



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년05월12일
 (11) 등록번호 10-1735255
 (24) 등록일자 2017년05월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 29/76 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)
B01J 29/00 (2006.01) *B01J 29/70* (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) *B01J 35/04* (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) *B01J 37/30* (2006.01)
B01J 4/00 (2017.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 29/763 (2013.01)
B01D 53/9418 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7015795(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2009년11월05일
 심사청구일자 2016년07월14일
 (85) 번역문제출일자 2016년06월14일
- (65) 공개번호 10-2016-0075818
- (43) 공개일자 2016년06월29일
- (62) 원출원 특허 10-2011-7012757
 원출원일자(국제) 2009년11월05일
 심사청구일자 2014년11월05일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2009/063331
- (87) 국제공개번호 WO 2010/054034
 국제공개일자 2010년05월14일
- (30) 우선권주장
 61/111,960 2008년11월06일 미국(US)
 12/612,142 2009년11월04일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
 WO2008106518 A2*
 US04544538 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 17 항

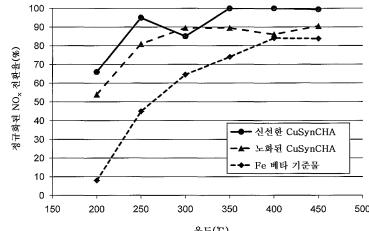
심사관 : 이소영

(54) 발명의 명칭 낮은 알루미나에 대한 실리카 비를 갖는 캐버사이트 촉매

(57) 요약

낮은 알루미나에 대한 실리카 비를 갖는 CHA 결정 구조를 갖는 캐볼라이트 촉매 뿐만 아니라, 이러한 촉매를 포함하는 물품 및 시스템, 이것의 제조 방법 및 용도가 개시된다. 이러한 촉매를 사용하여, 배기 기체 스트림, 특히 가솔린 또는 디젤 엔진으로부터 발생되는 배기 기체 스트림으로부터 NO_x를 환원시킬 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 53/9477 (2013.01)

B01J 29/00 (2013.01)

B01J 29/7015 (2013.01)

B01J 35/04 (2013.01)

B01J 37/0036 (2013.01)

B01J 37/0246 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

B01J 37/30 (2013.01)

Y02T 10/24 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

NO_x를 환원시키도록 작용하는 기재 상에 배치된 CHA 결정 구조를 갖는 제올라이트를 포함하고, 여기서 제올라이트는 10 이상 15 미만의 알루미나에 대한 실리카 몰비를 갖고 0.5 중량% 미만의 알칼리 함량을 갖는 것인 촉매적 물품.

청구항 2

제1항에 있어서, 제올라이트가 비-합성 천연 제올라이트를 포함하는 촉매적 물품.

청구항 3

제1항에 있어서, 제올라이트가 하나 이상의 금속 양이온으로 개질된 촉매적 물품.

청구항 4

제3항에 있어서, 금속 양이온이 구리인 촉매적 물품.

청구항 5

제1항에 있어서, 백금 금속족 성분을 추가로 포함하는 촉매적 물품.

청구항 6

제3항에 있어서, 기재가 그을음 필터인 촉매적 물품.

청구항 7

제6항에 있어서, 그을음 필터가 벽 유동 기재를 포함하는 촉매적 물품.

청구항 8

제3항에 있어서, 기재가 별집형 유동-관통형 기재를 포함하는 촉매적 물품.

청구항 9

제1항에 있어서, 제올라이트와 제2 제올라이트의 혼합물의 형태로서, CHA 결정 구조 및 15 내지 256의 알루미나에 대한 실리카 몰비 및 0.25 내지 0.50의 알루미늄에 대한 구리 원자비를 갖는 제2 제올라이트를 추가로 포함하는 촉매적 물품.

청구항 10

제1항에 있어서, 제올라이트가, 알루미나 공급원과 실리카 공급원과 나트륨, 칼륨 및 테트라메틸암모늄 중 하나 이상의 공급원을 혼합하여 수성 겔을 형성하고, 겔을 가열하여 결정화시켜 제올라이트를 형성함을 포함하는 방법을 사용하여 제조되는 촉매적 물품.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 촉매적 물품을 포함하는 배기 기체 처리 시스템.

청구항 12

제11항에 있어서, 촉매적 물품의 상류에서 촉매적 물품과 유체 소통하는 산화 촉매 및 그을음 필터를 추가로 포함하는 배기 기체 처리 시스템.

청구항 13

기체 스트림을 제3항의 촉매적 물품과 접촉시킴을 포함하는 기체 스트림 내의 NO_x를 환원시키는 방법.

청구항 14

초기 알칼리 함량을 갖는 CHA 결정 구조를 갖는 제올라이트의 알칼리 형태를 용액과 이온 교환하여 알칼리 함량을 감소시키고;

알칼리 함량이 감소된 이온 교환된 제올라이트를 하소시킴으로써 하소된 제올라이트를 제공하고;

이어서 하소된 제올라이트를 용액과 이온 교환하여 알칼리 함량을 추가로 감소시킴으로써, 10 이상 15 미만의 알루미나에 대한 실리카 몰비 및 0.5 중량% 미만의 알칼리 함량을 갖는 제올라이트를 제공함

을 포함하는, 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 촉매적 물품의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 용액이 암모늄염 용액인 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 하소를 350 °C 이상의 온도에서 1 시간 이상 동안 수행하는 방법.

