO_x 환원 반응이 일어난다. 암모니아를 사용한 화학량론적 SCR 반응에서 화학식들은 다음과 같다:

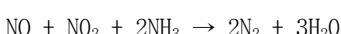
[0007]



[0008]



[0009]



[0010]

공지된 SCR 촉매는 제올라이트 및 다른 문자 시브들을 포함한다. 문자 시브는 잘 한정된 구조를 가진 마이크로 포리스 결정질 고체로서, 일반적으로 그것의 틀구조에 규소, 알루미늄 및 산소를 함유하며, 또한 그것의 기공 내에 양이온을 함유할 수 있다. 문자 시브의 결정적인 특징은 규칙적인 및/또는 반복된 방식으로 상호 연결되어 틀구조를 형성하는 문자의 사면체 셀들에 의해 형성된 결정질 또는 유사-결정질 구조이다. 국제 제올라이트 협회(IZA) 구조 협의회에서 인정된 특유한 문자 시브 틀구조에는 틀구조 타입을 지정할 수 있는 3-문자 코드가 배정한다. 공지된 SCR 촉매들인 문자 시브 틀구조의 예들은 틀구조 타입 코드 CHA(카바자이트), BEA(베타), 및 MOR(모오데나이트)를 포함한다.

[0011] 일부 문자 시브는 상호 연결된 셀들의 배향으로 인해 생긴 3차원 문자 틀구조를 가진다. 이들 문자 시브의 셀들은 전형적으로 수 입방 나노미터 정도의 체적 및 수 옹스트롬 직경 정도의 셀 개구부("기공" 또는 "구멍"이라고도 한다)를 가진다. 셀은 기공의 고리 크기에 의해 한정될 수 있는데, 예를 들어 용어 "8-고리"는 8개의 사면체 배위된 규소(또는 알루미늄) 원자와 8개의 산소 원자로 구축된 폐루프를 말한다. 특정 제올라이트에서는 셀 기공들이 틀구조 내에서 정렬되어 틀구조를 통해 연장된 하나 이상의 채널을 만들고, 이로써 채널과 문자 또는 이온 종들의 상대적 크기에 기초하여 문자 시브를 통한 상이한 문자 또는 이온 종들의 진입이나 통과를 제한하는 메커니즘을 생성한다. 문자 시브의 크기 및 모양은 이들이 반응물에 입체적인 영향을 발휘하여 반응물 및 생성물의 접근을 제어하기 때문에 촉매 활성에 일부 영향을 미친다. 예를 들어, NOx와 같은 작은 분자는 전형적으로 셀의 안팎으로 통과할 수 있고/있거나, 소 기공 문자 시브의 채널을 통해 확산될 수 있지만(즉, 8 사면체 원자의 최대 고리 크기의 틀구조를 갖는 것들), 장쇄 탄화수소와 같은 큰 분자들은 그럴 수 없다. 또한, 문자 시브의 부분적 또는 전체적 탈수는 문자 차원의 채널과 교차된 결정 구조를 가져올 수 있다.

[0012] 소 기공 틀구조를 갖는, 즉 8의 최대 고리 크기를 함유하는 문자 시브가 SCR 용도에서 특히 유용한 것으로 판명되었다. 소 기공 문자 시브는 CHA, LEV, ERI 및 AEI의 결정질 구조 타입을 갖는 것들을 포함한다. CHA 틀구조를 갖는 문자 시브의 구체적인 알루미노실리케이트 및 실리코알루미노포스페이트 예들은 SAPO-34, AIPO-34 및 SSZ-13을 포함한다.

[0013] 제올라이트는 알루미나와 실리카가 상호 연결된, 특히 알루미나와 실리카가 공유된 산소 원자를 통해서 가교된 결정질 틀구조를 갖는 알루미노실리케이트 문자 시브로서, 그것의 실리카-대-알루미나 비(SAR)로서 특정될 수 있다. 일반적으로, 제올라이트의 SAR이 증가할수록 제올라이트의 열수 안정성이 더 커진다. 디젤 엔진과 같은 이동하는 린번 엔진이 내뿜는 배기 가스의 온도는 주로 500 또는 650°C 또는 그 이상이고, 전형적으로 수증기를 함유하므로, SCR 촉매를 설계하는데 있어서 열수 안정성은 중요한 고려사항이다.

[0014] 제올라이트는 원래 주로 촉매 특성을 갖지만, 이들의 SCR 촉매 성능은 특정 환경에서는 틀구조 표면에 또는 내부에 존재하는 이온 종들의 일부가 Cu²⁺와 같은 금속 양이온으로 교체되는 양이온 교환에 의해서 개선될 수 있다. 즉, 제올라이트의 SCR 성능은 문자 시브의 틀구조에 느슨하게 보유된 하나 이상의 금속 이온에 의해서 촉진될 수 있다.

[0015] 또한, SCR 촉매는 낮은 작동 온도에서 높은 촉매 활성을 갖는 것이 바람직하다. 낮은 작동 온도, 예를 들어 400°C 이상에서는 문자 시브 상에 금속 로딩이 높을 수록 SCR 활성이 높아진다.

[0016] 그러나, 달성가능한 금속 로딩은 주로 문자 시브에 존재하는 교환 부위의 양에 좌우되고, 교환 부위의 양은 물질의 SAR에 좌우된다. 일반적으로, SAR이 낮은 문자 시브가 최고의 금속 로딩을 허용하며, 따라서 높은 촉매 활성에 대한 필요성과 비교적 높은 SAR 값에 의해서 달성되는 높은 열수 안정성 간에 상충이 일어나게 된다. 또한, 구리가 많이 로딩된 촉매는 고온(예를 들어, > 450°C)에서 잘 작동하지 않는다. 예를 들어, CHA 틀구조를 갖는 알루미노실리케이트를 많은 양의 구리로 로딩하면(즉, 구리 대 알루미늄 원자비가 > 0.25) 450°C 이상의 온도에서 상당한 NH₃ 산화가 일어나서 N₂에 대한 선택성을 저하시킬 수 있다. 이런 단점은 촉매가 650°C 이상의 온도에 노출되는 필터 재생 조건에서 특히 심하다.

[0017] 이동 용도를 위한 SCR 촉매를 설계하는데 있어서 다른 중요한 고려사항은 촉매의 성능 견지성이다. 예를 들어, 새 촉매는 노화된 후에도 동일한 촉매와 유사한 수준의 NOx 전환을 이끌어내는 것이 바람직하다.

[0018] 따라서, 기존의 SCR 물질에 비해서 개선된 성능을 제공하는 SCR 촉매에 대한 필요성이 여전히 있다.