청구항 17

제14항에 있어서, 하소된 제올라이트를 이온 교환한 뒤, 철 또는 구리 용액과 금속 이온 교환을 수행하여 금속 촉진된 제올라이트를 제공함을 추가로 포함하는 방법.

발명의 설명**기술 분야**

[0001]

<관련 출원에 대한 교차 참조>

[0002]

본 발명은 2008년 11월 6일자로 출원된 미국 가출원 제61/111,960호를 우선권 주장하며, 이 가출원은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다.

[0003]

<기술 분야>

[0004]

본 발명의 실시양태는 CHA 결정 구조를 갖는 제올라이트, 그의 제조 방법, 및 이러한 제올라이트를 포함하는 촉매적 물품 및 시스템에 관한 것이다. 더욱 특히는, 본 발명의 실시양태는 CHA 제올라이트 촉매, 이것의 제조 방법, 및 배기 기체 처리 시스템에서의 이것의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0005]

제올라이트는, 제올라이트의 유형 및 제올라이트 격자 내에 포함된 양이온의 유형 및 양에 따라, 전형적으로 직경 약 3 내지 10 옹스트롬의 범위의 균일한 기공 크기를 갖는 알루미노실리케이트 결정질 물질이다. 합성 제올라이트 및 천연 제올라이트와, 산소의 존재 하에서의 암모니아에 의한 산화질소의 선택적 환원을 포함하는 특정 반응을 촉진시키는데 있어서의 이것의 용도는 둘 다 해당 분야에 잘 공지되어 있다.

[0006]

촉매로서의 용도를 갖는 한 특정한 제올라이트는 캐버자이트(CHA)이다. 이것의 제조 방법은 해당 분야에 공지되어 있다. 예를 들어, 존스(Zones)에 허여된 미국특허 제4,544,538호에는 SSZ-13으로서 공지된 고-실리카 형태(약 15 내지 30의 Si/Al 비를 가짐)의 캐버자이트의 합성적 제조가 개시되어 있다. 고온(약 150 °C) 및 자생 압력에서 유기 주형(template) (N,N,N-트리메틸-1-아다만트암모늄) 수열 합성을 사용하여 이것을 제조한다.

발명의 내용**해결하려는 과제**

[0007]

고-실리카 SSZ-13 CHA를 제조하는데 사용되는 유기 주형 수열 합성 공정 외의 공정을 사용하여 CHA 촉매를 수득

및/또는 제조하는 것이 요망된다. 이렇게 해서 CHA 촉매를 보다 적당하고 경제적인 방식으로 수득 및/또는 제조할 수가 있다. 또한, CHA 촉매를 유기 주형 수열 합성을 사용하지 않는 공급원으로부터 수득한다.

과제의 해결 수단

[0008]

<발명의 요약>

[0009]

본 발명의 측면은 CHA 결정 구조(더 인터내셔널 제올라이트 어소시에이션(the International Zeolite Association)에 의해 정의됨)를 갖는 제올라이트, 이러한 제올라이트의 제조 방법, 이러한 제올라이트를 포함하는 촉매적 물품, 및 이러한 촉매적 물품을 포함하는 배기 기체 처리 시스템 및 방법에 관한 것이다. 촉매적 물품은 배기 기체 스트림, 특히 가솔린 또는 디젤 엔진으로부터 발생하는 배기 기체 스트림을 처리하는데 사용되는 배기 기체 처리 시스템의 일부일 수 있다.

[0010]

따라서, 본 발명의 한 측면은 NO_x를 환원시키도록 작용하는 기재 상에 배치된 CHA 결정 구조를 갖는 제올라이트를 포함하고, 여기서 제올라이트는 저-실리카 캐버자이트이고 낮은 알칼리 함량을 갖는 촉매적 물품에 관한 것이다. 제올라이트는 예를 들어 약 15 미만, 더욱 특히는 약 10 미만, 더욱 더 특히는 약 5 미만의 낮은 알루미나에 대한 실리카 비를 갖는다. 예를 들어 벌집형 기재, 발포체형 기재 및 그을음 필터를 포함하는 임의의 기재가 제올라이트의 배치를 위해 사용될 수 있다.

[0011]

일부 실시양태에서, 제올라이트는 보위(Bowie) 캐버자이트와 같은, 비-합성 천연 제올라이트이다. 기타 실시양태에서, 제올라이트는 합성 캐버자이트이다. 제올라이트는 하나 이상의 금속 양이온에 의해 개질될 수 있다. 적합한 금속은 구리, 철 및 코발트를 포함하지만 이것으로만 제한되지는 않는 임의의 산화환원 활성 금속을 포함한다. 제올라이트는, 이온 교환과 같은, 해당 분야에 공지된 임의의 방법에 의해 개질될 수 있다.

[0012]

본 발명의 또 다른 측면은 NO_x를 환원시키도록 작용하는 기재 상에 배치된 CHA 결정 구조를 갖는 제올라이트를 포함하는 촉매적 물품을 포함하고, 여기서 제올라이트는 저-실리카 캐버자이트인 배기 기체 처리 시스템에 관한 것이다. 다양한 실시양태에서, 촉매적 물품은 기타 기체 처리 성분, 예컨대 산화 촉매, SCR 촉매, AMOX 촉매, 그을음 필터 등과 유체 소통한다.

[0013]

본 발명의 또 다른 측면은, 저-실리카 캐버자이트인, NO_x를 환원시키도록 작용하는 기재 상에 배치된 CHA 결정 구조를 갖는 제올라이트를 포함하는 특허청구범위 제1항의 촉매적 물품과 기체 스트림을 접촉시킴을 포함하는, 기체 스트림 내의 NO_x의 환원 방법에 관한 것이다. 일부 실시양태에서는, 기체 스트림을 NH₃의 존재 하에서 배기 물품과 접촉시킴으로써, 선택적 촉매적 환원(SCR) 시스템을 제공한다.

[0014]

본 발명의 또 다른 측면은, 본원에서 기술된 바와 같이 저-실리카 캐버자이트이고 낮은 알칼리 함량을 갖는, CHA 결정 구조를 갖는 제올라이트를 기재에 워시코트로서 도포함을 포함하는 촉매적 물품의 제조 방법에 관한 것이다. 일부 실시양태에서, 워시코트는 결합제를 추가로 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 워시코트는 내화성 금속 산화물 지지체를 추가로 포함한다. 백금족 금속 성분이 추가의 촉매적 기능을 위해 내화성 금속 산화물 지지체 상에 배치될 수 있다.

[0015]

일부 실시양태에서, 알루미나 공급원과 실리카 공급원과 나트륨, 칼륨 및 TMA 중 하나 이상의 공급원을 혼합하여 수성 겔을 형성하고, 겔을 가열하여 결정화시켜 제올라이트를 형성함을 포함하는 공정을 사용하여 촉매적 물품의 제올라이트를 제공한다. 특정한 실시양태에서, 공정을 상압에서 약 100 °C 미만의 온도에서 수행한다. 기타 실시양태에서, 예를 들어 KOH, NaOH 및 테트라메틸암모늄 히드록사이드의 존재 하에서 유기 주형 수열 합성 공정을 사용하여 제올라이트를 제공할 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 촉매적 물품의 제올라이트를, 하기에 추가로 기술되는 바와 같이 15를 초과하는 알루미나에 대한 실리카 몰비를 갖고 CHA 결정 구조를 갖는 제올라이트와 같은 제2 제올라이트와 혼합한다.

[0016]

본 발명의 또 다른 측면은 초기 알칼리 함량을 갖는 CHA 결정 구조를 갖는 제올라이트의 알칼리 형태를 용액과 이온 교환하여 알칼리 함량을 감소시키고; 알칼리 함량이 감소된 이온 교환된 제올라이트를 하소시킴으로써 하소된 제올라이트를 제공하고; 이어서 하소된 제올라이트를 용액과 이온 교환하여 알칼리 함량을 추가로 감소시킴으로써, 약 15 미만의 알루미나에 대한 실리카 몰비 및 약 3 중량% 미만의 알칼리 함량을 갖는 제올라이트를 제공함을 포함하는, 전술된 유형의 촉매의 제조 방법에 관한 것이다. 특정한 실시양태에서, 용액은 암모늄염 용액이고, 하소를 약 350 °C 이상의 온도에서 약 1 시간 이상 동안 수행한다. 하나 이상의 실시양태에서, 방법은 철 또는 구리 용액과 금속 이온 교환을 수행하여 금속-촉진된 제올라이트를 제공함을 추가로 포함할 수

있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 하나 이상의 실시양태에 따르면, 낮은 알칼리 함량을 갖는 저-Si/Al 비 CHA 제올라이트는 우수한 수열 안정성 및 약 50 % 이상을 초과하는 NO_x 전환율을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 Fe-베타(Beta) SCR 촉매적 물품에 비교된, 본 발명에 따라 제조된 신선한 및 노화된 CuSynCHA SCR 촉매적 물품에 대한, NO_x 전환율(%) 대 온도의 정규화된 데이터를 보여주는 그래프이다.

도 2는 신선한 및 노화된 Fe-베타 SCR 촉매적 물품에 비교된, 본 발명의 실시양태에 따라 제조된 신선한 및 노화된 CuNatCHA SCR 촉매적 물품에 대한, NO_x 전환율(%) 대 온도를 보여주는 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시양태에 따라 제조된 신선한 및 노화된 CuNatCHA SCR 촉매적 물품에 대한, NO_x 전환율(%) 및 N₂O 생성량 대 온도를 보여주는 그래프이다.

도 4A 내지 4C는 본 발명에 따라 제조된 촉매적 물품을 포함하는 다양한 배기 기체 처리 시스템을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명의 여러 예시적인 실시양태를 기술하기 전에, 본 발명은 하기 설명에 설명된 구성 또는 공정 단계의 세부 사항으로만 제한되는 것은 아니라는 것을 이해해야 한다. 본 발명은 기타 실시양태일 수 있고 다양한 방식으로 실시되거나 수행될 수 있다.