발명의 내용

[0019] 출원인은 카바자이트(CHА) 결정 구조를 갖는 특정 제올라이트가 구리와 같은 촉진제 금속으로 비교적 소량으로 로딩될 수 있으며, 이로써 NO에 대한 우수한 선택성을 계속 보유하면서 고온에서 우수한 전환을 제공할 수 있다는 것을 발견했다. 더 구체적으로, 본 발명은 CHA 틀구조 및 비교적 낮은 SAR을 갖는 특정한 큰 결정 제올라이트가 촉매 활성인 금속으로 비교적 적은 양으로 로딩될 수 있고, 고온(예를 들어, > 약 450°C 이상)에서 N₂에 대한 선택성을 개선함과 동시에 광범한 온도 범위에 걸쳐 우수한 NOx 전환을 여전히 제공할 수 있다는 예상외의 발견을 활용하고/하거나 구현한다. 결정 크기, 구리 교환 수준 및 SAR 중 한 가지 이상 사이에서의 상승작용적 효과는 지금까지 알려지지 않았으며, 예상되지도 않았다.

[0020] 또한, 출원인은 세륨이 높은 농도로 이러한 금속 촉진된 제올라이트에 포함될 수 있으며, 이로써 재료의 열수

안정성, 저온 촉매 성능, 및/또는 촉매의 신선한 상태와 노화된 상태 사이에서 촉매 성능 견지성을 개선할 수 있다는 것을 발견했다. 예를 들어, 본 발명의 특정한 구체예는 충분히 조제된 구리-촉진된 저 SAR CHA 제올라이트에 Ce를 높은 농도로 첨가하는 것이 Ce가 없는 유사한 금속-촉진된 저 SAR 알루미노실리케이트와 비교하여 촉매의 열수 내구성을 개선한다는 예상외의 발견을 활용한다. 또한, 놀라운 사실은 이런 개선된 성능이 높은 SAR이나 높은 촉진제 금속 농도를 갖는 유사한 금속 촉진된 제올라이트에 Ce가 첨가되었을 때는 관찰되지 않는다는 점이다.

[0021] 따라서, 본 발명의 한 양태는 (a) 규소 및 알루미늄을 함유하는 CHA 틀구조 및 약 10 내지 약 25의 실리카-대-알루미나 몰비(SAR)와 바람직하게 적어도 약 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 의 평균 결정 크기를 갖는 제올라이트 물질; 및 (b) 자유 금속 및/또는 교환된 금속으로서 상기 제올라이트 물질에 배치된 가외의 틀구조 촉진제 금속(M)을 포함하는 촉매 조성물로서, 상기 가외의 틀구조 촉진제 금속은 구리, 철 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되고, 틀구조 알루미늄을 기준으로 약 0.10 내지 약 0.24의 촉진제 금속-대-알루미늄 원자비(M:A1)로 존재하는 촉매 조성물을 제공한다. 특정 구체예에서, 이러한 촉매는 제올라이트의 총 중량을 기준으로 적어도 약 1중량%의 Ce를 더 포함한다.

[0022] 본 발명의 다른 양태에서, (a) 규소 및 알루미늄을 함유하는 CHA 틀구조 및, 약 10 내지 약 25의 실리카-대-알루미나 몰비(SAR)와 바람직하게 적어도 약 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 의 평균 결정 크기를 갖는 금속 촉진된 제올라이트 물질; 및 (b) 하나 이상의 안정제 및/또는 바인더를 포함하는 촉매 활성 워시코트로서, 상기 제올라이트는 구리, 철 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 가외의 틀구조 촉진제 금속(M)으로 촉진되고, 상기 가외의 틀구조 촉진제 금속은 틀구조 알루미늄을 기준으로 약 0.10 내지 약 0.24의 촉진제 금속-대-알루미늄 원자비(M:A1)로 존재하며, 상기 금속 촉진된 제올라이트와 하나 이상의 안정제 및/또는 바인더는 슬러리에 함께 존재하는 촉매 활성 워시코트를 제공한다.

[0023] 본 발명의 또 다른 양태에서, (a) 린번 연소 과정에서 유래된 NOx를 함유하는 배기 가스를 (i) 규소 및 알루미늄을 함유하는 CHA 틀구조 및 약 10 내지 약 25의 실리카-대-알루미나 몰비(SAR)와 바람직하게 적어도 약 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 의 평균 결정 크기를 갖는 제올라이트 물질; 및 (ii) 자유 금속 및/또는 교환된 금속으로서 상기 제올라이트 물질에 배치된 가외의 틀구조 촉진제 금속(M)을 포함하는 촉매 조성물과 접촉시키는 단계; 및 (b) 상기 NOx의 일부를 N₂ 및 H₂O로 전환시키는 단계를 포함하는 배기 가스 중의 NOx를 감소시키는 방법이 제공되며, 여기서 상기 가외의 틀구조 촉진제 금속은 구리, 철 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되고, 틀구조 알루미늄을 기준으로 약 0.10 내지 약 0.24의 촉진제 금속-대-알루미늄 원자비(M:A1)로 존재한다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 (1) 본 발명의 일 구체예에 따른 구리 로딩이 낮은 Cu-SSZ-13 촉매; 및 (2) 구리 로딩이 높은 비교 물질의 NOx 전환 용량에 관한 데이터를 나타내는 그래프이다.

도 2는 Ce를 함유하는 본 발명의 다양한 촉매들 및 다른 촉매 물질의 비교예들의 NOx 전환에 대한 데이터를 나타내는 막대 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 바람직한 구체예에서, 본 발명은 환경에서 공기의 질을 개선하기 위한, 특히 디젤 및 다른 린번 엔진에 의해 생성된 배기 가스 배출물을 개선하기 위한 촉매에 관한 것이다. 배기 가스 배출물은, 적어도 부분적으로, 광범한 작동 온도 범위에 걸쳐 린번 배기 가스에서 NOx 및/또는 NH₃ 슬립 농도를 감소시킴으로써 개선된다. 유용한 촉매는 산화 환경에서 NOx를 선택적으로 환원시키고/시키거나 암모니아를 산화시키는 것들이다(즉, SCR 촉매 및/또는 AMOX 촉매).

[0026] 바람직한 구체예에 따라서, CHA 틀구조 및 약 10 내지 약 25의 실리카-대 알루미나 몰비(SAR)를 가지며, 바람직하게 약 0.5 내지 약 5 마이크론의 평균 결정 크기를 갖고; 약 0.10 내지 약 0.24의 금속 대 알루미늄 비(M:A1)로 제올라이트 물질에 존재하는 적어도 하나의 비-알루미늄 촉진제 금속(M)을 함유하는 제올라이트 물질을 포함하는 촉매 조성물이 제공된다.

[0027] 본 발명의 제올라이트는 결정질 또는 유사-결정질 구조를 갖는 알루미노실리케이트이며, 알루미늄 이외의 다른 틀구조 금속을 포함할 수 있지만(즉, 금속-치환됨), 실리코-알루미노포스페이트(SAPO)는 포함하지 않는다. 제올라이트와 관련하여 본원에서 사용된 용어 "금속-치환된"은 하나 이상의 알루미늄 또는 규소 틀구조 원자가 치

환하는 금속에 의해 대체된 틀구조를 의미한다. 반면에, 용어 "금속 교환된"은 가외의 틀구조 금속 이온을 갖는 제올라이트를 의미한다. 치환하는 금속으로서 적합한 금속의 예들은 구리 및 철을 포함한다.