[0020] 본 발명의 측면은 CHA 제올라이트 및 SCR 촉매와 같은 촉매적 물품에 있어서의 이것의 용도에 관한 것이다. 이러한 촉매적 물품은 배기 기체 스트림, 특히 가솔린 또는 디젤 엔진으로부터 발생되는 배기 기체 스트림의 처리에서 특별한 유용성을 갖는다. 본 발명의 출원인은 본원에서 개시된 공정에 의해 제조된 촉매적 물품은 탁월한 수열 안정성 및 넓은 온도 범위에 걸쳐 높은 촉매적 활성을 나타낸다는 것을 발견하였다. Fe-베타 제올라이트와 같은, 이러한 분야에서 사용되는 기타 제올라이트 촉매와 비교해 보면, 본 발명의 실시양태에 따르는 CHA 촉매적 물질은 개선된 저온 활성 및 수열 안정성을 제공한다. 또한, 본원에서 개시된 CHA 촉매적 물질을, SSZ-13 CHA 촉매보다 더 적당하고 경제적인 방식으로 제조할 수 있다. 이전에는, 저-Si/Al 비 CHA 제올라이트는 NO_x 환원 촉매로서 사용되기에 충분한 NO_x 전환율 및/또는 수열 안정성을 나타내지 않는다고 생각되었다. 본 발명의 하나 이상의 실시양태에 따르면, 낮은 알칼리 함량을 갖는 저-Si/Al 비 CHA 제올라이트는 우수한 수열 안정성 및 약 50 % 이상을 초과하는 NO_x 전환율을 나타낸다.

[0021] <제올라이트>

[0022] 본원에서 개시된 촉매적 물질을 제조하는데 사용된 제올라이트는 CHA 결정 구조를 갖는다. 특정한 실시양태에서, CHA 제올라이트의 Si/Al 비는 낮고, 더욱 특히는 SSZ-13 CHA의 것보다 더 낮다. CHA 제올라이트의 Si/Al 비는 특히는 약 15 미만, 더욱 특히는 약 10 미만, 더욱 더 특히는 약 5 미만이다. 본 발명의 출원인은, 이러한 CHA 제올라이트를, 천연 공급원으로부터 빠르고 경제적으로 수득할 수 있거나, SSZ-13 CHA와 같은 높은 Si/Al 비를 갖는 CHA 제올라이트를 제조하는데 사용되는 것과는 상이한 공정을 사용하여 합성적으로 제조할 수 있다는 것을 발견하였다. 하나 이상의 실시양태에서, CHA 제올라이트는 낮은 Si/Al 비를 갖고 낮은 알칼리 함량을 갖는다. 본원에서 사용된 바와 같이, 알칼리 함량은 제올라이트 내에 양이온으로서 존재하는 나트륨, 칼슘 및 칼륨에 대한 각각의 산화물의 형태로서 중량% 기준으로 표기된다. 하나 이상의 실시양태에서, 이러한 CHA 제올라이트는 NO_x 환원 촉매로서 사용되는 정도의 우수한 수열 안정성 및 NO_x 전환율을 나타낸다.

[0023] 따라서, 일부 실시양태에서, CHA 제올라이트는 비-합성 천연 캐버자이트이다. 임의의 천연 캐버자이트가 사용될 수 있다. 특히 유용한 형태는 보위 캐버자이트이다. 일부 실시양태에서, 천연 캐버자이트는 처리 전에 정제된다. 기타 실시양태에서, 천연 캐버자이트는 정제되지 않은 상태로 사용되는데, 이것은 HC 또는 S 중독에 대한 표적으로서의 촉매적 이점을 제공할 수 있으므로, 촉매적 물품이 불활성화되는 것을 방지해 준다.

[0024] 천연 캐버자이트에 대한 대안으로서, 제올라이트는 합성 CHA일 수 있다. 특정한 실시양태에서, 합성 CHA 제올

라이트를 제조하는데 사용되는 공정은 SSZ-13 CHA와 같은 고-실리카 CHA 제올라이트를 제조하는데 사용되는 유기 주형 수열 합성을 사용하지 않는 공정이다. 알루미나 공급원과 실리카 공급원과 나트륨, 칼륨 및 트리메틸암모늄 이온(TMA) 중 하나 이상의 공급원을 혼합하여 수성 겔을 형성하고, 겔을 가열하여 결정화시켜 제올라이트를 형성함을 포함하는 공정을 사용하여, 합성적 형태의 캐버자이트를 제조할 수 있다. 전형적인 실리카 공급원은 다양한 유형의 품드 실리카, 침강 실리카 및 콜로이드성 실리카 뿐만 아니라 실리콘 알콕사이드를 포함한다. 전형적인 알루미나 공급원은 보에마이트, 슈도-보에마이트, 수산화알루미늄, 알루미늄염, 예컨대 황산알루미늄, 및 알루미늄 알콕사이드를 포함한다. 수산화나트륨 및/또는 수산화칼륨을 반응 혼합물에 첨가할 수 있지만 필수적인 것은 아니다. 특정한 실시양태에서, 공정을 상압에서 약 100 °C 미만의 온도에서 수행한다. 그러나, 예를 들어 KOH, NaOH 및 테트라메틸암모늄 헤드록사이드의 존재 하에서 유기 주형 수열 합성을 사용하여, 특정한 Si/Al 비를 갖는 적합한 합성 CHA를 수득할 수 있다는 것이 밝혀졌다.

[0025] 합성 반응의 말미에서는, CHA 생성물을 일반적으로 여과하고 물로 세척한다. 또 다르게는, 생성물을 원심분리 할 수 있다. 유기 첨가제를 사용하여 고체 생성물을 취급하고 단리시키는 것을 도울 수 있다. 분무 건조는 생성물의 처리에 있어서 임의적인 단계이다. 고체 생성물을 일반적으로 공기 또는 질소 중에서 열처리한다. 또 다르게는, 각각의 기체 처리를 다양한 순서로 사용할 수 있거나 기체들의 혼합물을 사용할 수 있다. 생성물을 하소시킬 수 있다. 전형적인 하소 온도는 400 내지 700 °C의 범위이다.

[0026] 천연 또는 합성 캐버자이트를 하나 이상의 금속 양이온을 사용하여 개질시킬 수 있다. 적합한 금속은 구리, 철 및 코발트를 포함하지만 이것으로만 제한되지는 않는 임의의 산화환원 활성 금속을 포함한다. 개질된 캐버자이트의 한 특정한 형태는 Cu-CHA이다. Cu-개질된 천연 CHA는 본원에서 "CuNatCHA"라는 용어로서 지칭되는 반면에, Cu-개질된 합성 CHA는 본원에서 "CuSynCHA"라는 용어로서 지칭된다. 제올라이트는, 이온 교환과 같은, 해당 분야에 공지된 임의의 방법에 의해 금속-개질될 수 있다.

[0027] 본 발명의 한 측면에서, 비교적 낮은 알칼리 함량을 갖는, 낮은 Si/Al 비를 갖는 CuNatCHA 및 CuSynCHA가 제공된다. 한 실시양태에서, 알칼리 함량은 약 6 중량% 미만, 더욱 특히는 약 3 중량% 미만, 약 2 중량% 미만, 약 1 중량% 미만, 약 0.5 중량% 미만, 약 0.1 중량% 미만, 또는 0.05 중량% 미만의 양으로 존재한다. 알칼리 함량을 다양한 절차를 통해 원하는 수준으로 감소시킬 수 있다. 예시적인 실시양태에서, 제올라이트의 알칼리 형태를 이온 교환시킨 후에 하소시킨 후에 후속적으로 이온 교환시킬 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같은, 제올라이트의 "알칼리 형태"란 Na 또는 K와 같은 알칼리 금속 함량을 함유하는 제올라이트를 지칭한다. 특정한 실시양태에서, 다중 이온 교환, 예를 들어 2, 3, 4 또는 5 번의 이온 교환을 하소 전에 수행한다. 특정한 실시양태에서, 질산암모늄과 같은 암모늄염을 사용하여 이온 교환을 수행하여, 제올라이트의 암모늄 형태를 제공한다. 기타 적합한 염은 암모늄의 아세트산염, 탄산염, 염화물, 시트르산염, 횡산염 및 이것들의 조합을 포함하지만 이것으로만 제한되는 것은 아니다. 특정한 실시양태에서, 하소를 약 350 °C 이상, 400 °C, 약 450 °C 이상, 약 500 °C 이상, 또는 약 540 °C의 온도에서 약 1, 2, 3 또는 4 시간 이상 동안 수행한다. 암모늄염 이온 교환 후, 보다 높은 온도, 예를 들면 600 °C, 650 °C, 700 °C 및 약 1000 °C 이하의 온도를 하소에 사용할 수 있다. 특정한 실시양태에서, 540 °C에서 2 시간 이상 동안 질산암모늄을 사용하여 단일 이온 교환을 수행한 후에 하소를 수행하고, 2 번 이상의 후속적 이온 교환을 수행하여 저-알칼리 함량 제올라이트를 제공한다. 일련의 다중 이온 교환, 이어서 하소, 이어서 하소 후 한 번 이상의 이온 교환을 통해 제올라이트의 알칼리 함량이 상당히 감소된다는 것이 밝혀졌다. 특정한 실시양태에서, 알칼리 함량은 약 6, 5, 3, 1, 0.5, 0.1 또는 0.01 중량% 미만으로 감소된다. 제올라이트 내의 알칼리 산화물 중량%의 감소로 인해, 약 50 % 이상을 초과하는 배기 기체 스트림 내 NO_x 환원율을 나타내는 낮은 Si/Al 비 및 낮은 알칼리 함량을 갖는 CuNatCHA 및 CuSynCHA가 제공된다.

[0028] 하나 이상의 실시양태에서, 촉매적 물품은, 15 초과의 알루미나에 대한 실리카 비를 갖는 CHA 결정 구조를 갖는 제올라이트, 예를 들어 SSZ-13과 혼합된, 낮은 Si/Al 비(예를 들어 15 미만 또는 10 미만)를 갖고 또한 비교적 낮은 알칼리 함량(예를 들어 약 6 중량%, 3 중량%, 1 중량% 또는 0.5 중량% 미만)을 갖는 CuNatCHA 및 CuSynCHA를 포함한다. 혼합물은 원하는 NO_x 환원율 및 수열 안정성을 수득하기에 임의의 적합한 양의 각각의 제올라이트를 함유할 수 있다. 예를 들어, 혼합물은 10 중량%, 20 중량%, 30 중량%, 40 중량%, 50 중량%, 60 중량%, 70 중량%, 80 중량% 또는 90 중량% 이하의, 약 15 초과의 알루미나에 대한 실리카 비를 갖는 CHA 결정 구조를 갖는 제올라이트를 함유할 수 있다. 바람직하게는, 제올라이트를 철 또는 구리와 같은 금속을 사용하여 촉진시킬 수 있다. 두 가지의 제올라이트 분말들의 개별적인 슬러리를 형성하고 이 슬러리들을 혼합하거나, 두 가지 분말들의 단일 슬러리를 형성함으로써, 제올라이트의 혼합물을 제조할 수 있다. CHA 결정 구조를 갖는 특히 적합한 제올라이트는 약 15 초과의 알루미나에 대한 실리카 몰비 및 약 0.25를 초과하는 알루미늄에 대한 구