[0028] 적합한 제올라이트는 CHA 결정 구조를 가진다. 천연 발생(즉, 광물) 카바자이트와 같은 제올라이트 타입 물질들과 동일한 틀구조 타입 코드 내의 동형들 간의 구별은 단지 임의적인 것일 뿐이지만, 물질들 간의 특성의 차이를 반영하고, 이것은 차례로 본 발명의 방법에서 활성의 차이를 가져올 수 있다. 본 출원에서 사용되는 제올라이트는 천연 및 합성 제올라이트를 포함하며, 합성 제올라이트가 더 규칙한 SAR, 미결정 크기 및 미결정 형태를 갖고, 덜 농축된 불순물(예를 들어, 알칼리 토금속)을 더 적게 가지므로 합성 제올라이트가 바람직하다. 제한되는 것은 아니지만, 본 발명에서 유용한 CHA 구조를 갖는 구체적인 제올라이트는 SSZ-13, LZ-218, Linde D, Linde R, Phi 및 ZK-14를 포함하며, SSZ-13가 바람직하다.

[0029] CHA 결정 구조를 갖는 바람직한 제올라이트는 틀구조에 감지가능한 양의 인을 갖지 않는다. 즉, 본 발명의 제올라이트 CHA 틀구조는 규칙적인 반복 단위로서 인을 갖지 않고/않거나, 특히 광범한 온도 범위에 걸쳐 NO_x를 선택적으로 환원시키는 재료의 용량과 관련하여 해당 물질의 기본적인 물리 및/또는 화학적 특성에 영향을 미치는 양의 인을 갖지 않는다. 따라서, 비-인 CHA 결정 구조는 최소한의 양의 인을 갖는 결정 구조를 포함할 수 있다.

[0030] 본 발명에서 용도를 갖는 제올라이트는 열수 안정성을 개선하기 위해 처리된 것들을 포함할 수 있다. 열수 안정성을 개선하는 종래의 방법은 (i) 증기 처리 및 산 또는 칙화제, 예를 들어 EDTA(에틸렌디아민테트라아세트산)을 사용한 산 추출; 산 및/또는 칙화제로 처리; SiCl₄의 가스상 스트립으로 처리(제올라이트 틀구조 내의 Al을 Si로 치환)에 의한 알루미늄 제거; 및 (ii) 란탄(La)과 같은 다가 양이온을 사용한 양이온 교환을 포함한다. 인 함유 화합물의 사용과 같은 다른 방법들은 비교적 낮은 SAR과 비교적 큰 평균 결정 크기를 갖는 CHA 제올라이트 상에 낮은 구리 로딩을 조합하는 것의 상승작용적 효과로 인해 필요하지 않다.

[0031] 바람직한 구체예에서, 촉매 조성물은 약 0.5 μm 이상, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 15 μm, 예를 들어 약 0.5 내지 약 5 μm, 약 0.7 내지 약 5 μm, 약 1 내지 약 5 μm, 약 1.5 내지 약 5.0 μm, 약 1.5 내지 약 4.0 μm, 약 2 내지 약 5 μm, 또는 약 1 내지 약 10 μm의 평균 결정 크기를 갖는 분자 시브 결정을 포함한다. 촉매 조성물 중의 결정은 개별 결정, 결정들의 덩어리, 또는 양자의 조합일 수 있으며, 단 결정들의 덩어리는 바람직하게 약 15 μm 미만, 더 바람직하게 약 10 μm 미만, 더욱 바람직하게 약 5 μm 미만의 평균 입도를 가진다. 결정 덩어리의 평균 입도의 하한은 조성물의 평균 개별 결정 크기이다.

[0032] 결정 크기(본원에서는 결정 직경이라고도 한다)는 결정의 면의 한 가장자리의 길이이다. 예를 들어, 카바자이트 결정의 형태는 결정면의 각 가장자리가 대략 동일한 길이인 능면체(대략 입방체) 면들에 의해 특정된다. 결정 크기의 직접 측정은 SEM 및 TEM과 같은 현미경 방법을 사용하여 수행될 수 있다. 예를 들어, SEM에 의한 측정은 고 배율(전형적으로 1000x 내지 10,000x)에서 물질의 형태를 검사하는 것을 수반한다. SEM 방법은 적합한 판 위에 제올라이트 분말을 일부 분산시켜서 1000x 내지 10,000x 배율에서 시야 전체에 개별 입자들이 적당히 고르게 분산되게 함으로써 수행될 수 있다. 이 모집단으로부터 무작위 개별 결정(예를 들어, 50-200)의 통계적으로 유의한 샘플이 검사되고, 직선 가장자리의 수평선에 평행한 개별 결정의 최장 치수가 측정되어 기록된다(분명히 큰 다결정 응집체들인 입자들은 측정에서 제외되어야 한다). 이들 측정에 기초하여 샘플 결정 크기의 산술 평균이 계산된다.

[0033] 결정 덩어리의 입도 역시 유사한 방식으로 결정될 수 있는데, 단 개별 결정의 면의 가장자리를 측정하는 대신에 덩어리의 최장측의 길이가 측정된다. 레이저 회절 및 산란과 같은 평균 입도를 결정하는 다른 기술들도 또한 사용될 수 있다.

[0034] 결정 크기 또는 입도와 관련하여 본원에서 사용된 용어 "평균"은 모집단 중 통계적으로 유의한 샘플의 산술 평균을 표시하는 것이다. 예를 들어, 약 0.5 내지 약 5.0 μm의 평균 결정 크기를 갖는 분자 시브 결정을 포함하는 촉매는 분자 시브 결정의 모집단을 갖는 촉매이며, 여기서 상기 모집단(예를 들어, 50개 결정)의 통계적으로 유의한 샘플은 약 0.5 내지 약 5.0 μm의 범위 내의 산술 평균을 이끌어낼 것이다.

[0035] 평균 결정 크기에 더하여, 촉매 조성물은 바람직하게 대부분의 결정 크기가 약 0.5 μm 이상, 바람직하게 약 0.5 내지 약 15 μm, 예를 들어 약 0.5 내지 약 5 μm, 약 0.7 내지 약 5 μm, 약 1 내지 약 5 μm, 약 1.5 내지 약 5.0 μm, 약 1.5 내지 약 4.0 μm, 약 2 내지 약 5 μm, 또는 약 1 내지 약 10 μm이다. 바람직하게, 결정 크기의 샘플의 제1 및 제3 사분위수는 약 0.5 μm 이상, 바람직하게 약 0.5 내지 약 15 μm, 예를 들어 약 0.5 내지 약 5

μm , 약 0.7 내지 약 $5\mu\text{m}$, 약 1 내지 약 $5\mu\text{m}$, 약 1.5 내지 약 $5.0\mu\text{m}$, 약 1.5 내지 약 $4.0\mu\text{m}$, 약 2 내지 약 $5\mu\text{m}$, 또는 약 1 내지 약 $10\mu\text{m}$ 이다. 본원에서 사용된 용어 "제1 사분위수"는 이것 아래로 요소들의 1/4이 위치되는 값을 의미한다. 예를 들어, 40개 결정 크기의 샘플의 제1 사분위수는 40개 결정 크기가 최소에서 최대의 순서로 배열되었을 때 10번째 결정의 크기이다. 유사하게, 용어 "제3 사분위수"는 이것 아래로 요소들의 3/4이 위치되는 값을 의미한다.