리 원자비를 갖는다. 더욱 특하는, 알루미나에 대한 실리카 물비는 약 15 내지 약 256, 예를 들어 15 내지 40 또는 약 30이고, 알루미늄에 대한 구리 원자비는 약 0.25 내지 약 0.50, 더욱 특하는 약 0.30 내지 약 0.50, 예를 들어 0.40이다. 이러한 제올라이트의 예는 그 전문이 본원에 참고로 포함된 미국특허 제7,601,662호에 개시되어 있다.

[0029] 실험 결과, 본 발명의 실시양태에 따르는 촉매적 물품의 개선된 성능은 Cu 담지량과 관련있다는 것이 밝혀졌다. Cu는 제올라이트의 구조물 내의 교환 부위와 결합된 Cu 수준을 증가시키도록 교환될 수 있지만, 제올라이트 촉매 내에, 예를 들어 CuSO_4 와 같은 염 형태의 교환되지 않은 Cu를 남겨두는 것이 유리하다는 것이 밝혀졌다. 하소 시에, 구리염은 본원에서 "자유 구리" 또는 "가용성 구리"로서 공지된 것으로 분해된다. 하나 이상의 실시양태에 따르면, 이러한 자유 구리는 활성적이면서 선택적이어서, NO_x 를 함유하는 기체 스트림의 처리에서 사용되면 낮은 N_2O 형성을 초래한다. 뜻밖에도, 이러한 자유 구리는 약 800 °C 이하의 온도에서 열노화에 적용된 촉매에서 보다 우수한 안정성을 부여한다는 것이 밝혀졌다.

[0030] <기재>

[0031] 본 발명의 일부 실시양태에 따르면, CHA 제올라이트는 자기-지지 촉매적 입자의 형태를 가질 수 있다. 그러나, 특하는 CHA 제올라이트 촉매는 기재 상에 배치됨으로써 촉매적 물품을 제공한다. 기재는 촉매의 제조에 전형적으로 사용되는 임의의 물질일 수 있고, 통상적으로 세라믹 또는 금속 별집형 구조를 포함할 것이다. 유체가 유동하게끔 통로가 개방되도록, 기재의 입구로부터 출구 표면으로 연장되는 미세한 평행한 기체 유동 통로를 갖는 유형의 단일체형 기재(별집형 유동-관통형(flow-through) 기재로서 지칭됨)와 같은 임의의 적합한 기재가 사용될 수 있다. 유체 입구로부터 유체 출구까지 본질적으로 직선형인 경로인 통로는, 통로를 통해 유동하는 기체가 촉매적 물질과 접촉하도록 촉매적 물질이 워시코트로서 배치된 벽에 의해 한정된다. 단일체형 기재의 유동통로는, 사다리꼴, 직사각형, 정사각형, 사인형(sinusoidal), 육각형, 타원형, 원형 등과 같은 임의의 적합한 횡단면 형상 및 크기를 가질 수 있는 얇은 벽 채널이다. 이러한 구조들은 평방인치의 횡단면적 당 약 60 내지 약 400 이상의 기체 입구 개구(즉 "셀")를 함유할 수 있다.

[0032] 기재는, 한 방향(입구 방향)으로부터 채널에 들어가는 기체 스트림으로 하여금 채널 벽을 통해 유동하여 다른쪽 방향(출구 방향)으로 채널로부터 빠져나가는 것을 허용하는, 채널들이 교대로 막힌, 벽-유동 필터 기재일 수도 있다. 벽 유동 기재가 사용되는 경우, 그 결과의 시스템은 기체상 오염물과 함께 입자상 물질을 제거할 수 있을 것이다. 벽-유동 필터 기재는 해당 분야에 통상적으로 공지된 물질, 예컨대 균청석, 티탄산알루미늄 또는 탄화규소로부터 제조될 수 있다. 벽 유동 기재 상의 촉매적 조성물의 담지량은 기공률 및 벽 두께와 같은 기재 성질에 따라 달라질 것이며, 이것은 전형적으로는 유동-관통형 기재 상의 담지량보다 낮을 것이라는 것을 이해할 것이다.

[0033] 세라믹 기재는 임의의 적합한 내화성 물질, 예를 들어 균청석, 균청석-알루미나, 질화규소, 지르콘 몰라이트, 스포듀민, 알루미나-실리카 마그네시아, 지르콘 실리케이트, 실리마나이트, 규산마그네슘, 지르콘, 페탈라이트, α -알루미나, 알루미노실리케이트 등으로 만들어질 수 있다.