[0036] 바람직한 CHA 제올라이트는 약 10 내지 약 25, 더 바람직하게 약 14 내지 약 18, 더욱 바람직하게 약 15 내지 약 17의 실리카 대 알루미나 몰비를 가진다. 제올라이트의 실리카 대 알루미나 비는 종래의 분석에 의해 결정될 수 있다. 이 비는 제올라이트 결정의 견고한 원자 틀구조 내의 비를 가능한 근접하게 표시한 것이며, 채널 내에서 바인더 내의, 또는 양이온 또는 다른 형태로 있는 실리콘 또는 알루미늄은 배제한 것이다. 바인더 물질과 조합된 후에 제올라이트의 실리카 대 알루미나 비를 직접 측정하는 것이 극히 어려울 수 있다는 것이 인정될 것이다. 따라서, 실리카 대 알루미나 비는 모 제올라이트, 즉 촉매를 제조하는데 사용된 제올라이트의 실리카 대 알루미나 비의 항목으로 상기 표현되었으며, 이것은 이 제올라이트와 나머지 촉매 성분들을 조합하기 전에 측정된 것이다.

[0037] 낮은 SAR과 큰 평균 결정 크기를 갖는 CHA 제올라이트, 특히 SSZ-13은 상업적으로 이용할 수 있다. 또는 달리, 이들 물질은 본 분야에 공지된 공정에 의해서 합성될 수 있으며, 예를 들어 WO 2010/043981(본원에 참고자료로 포함된다) 및 WO 2010/074040(본원에 참고자료로 포함된다) 또는 12의 SAR을 갖는 구리-로딩된 SSZ-13의 합성을 보여주는 D. W. Fickel, et al., "Copper Coordination in Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-16 Investigated by Variable-Temperature XRD", J Phys. Chem., 114, p.1633-40 (2010)에 설명된 것들이 있다.

[0038] 바람직하게, 촉매 조성물은 해당 물질의 촉매 성능 및/또는 열 안정성을 개선(즉, 촉진)하기 위해 적어도 하나의 가외의 틀구조 금속을 포함한다. 본원에서 사용된 "가외의 틀구조 금속"은 분자 시브 내에 및/또는 분자 시브 표면의 적어도 일부분 상에 체류하는 것으로서, 알루미늄은 포함하지 않고, 분자 시브의 틀구조를 구성하는 원자들은 포함하지 않는다. 가외의 틀구조 금속은 이온 교환, 함침, 동형 치환 등과 같은 어떤 공지된 기술을 통해서 분자 시브에 첨가될 수 있다. 가외의 틀구조 금속은 금속-교환된 분자 시브를 형성하기 위해 촉매 산업에서 사용되는 인정된 촉매 활성 금속 중 어느 것일 수 있다. 한 구체예에서, 적어도 하나의 가외의 틀구조 금속은 분자 시브와 함께 사용되어 촉매의 성능을 높인다. 바람직한 가외의 틀구조 금속은 구리, 니켈, 아연, 철, 주석, 텅스텐, 몰리브덴, 코발트, 비스무스, 티타늄, 지르코늄, 안티몬, 망간, 크롬, 바나듐, 니오븀, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 금, 은, 인듐, 백금, 아리듐, 레늄 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된다. 더 바람직한 가외의 틀구조 금속은 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈 및 구리, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 것들을 포함한다. 바람직하게, 가외의 틀구조 금속 중 적어도 하나는 구리이다. 다른 바람직한 가외의 틀구조 금속은 철, 특히 구리와 조합된 철을 포함한다. 알루미노실리케이트가 CHA 틀구조를 갖는 구체예에서 바람직한 촉진제는 구리이다.

[0039] 특정 구체예에서, 촉진제 금속 로딩은 분자 시브의 총 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 10wt%, 예를 들어 약 0.5wt% 내지 약 5wt%, 약 0.5 내지 약 1wt%, 약 2 내지 약 5wt%이다. 특정 구체예에서, 촉진제 금속(M), 바람직하게 구리는, 특히 알루미노실리케이트 제올라이트가 약 15 내지 약 20의 SAR을 가질 때 약 0.17 내지 약 0.24, 바람직하게 약 0.22 내지 약 0.24의 M:Al 원자비를 이끌어낼 수 있는 양으로 알루미노실리케이트 제올라이트에 존재한다. 본원에서 사용된 M:Al 비는 상응하는 제올라이트에 존재하는 틀구조 Al에 대한 M의 상대적 양에 기초한다. 교환된 구리를 포함한 특정 구체예에서, 구리는 제올라이트 또는 워시코트 로딩 중 약 80 내지 약 $120\text{g}/\text{ft}^3$ 의 양으로 존재하며, 예를 들어 약 86 내지 약 $94\text{g}/\text{ft}^3$, 또는 약 92 내지 약 $94\text{g}/\text{ft}^3$ 을 포함한다.

[0040] 전달 금속의 종류 및 농도는 호스트 분자 시브 및 용도에 따라서 변할 수 있다. 한 예에서, 금속-교환된 분자 시브는 촉매 활성 금속의 가용성 전구체를 함유하는 용액에 분자 시브를 혼합함으로써 생성된다. 용액의 pH는 분자 시브 구조 위에 또는 내에 촉매 활성 양이온의 침전을 유도할 수 있도록 조정될 수 있다. 예를 들어, 바람직한 구체예에서, 이온 교환에 의해서 분자 시브 구조에 촉매 활성 구리 양이온이 포함되는 것을 허용하기에 충분한 시간 동안 카바자이트가 질산구리를 함유하는 용액에 침지된다. 이온 교환되지 않은 이온들은 침전되어 제거된다. 용도에 따라서, 이온 교환되지 않은 이온들의 일부는 자유 구리로서 분자 시브 물질에 남을 수 있다. 다음에, 금속-교환된 분자 시브는 세척, 건조 및 소성될 수 있다. 철 및/또는 구리가 금속 양이온으로 사용되었을 때, 촉매 물질의 금속 함량은 중량 기준으로 바람직하게 제올라이트의 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 10중량%, 더 바람직하게 약 0.5 내지 약 10중량%, 예를 들어 약 1 내지 약 5중량% 또는 약 2 내지 약 3중량%를 포함한다.

[0041] 본 발명의 다른 구체예에서, 촉매 중에 구리와 같은 촉진제 금속의 양은 촉매가 적어도 약 450°C의 온도, 더 바람직하게 적어도 약 550°C의 온도, 더욱 바람직하게 적어도 약 650°C의 온도에서 적어도 약 65%, 바람직하게 적어도 약 75%, 더 바람직하게 적어도 약 85%의 NO_x 전환을 달성할 수 있으면 특별히 제한되지는 않는다. 바람직하게, 각각의 이를 온도 범위에서 전환은 촉매가 250°C의 온도에서 작동할 때 촉매의 전환 용량의 적어도 약 70%, 더 바람직하게 80%, 더욱 바람직하게 90%이다. 바람직하게, 촉매는 이를 온도 범위 중 한 가지 이상에서 적어도 약 85%의 N₂에 대한 선택성 하에 80% 전환을 달성할 수 있다.

[0042] 일반적으로, 분자 시브 내에 또는 위에 촉매 금속 양이온의 이온 교환은 약 7의 pH에서 약 1 내지 24시간의 기간에 걸쳐 실온에서 또는 최대 약 80°C의 온도에서 수행될 수 있다. 결과의 촉매 분자 시브 물질은 바람직하게 약 100 내지 120°C에서 하룻밤 건조되고, 적어도 약 500°C의 온도에서 소성된다.

[0043] 특정 구체예에서, 본 발명의 금속 촉진된 제올라이트 촉매는 또한 비교적 많은 양의 Ce를 함유한다. 특정 구체예에서, 제올라이트, 바람직하게 CHA 알루미노실리케이트는 20 미만, 바람직하게 약 15 내지 약 18의 SAR을 가지며, 금속, 바람직하게 구리로, 바람직하게 약 0.17 내지 약 0.24의 구리:알루미늄 원자비로 촉진되고, 또한 제올라이트의 총 중량을 기준으로 약 1중량% 이상, 바람직하게 약 1.35중량% 이상, 더 바람직하게 1.35 내지 13.5중량%의 농도로 Ce를 함유한다. 이러한 Ce-함유 촉매는 더 높은 SAR을 갖는 다른 CHA 제올라이트, 특히 촉진제 금속의 로딩이 더 높은 것들과 같은 구조적으로 유사한 촉매와 비교하여 더 내구성이다.

[0044] 바람직하게, 촉매 물질 중 세륨 농도는 제올라이트의 총 중량을 기준으로 적어도 약 1중량%의 농도로 존재한다. 바람직한 농도의 예들은 제올라이트의 총 중량을 기준으로 적어도 약 2.5중량%, 적어도 약 5중량%, 적어도 약 8중량%, 적어도 약 10중량%, 약 1.35 내지 약 13.5중량%, 약 2.7 내지 약 13.5중량%, 약 2.7 내지 약 8.1중량%, 약 2 내지 약 4중량%, 약 2 내지 약 9.5중량%, 및 약 5 내지 약 9.5중량%를 포함한다. 이들 범위 대부분에서 결정 성능의 개선은 촉매 중 Ce의 농도와 직접적으로 관련된다. 이들 범위는 특히 SAR이 약 10 내지 약 25, 약 20 내지 약 25, 약 15 내지 약 20 또는 약 16 내지 약 18인 SSZ-13과 같은 CHA 틀구조를 갖는 구리 촉진된 알루미노실리케이트에서 바람직하며, 더 바람직하게 이러한 구체예에서 구리는 약 0.17 내지 약 0.24의 구리-대-알루미늄 비로 존재한다.

[0045] 특정 구체예에서, 촉매 물질 중 세륨 농도는 약 50 내지 약 550g/ft³이다. Ce의 다른 범위는 100g/ft³ 이상, 200g/ft³ 이상, 300g/ft³ 이상, 400g/ft³ 이상, 500g/ft³ 이상, 약 75 내지 약 350g/ft³, 약 100 내지 약 300g/ft³, 및 약 100 내지 약 250g/ft³를 포함한다.

[0046] 특정 구체예에서, Ce의 농도는 금속-촉진된 제올라이트에서 교환을 위해 이용할 수 있는 이론적인 최대량을 초과한다.

[0047] 따라서, 일부 구체예에서, Ce는 Ce 이온, 모노머 세리아, 올리고머 세리아, 및 이들의 조합과 같은 한 가지 이상의 형태로 존재하며, 단 상기 올리고머 세리아는 5 μm 미만, 예를 들어 1 μm, 약 10nm 내지 약 1 μm, 약 100nm 내지 약 1 μm, 약 500nm 내지 약 1 μm, 약 10 내지 약 500nm, 약 100 내지 약 500nm, 및 약 10 내지 약 100nm의 평균 결정 크기를 가진다. 본원에서 사용된 용어 "모노머 세리아"는 제올라이트 상에 및/또는 내에 자유롭게 존재하거나, 또는 제올라이트에 약하게 결합된 개별 분자 또는 부분으로서의 CeO₂를 의미한다. 본원에서 사용된 용어 "올리고머 세리아"는 제올라이트 상에 및/또는 내에 자유롭게 존재하거나, 또는 제올라이트와 약하게 결합된 나노결정질 CeO₂를 의미한다.

[0048] 촉매가 워시코트 조성물의 일부인 구체예에서, 워시코트는 Ce 또는 세리아를 함유하는 바인더를 더 포함할 수 있다. 이러한 구체예에서, 바인더 중의 Ce 함유 입자는 촉매 중의 Ce 함유 입자보다 상당히 더 크다.

[0049] 세륨은 바람직하게 촉진 금속을 함유하는 제올라이트에 포함된다. 예를 들어, 바람직한 구체예에서, CHA 틀구조를 갖는 알루미노실리케이트는 Ce에 의해 함침되기 전에 구리 교환 과정을 겪는다. 예시적인 Ce 함침 공정은 종래의 최신 습식 기술을 통해 구리 촉진된 제올라이트에 Ce 질산염을 첨가하는 것을 수반한다.

[0050] 본 발명에서 사용되는 제올라이트 촉매는 워시코트의 형태일 수 있으며, 바람직하게 금속 또는 세라믹 관류 모노리스 기판 또는 여과 기판, 예를 들어 월-플로 필터 또는 소결 금속 또는 부분 필터를 포함하는 등의 기판을 코팅하는데 적합한 워시코트일 수 있다. 따라서, 본 발명의 다른 양태는 본원에 설명된 촉매 성분을 포함하는 워시코트이다. 촉매 성분에 더하여, 워시코트 조성물은 알루미나, 실리카, (비 제올라이트) 실리카-알루미나,

자연 발생 클레이, TiO_2 , ZrO_2 및 SnO_2 로 구성되는 군으로부터 선택된 바인더를 더 포함할 수 있다.

[0051] 한 구체예에서, 제올라이트 촉매가 침착된 기판이 제공된다.