[0034] 기재는 원래 금속성일 수도 있고 하나 이상의 금속 또는 금속 합금으로 이루어질 수 있다. 금속성 기재는 주름진 시트 또는 단일체 형태와 같은 다양한 형상으로 사용될 수 있다. 적합한 금속성 지지체는 내열성 금속 및 금속 합금, 예컨대 티타늄 및 스테인레스강 뿐만 아니라 철이 실질적인 또는 주요한 성분인 기타 합금을 포함한다. 이러한 합금은 하나 이상의 니켈, 크롬 및/또는 알루미늄을 함유할 수 있고, 이러한 금속의 총량은 유리하게는 합금의 15 중량% 이상을 차지할 수 있어서, 예를 들어 크롬의 함량은 10 내지 25 중량%, 알루미늄의 함량은 3 내지 8 중량%, 니켈의 함량은 20 중량% 이하이다. 합금은 소량 또는 미량의 하나 이상의 기타 금속, 예컨대 망간, 구리, 바나듐, 티타늄 등을 함유할 수도 있다. 표면 또는 금속 기재를 고온, 예를 들어 1000 °C 이상의 온도에서 산화시켜, 기재의 표면 상에 산화물층을 형성함으로써 합금의 내식성을 개선할 수 있다. 이러한 고온-유도된 산화는 내화성 금속 산화물 지지체 및 촉매적 촉진 금속 성분의 기재에 대한 부착을 향상시킬 수 있다.

[0035] 또 다른 실시양태에서, CHA 제올라이트 촉매는 연속기포형 발포체형 기재 상에 배치될 수 있다. 이러한 기재는 해당 분야에 잘 공지되어 있고, 전형적으로는 내화성 세라믹 또는 금속성 물질로 형성된다. 촉매를 그을음 필터 상에 배치시켜 촉매화 그을음 필터(CSF)를 제조할 수도 있다.

[0036] <워시코트 제조>

[0037]

CHA 제올라이트를 워시코트로서 기재에 도포함으로써, 본 발명의 실시양태의 촉매적 물품을 일반적으로 제조한다. 결합제를 사용하여 CHA 제올라이트의 워시코트를 제조할 수 있다. 하나 이상의 실시양태에 따르면, 적합한 전구체, 예컨대 지르코닐 아세테이트 또는 임의의 기타 적합한 지르코늄 전구체, 예컨대 지르코닐 니트레이트로부터 유도된 ZrO₂ 결합제가 사용된다. 한 실시양태에서, 지르코닐 아세테이트 결합제는, 열노화 후에, 예를 들어 촉매를 약 600 °C 이상, 예를 들어 약 800 °C 이상의 고온, 및 약 10 % 이상의 고-수증기 환경에 노출시킬 때, 균질하고 온전한 채로 있는 촉매적 코팅을 제공한다. 느슨하거나 헐거운 코팅은 하류 CSF를 틀어막아 배암을 증가시킬 수 있기 때문에, 워시코트를 온전하게 유지하는 것이 유리하다.

[0038]

본 발명의 하나 이상의 실시양태에서, CHA 제올라이트 촉매는 귀금속 성분, 즉 백금족 금속 성분을 포함한다. 예를 들어, 하기에 논의되는 바와 같이, 암모니아 산화(AMOX) 촉매는 전형적으로 백금 금속 성분을 포함한다. 적합한 백금 금속 성분은 백금, 팔라듐, 로듐 및 이것들의 혼합물을 포함한다. 촉매 물질의 여러 성분들(예를 들어 CHA 제올라이트 및 귀금속 성분)을, 내화성 담체 부재, 즉 기재에, 둘 이상의 성분들의 워시코트 혼합물로서 또는 개별적인 워시코트 성분으로서, 순차적인 단계에서 촉매 제조 분야의 숙련자들이 용이하게 알게 되는 방식으로 도포할 수 있다. 미립자상 내화성 금속 산화물 지지체 물질, 예를 들어 감마 알루미나를, 하나 이상의 촉매적 금속 성분, 예를 들어 귀금속, 즉 백금족 금속 또는 기타 귀금속 또는 비금속(base metal)으로써 함침시키고, 함침된 지지체 입자를 건조시키고 하소시키고, 이러한 입자의 수성 슬러리를 형성함으로써, 이를 수행할 수 있다. CHA 제올라이트의 입자가 슬러리에 포함될 수 있다. 촉매적 성분을 활성화 알루미나 상에 분산시키기 전에, 해당 분야에 잘 공지된 바와 같이, 활성화 알루미늄을 예를 들어 바륨, 란타늄, 지르코늄, 희토류 금속 또는 기타 적합한 안정화제 전구체의 가용성 염의 용액으로 함침시키고, 이어서 함침된 활성화 알루미나를 건조시키고(예를 들어 110 °C에서 1 시간 동안) 하소시켜(예를 들어 550 °C에서 1 시간 동안), 알루미나 상에 분산된 안정화 금속 산화물을 형성함으로써, 활성화 알루미나를 열안정화시킬 수 있다. 예를 들어, 비금속 질산염의 용액을 알루미나 입자 내로 함침시키고 하소시켜 알루미나 입자 내에 분산된 비금속 산화물을 제공함으로써, 비금속 촉매를 임의로 활성화 알루미나 내로 함침시킬 수도 있다.