[0052] 이동 용도에서 사용되는 바람직한 기판은 복수의 인접한 평행 채널을 포함하는 소위 말하는 허니컴 기하구조를 가진 모노리스로서, 각 채널은 전형적으로 정사각형 단면 영역을 가진다. 허니컴 모양은 최소한의 전체 크기와 압력 강하에서 큰 촉매 표면을 제공한다. 제올라이트 촉매는 플로-스로 모노리스(예를 들어, 다수의 작은 평행 채널이 전체 부분을 축 관통하여 이어진 허니컴 모노리스 촉매 지지 구조) 기판 또는 월-플로 필터 등과 같은 필터 모노리스 기판 위에 침착된다. 다른 구체예에서, 제올라이트 촉매는 암출형 촉매로 형성된다. 바람직하게, 제올라이트 촉매는 기판을 통해 흐르는 배기 가스 스트림에 함유된 NO_x 를 환원시키기에 충분한 양으로 기판 위에 코팅된다. 특정 구체예에서, 기판의 적어도 일부는 또한 배기 가스 스트림 중의 암모니아를 산화시키기 위한 백금(Pt)과 같은 백금족 금속을 함유할 수 있다.

[0053] 바람직하게, 분자 시브 촉매는 기판을 통해 흐르는 배기 가스 스트림에 함유된 NO_x 를 환원시키기에 충분한 양으로 기판 내에 또는 위에 매립된다. 특정 구체예에서, 기판의 적어도 일부는 또한 백금족 금속(예를 들어, 백금)과 같은 산화 촉매를 함유하여 배기 가스 스트림 중의 암모니아를 산화시키거나 또는 CO 의 CO_2 로의 전환과 같은 다른 기능을 수행할 수 있다.

[0054] 본원에 설명된 촉매 제올라이트는 산소와 암모니아의 경쟁 반응에 대하여 원소 질소(N_2)와 물(H_2O)을 선택적으로 형성하기 위한 환원제, 바람직하게는 암모니아와 질소 산화물의 반응을 촉진할 수 있다. 한 구체예에서, 촉매는 암모니아(즉, 및 SCR 촉매)에 의한 질소 산화물의 환원이 유리하도록 조제될 수 있다. 다른 구체예에서, 촉매는 산소(즉, 암모니아 산화(AMOX) 촉매)에 의한 암모니아의 산화가 유리하도록 조제될 수 있다. 또 다른 구체예에서, SCR 촉매 및 AMOX 촉매는 연달아 사용되며, 여기서 양 촉매는 본원에 설명된 금속 함유 제올라이트를 포함하고, SCR 촉매가 AMOX 촉매의 상류에 위치한다. 특정 구체예에서, AMOX 촉매는 산화성 하층 위의 상층으로 배치되며, 여기서 하층은 백금족 금속(PGM) 촉매 또는 비-PGM 촉매를 포함한다. 바람직하게, AMOX 촉매는, 제한되는 것은 아니지만 알루미나를 포함하는 고 표면적 지지체 상에 배치된다. 특정 구체예에서, AMOX 촉매는 기판, 바람직하게는 플로-스로 금속 또는 코디어라이트 허니컴과 같은 최소 배압하에 큰 접촉면을 제공하도록 설계된 기판에 적용된다. 예를 들어, 바람직한 기판은 낮은 배압을 확보하기 위해 평방 인치 당 셀(CPSI)로서 약 25 내지 약 300 셀을 가진다. 낮은 배압을 달성하는 것은 저압 EGR 성능에 대한 AMOX 촉매의 효과를 최소화하기 위해서 특히 중요하다. AMOX 촉매는, 바람직하게 약 0.3 내지 $2.3g/in^3$ 의 로딩을 달성할 수 있는 워시코트로서 기판에 적용될 수 있다. 추가의 NO_x 전환을 제공하기 위해 기판의 정면부는 SCR 코팅으로만 코팅될 수 있고, 후면부가 SCR과 알루미나 지지체 상에 Pt 또는 Pt/Pd를 더 포함할 수 있는 NH_3 산화 촉매로 코팅된다.

[0055] 본 발명의 다른 양태에 따라서, 가스 중의 NO_x 화합물의 환원 또는 NH_3 의 산화를 위한 방법이 제공되며, 상기 방법은 가스 중의 NO_x 화합물의 수준을 감소시킬 수 있는 충분한 시간 동안 NO_x 화합물이 촉매 환원되도록 상기 가스를 본원에 설명된 촉매 조성물과 접촉시키는 단계를 포함한다. 한 구체예에서, 질소 산화물은 적어도 100 $^{\circ}C$ 의 온도에서 환원제로 환원된다. 다른 구체예에서, 질소 산화물은 약 150 $^{\circ}C$ 내지 750 $^{\circ}C$ 의 온도에서 환원제로 환원된다. 특정 구체예에서, 온도 범위는 175 내지 550 $^{\circ}C$ 이다. 다른 구체예에서, 온도 범위는 175 내지 400 $^{\circ}C$ 이다. 또 다른 구체예에서, 온도 범위는 450 내지 900 $^{\circ}C$, 바람직하게 500 내지 750 $^{\circ}C$, 500 내지 650 $^{\circ}C$, 450 내지 550 $^{\circ}C$ 또는 650 내지 850 $^{\circ}C$ 이다. 450 $^{\circ}C$ 를 넘는 온도를 이용한 구체예들은 능동적으로, 예를 들어 필터 상류에서 배기 시스템에 탄화수소를 주입함으로써 재생되는 (선택적으로 촉매화된) 디젤 미립자 필터를 포함하는 배기 시스템이 장착된 중형차 및 경차 디젤 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하는데 특히 유용하며, 여기서 본 발명에서 사용되는 제올라이트 촉매는 필터의 하류에 위치된다. 다른 구체예에서, 제올라이트 SCR 촉매는 필터 기판 상에 통합된다. 본 발명의 방법은 다음 단계들 중 하나 이상을 포함할 수 있다: (a) 촉매 필터의 입구와 접촉한 상태의 그을음을 축적하고/하거나 연소시키는 단계; (b) 바람직하게는 NO_x 의 처리를 수반하는 촉매 단계를 개재하지 않은 상태에서 촉매 필터와 환원제를 접촉시키기 전에 배기 가스 스트림에 질소성 환원제를 도입하는 단계; NO_x 흡착제 촉매 위에서 NH_3 를 생성하고, 바람직하게는 하류 SCR 반응에서의 환원제로서 이러한 NH_3 를 사용하는 단계; (d) 배기 가스 스트림을 DOC와 접촉시켜 탄화수소 기반 가용성 유기 분획(SOF) 및/또는 일산화탄소를 CO_2 로 산화시키고, 및/또는 NO 를 NO_2 로 산화시킨 다음, 이들을 사용해서 미립자 필터의 미립자 물질을 산화시키고, 및/또는 배기 가스 중의 미립자 물질(PM)을 환원시키는 단계; (e) 환원제의 존재하에 배기 가스를 하나 이상의 플로-스로 SCR 촉매 장치(들)과 접촉시켜 배기 가스 중의 NO_x 농도를 감소시키는 단계; 및 (f) 배기 가스를 대기에 배출하거나 또는 배기 가스가 엔진으로 진입/재진입하기 전 배기 가스를 재순환 루프를 통과시키

기 전에 상기 배기 가스를, 바람직하게는 SCR 촉매의 하류에 위치하는 AMOX 촉매와 접촉시켜 암모니아의 전부는 아닌 대부분을 산화시키는 단계.

[0056] SCR 공정을 위한 환원제(환원 제제라고도 한다)는 광범하게 배기 가스 중의 NOx의 환원을 촉진하는 어떤 화합물을 의미한다.

[0057] 본 발명에서 유용한 환원제의 예들은 암모니아, 히드라진 또는 어떤 적합한 암모니아 전구체, 예를 들어 요소 $((\text{NH}_2)_2\text{CO})$, 탄산암모늄, 암모늄 카바메이트, 탄산수소암모늄 또는 포름산암모늄, 및 탄화수소, 예를 들어 디젤 연료 등을 포함한다. 특히 바람직한 환원제는 질소계이며, 암모니아가 특히 바람직하다.

[0058] 다른 구체예에서, 질소계 환원제, 특히 NH3의 전부 또는 적어도 일부는 NOx 흡착제 촉매(NAC), 희박 NOx 트랩 (LNT), 또는 SCR 촉매, 예를 들어 월-플로 필터 상에 배치된 본 발명의 SCR 촉매의 상류에 배치된 NO 저장/환원 촉매(NSRC)에 의해서 공급될 수 있다. 본 발명에서 유용한 NAC 성분은 염기성 물질(예를 들어, 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 토금속의 산화물, 및 이들의 조합을 포함하는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 희토류 금속)과 귀금속(예를 들어, 백금)의 촉매 조합, 및 선택적으로 환원 촉매 성분, 예를 들어 로듐을 포함한다.

[0059] NAC에서 유용한 염기성 물질의 구체적인 종류는 산화세슘, 산화칼륨, 산화마그네슘, 산화나트륨, 산화칼슘, 산화스트론튬, 산화바륨, 및 이들의 조합을 포함한다. 귀금속은 바람직하게 약 10 내지 약 $200\text{g}/\text{ft}^3$, 예를 들어 20 내지 $60\text{g}/\text{ft}^3$ 으로 존재한다. 또는 달리, 촉매의 귀금속은 약 40 내지 약 $100\text{g}/\text{ft}^3$ 일 수 있는 평균 농도에 의해 특정된다.

[0060] 특정 조건에서, 주기적으로 부화되는 재생 사건 동안 NH₃는 NOx 흡착제 촉매 위에서 생성될 수 있다. NOx 흡착제 촉매의 하류에 위치된 SCR 촉매는 전체 시스템의 NOx 환원 효율을 개선할 수 있다. 조합된 시스템에서, SCR 촉매는 부화 재생 사건 동안 NAC 촉매로부터 방출된 NH₃를 저장할 수 있고, 저장된 NH₃를 이용해서 정상 희박 작동 조건 동안 NAC 촉매를 통해 빠져나온 NOx의 일부 또는 전부를 선택적으로 환원시킨다.

[0061] 상기 방법은 연소 과정으로부터, 예를 들어 내연 엔진(이동물이든 정지물이든), 가스 터빈 및 석탄 또는 오일 점화 과정 플랜트로부터 유래된 가스를 대상으로 수행될 수 있다. 상기 방법은 또한 정제와 같은 산업 공정에서 나오는, 정유공장의 히터와 보일러, 노, 화학가공산업, 코크 오븐, 도시폐수시설 및 소각로로부터 나오는 가스를 처리하는데 사용될 수 있다. 특정 구체예에서, 상기 방법은 차량의 디젤 엔진, 린번 가솔린 엔진 또는 액화석유가스나 천연가스에 의해 구동되는 엔진과 같은 린번 내연 엔진에서 나오는 배기 가스를 처리하기 위해 사용된다.

[0062] 추가의 양태에 따라서, 본 발명은 차량의 린번 내연 엔진을 위한 배기 시스템을 제공하며, 상기 시스템은 유동하는 배기 가스를 운반하기 위한 도관, 질소성 환원제 공급원, 본원에 설명된 제올라이트 촉매를 포함한다. 상기 시스템은 제올라이트 촉매가 원하는 효율로 또는 그 이상으로, 예를 들어 100°C 이상, 150°C 이상, 또는 175°C 이상에서 NOx 환원을 촉매화할 수 있다고 결정되었을 때만 유동하는 배기 가스에 질소성 환원제를 계량하여 넣기 위한 컨트롤러를 포함한다. 제어 수단에 의한 결정은 배기 가스 온도, 촉매층 온도, 가속기 위치, 시스템 내에서 배기 가스의 질량 유동, 매니폴드 진공, 점화 타이밍, 엔진 속도, 배기 가스의 람다값, 엔진에 분사된 연료량, 배기 가스 재순환(EGR) 밸브의 위치 및 그에 따른 EGR의 양 및 부스트 압력으로 구성되는 군으로부터 선택된 엔진의 상태를 표시하는 하나 이상의 적합한 센서 입력에 의해 보조될 수 있다.

[0063] 특정 구체예에서, 계량은 직접적으로(적합한 NOx 센서를 사용하여) 또는 간접적으로 결정된, 예를 들어 엔진 상태를 표시하는 상기 언급된 입력들 중 어떤 하나 이상을 배기 가스의 예측된 NOx 함량과 상호관련시킨 사전-상관된 루업 테이블 또는 맵(제어 수단에 저장된)을 사용해서 결정된 배기 가스 중의 질소 산화물의 양에 반응하여 제어된다. 질소성 환원제의 계량은 이론적 암모니아의 60% 내지 200%가 1:1 NH₃/NO 및 4:3 NH₃/NO₂로 계산된 SCR 촉매로 진입하는 배기 가스에 존재하도록 구성될 수 있다. 제어 수단은 전자 제어 유닛(ECU)과 같은 미리 프로그램된 프로세서를 포함할 수 있다.

[0064] 추가의 구체예에서, 배기 가스 중의 일산화질소를 이산화질소로 산화시키기 위한 산화 촉매는 배기 가스에 질소성 환원제를 계량하여 넣는 지점 상류에 위치될 수 있다. 한 구체예에서, 산화 촉매는, 예를 들어 250°C 내지 450°C의 산화 촉매 입구의 배기 가스 온도에서, SCR 제올라이트 촉매로 들어가는 가스 스트림이 부피 기준으로 약 4:1 내지 약 1:3의 NO 대 NO₂의 비를 갖도록 개조된다. 산화 촉매는 플로-스로 모노리스 기판 위에 코팅된, 백금, 팔라듐 또는 로듐과 같은 적어도 하나의 백금족 금속(또는 이들의 어떤 조합)을 포함할 수 있다. 한 구

체예에서, 적어도 하나의 백금족 금속은 백금, 팔라듐 또는 백금과 팔라듐 양자의 조합이다. 백금족 금속은 고표면적 워시코트, 예를 들어 알루미나, 제올라이트, 예를 들어 알루미노실리케이트 제올라이트, 실리카, 비-제올라이트 실리카 알루미나, 세리아, 지르코니아, 티타니아 또는 세리아와 지르코니아 양자를 함유하는 혼성 또는 복합 산화물 상에 지지될 수 있다.

[0065] 추가의 구체예에서, 적합한 필터 기판은 산화 촉매와 SCR 촉매 사이에 위치된다. 필터 기판은 상기 언급된 것들 중 어느 것으로부터 선택될 수 있으며, 예를 들어 월플로 필터일 수 있다. 필터가, 예를 들어 상기 논의된 종류의 산화 촉매로 촉매화된 경우, 바람직하게 질소성 환원제의 계량 지점은 필터와 제올라이트 촉매 사이에 위치된다. 또는 달리, 필터가 촉매화되지 않는다면, 질소성 환원제를 계량하는 수단이 산화 촉매와 필터 사이에 위치될 수 있다.

[0066] 추가의 구체예에서, 본 발명에서 사용되는 제올라이트 촉매는 산화 촉매 하류에 위치된 필터 위에 코팅된다. 필터가 본 발명에서 사용되는 제올라이트 촉매를 포함하는 경우, 질소성 환원제의 계량 지점은 바람직하게 산화 촉매와 필터 사이에 위치된다.

[0067] 추가의 양태에서, 본 발명에 따른 배기 시스템을 포함하는 차량용 린번 엔진이 제공된다. 차량용 린번 내연 엔진은 디젤 엔진, 린번 가솔린 엔진 또는 액화석유가스 또는 천연가스에 의해 구동되는 엔진일 수 있다.

실시예

실시예 1

[0070] CHA 틀구조(동형 SSZ-13) 및 약 17의 SAR을 갖는 제올라이트 샘플을 제조했다. 상기 샘플을 구리로 로딩해서 약 0.20의 Cu:Al 원자비를 갖는 촉매 물질을 생성했다. 약 72시간 동안 약 550°C에서 노화시킨 후, 촉매를 암모니아와 조합된 시뮬레이트된 디젤 엔진 배기 가스에 노출시켜 1의 암모니아 대 NO_x 비(ANR)와 시간 당 50,000의 공간 속도를 갖는 스트립을 생성했다. 200°C에서 550°C까지의 온도 범위에서 NO_x 전환에 대한 촉매의 용량을 결정했다.

비교예 1

[0072] 비교를 위해 유사한 SSZ-13 제올라이트를 제조했는데, 적은 양의 구리로 로딩하는 대신 비교 물질은 > 0.44의 Cu:Al 원자비가 얹어지도록 충분한 구리로 로딩했다. 상기 비교 물질을 유사한 조건에서 유사한 배기 가스 스트립에 노출시켰다. 200°C에서 550°C까지의 온도 범위에서 NO_x 전환에 대한 비교 물질의 용량을 결정했다. 350°C 이상의 온도에서는 적게 로딩된 촉매가 NO_x 전환에 있어서 상당한 개선을 나타낸다는 것이 판명되었다.

실시예 2

[0074] SAR이 17이고, 2.4중량%의 교환된 구리(제올라이트의 총 중량을 기준으로)를 함유하는 CHA 틀구조(동형 SSZ-13)를 갖는 알루미노실리케이트(제올라이트 A)를 최신 습식 기술을 이용해서 Ce 질산염으로 함침시키고, 이어서 기판에 워시코트해서 75g/ft³의 Ce를 갖는 촉매 샘플을 생성했다(총 제올라이트 중량을 기준으로 1.35중량% Ce). 동일한 기술을 반복해서 96g/ft³의 Ce, 119g/ft³의 Ce, 188g/ft³의 Ce 및 285g/ft³의 Ce를 갖는 촉매 샘플들을 생성했다. 이를 샘플을 각각 5시간 동안 10% H₂O 중에서 800°C에서 열수 노화시켰다. 다음에, 이를 샘플을 분석해서 200°C 및 500°C에서 NH₃ SCR 공정에서 NO_x 전환에 대한 이들의 용량을 결정했으며, 여기서 NH₃ SCR 공정은 20ppm 암모니아 슬립을 허용하도록 조정된다. 이 분석의 결과는 도 2에 제공된다.

비교예 2 및 3

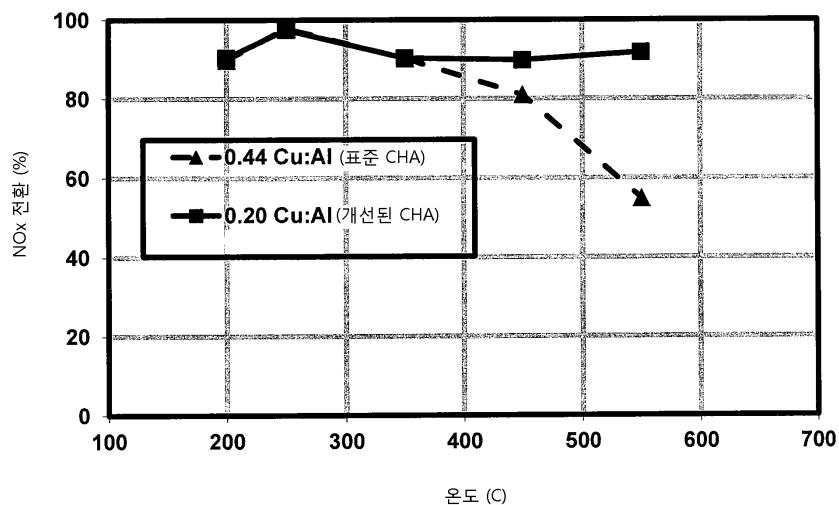
[0076] Ce를 함침시키지 않은 제올라이트 A를 분석해서 200°C 및 500°C에서 NH₃ SCR 공정에서 NO_x 전환에 대한 용량을 결정했으며, 여기서 NH₃ SCR 공정은 20ppm 암모니아 슬립을 허용하도록 조정된다. 이 분석의 결과는 도 1에 제공된다.

[0077] SAR이 25이고, 3.3중량%의 교환된 구리(Ce 함침이 없는)를 함유하는 CHA 틀구조(동형 SSZ-13)를 갖는 알루미노실리케이트를 분석해서 200°C 및 500°C에서 NH₃ SCR 공정에서 NO_x 전환에 대한 용량을 결정했으며, 여기서 NH₃ SCR 공정은 20ppm 암모니아 슬립을 허용하도록 조정된다. 이 분석의 결과는 도 2에 제공된다.

[0078] 이를 시험의 결과는 Ce로 함침된 낮은 SAR, 구리-촉진된 제올라이트가 우수한 열수 내구성을 가진다는 것을 증명한다.

도면

도면1



도면2

20ppm 슬립에서 NOx 전환 %, HTA 800C/5h