[0039]

이어서 기재를, CHA 제올라이트와 결합제와 함침된 활성화 알루미나 또는 기타 지지체 입자(또는 지지되지 않은 귀금속)의 슬러리 내로 침지시키고, 과량의 슬러리를 제거하여 기재의 기체 유동 통로의 벽 상에 슬러리의 얇은 코팅을 제공할 수 있다. 또 다르게는, 지지된 또는 지지되지 않은 귀금속 및 CHA 제올라이트를 별도의 슬러리로서 도포한다. 촉매적 조성물을 별집형 단일체형 기재 상에 침착시킬 때, 촉매적 조성물을 일반적으로 약 0.5 g/in³ 이상, 예를 들어 약 1.3 g/in³, 약 2.4 g/in³ 또는 그 초과의 농도로 침착시켜, 원하는 NO_x 환원을 달성하는 것을 보장하고 장기간의 사용 동안에 걸쳐 촉매적 물품의 적당한 내구성을 확보한다. 이어서 코팅된 기재를 건조시키고 일반적으로 하소시켜 기재의 통로의 벽에의 촉매적 물질의 접착성 코팅을 제공한다. 슬러리의 하나 이상의 추가적인 층을 담체에 제공할 수 있다. 각각의 층을 도포한 후에, 또는 수많은 원하는 층들을 도포한 후에, 담체를 건조시키고 하소시켜, 본 발명의 실시양태에 따르는 완성된 촉매적 물품을 제공한다.

[0040]

<촉매적 물품>

[0041]

본 발명의 촉매적 물품은 배기 기체 스트림, 특히 가솔린 또는 디젤 엔진으로부터 발생된 배기 기체 스트림의 처리에 있어서 특별한 유용성을 갖는다. 사용시, 배기 기체 스트림을 본 발명의 실시양태에 따라 제조된 촉매적 물품과 접촉시킨다. 하기에 논의된 바와 같이, 촉매적 물품은 넓은 범위의 작동 온도에 걸쳐 탁월한 NO_x 환원 활성을 갖는다. 따라서, 촉매적 물품은 SCR 촉매로서 유용하다. "SCR 촉매"라는 용어는 본원에서는 넓은 의미로는 환원제에 의한 산화질소의 촉매화된 반응을 통해 산화질소를 환원시키는 선택적 촉매적 환원을 의미하는데 사용된다. "환원제" 또는 "환원 시약"이란 본원에서는 승운에서 NO_x를 환원시키는 경향이 있는 임의의 화학 물질 또는 화합물을 의미하는데 널리 사용된다. 특정한 실시양태에서, 환원제는 암모니아, 특히 암모니아 전구체, 즉 우레아이고, SCR은 질소 환원제 SCR이다. 그러나, 본 발명의 보다 넓은 범주에 따르면, 환원제는 연료, 특히 디젤 연료 및 이것의 분획 뿐만 아니라, 통틀어 HC 환원제로서 지칭되는 임의의 탄화수소 및 산소화탄화수소를 포함할 수 있다.

[0042]

이론적으로는, SCR 공정에서는, 반응의 완결의 추진을 용이하게 하기 위해서 뿐만 아니라 기체상 스트림 내에서의 암모니아의 부적당한 혼합을 극복하는 것을 돋기 위해서, 환원제(즉 암모니아)를, 존재하는 NO_x와 완전히 반응하는데 요구되는 화학양론적 양보다 과량으로 제공하는 것이 바람직하다. 그러나, 실제로, 통상적으로는 이러한 화학양론적 양을 현저하게 넘는 과량의 암모니아를 제공하지는 않는데, 왜냐하면 촉매로부터 미반응 암모니아가 환경으로 배출되는 것 그 자체는 공기 오염 문제를 야기시킬 것이기 때문이다. 이러한 미반응 암모니아

의 배출은, 기체상 스트림 내에서의 암모니아의 불완전 반응 및/또는 나쁜 혼합의 결과로, 심지어는 암모니아가 단지 화학양론적 양 또는 화학양론적 양보다 적은 양으로 존재하는 경우에도 일어나서, 높은 암모니아 농도를 갖는 채널이 형성될 수 있다. 이러한 채널 형성은, 기재를 통해 연장된 다수의 미세한 평행한 기체 유동 경로를 갖는 내화성 본체를 포함하는 단일체형 별집형 기재를 포함하는 촉매를 사용하는 경우에 특히 문제가 되는데, 왜냐하면 입자상 촉매의 층의 경우와는 달리, 채널들 사이에서 기체가 혼합될 기회가 없기 때문이다.

[0043] 이러한 문제를 해결하기 위해서, AMOX 촉매를 미반응 암모니아를 산화시키도록 촉매적 시스템에 제공할 수 있다. 본 발명의 출원자들은 귀금속, 예를 들어 Pt를 함유하는 CuCHA 워시코드가 AMOX 촉매를 제공한다는 것을 발견하였다. 촉매를 통한 기체 유동시 암모니아가 파괴될 뿐만 아니라 NO_x가 N₂로의 전환을 통해 연속적으로 제거될 것이 기대된다.

[0044] 해당 분야에 공지된 방법에 따라, (존재한다면) 제올라이트의 Cu 함량을 조절함으로써, SCR 과정 또는 AMOX 과정을 선호하도록, CHA 촉매적 물품을 배합할 수 있다. 미국특허 제5,516,497호에는, SCR 반응에 대한 선택도를 확보하거나 SCR 반응을 회생시키고 산소에 의한 암모니아의 산화에 대한 선택도를 획득함으로써 암모니아 제거를 개선하는, 제올라이트 상의 철 및 구리 담지 수준이 교시되어 있다. 본 발명의 실시양태에 따르면, CuNatCHA 또는 CuSynCHA 구리 담지량을 조절하여 SCR 반응 및 산소에 의한 암모니아의 산화에 대한 선택도를 획득하고 두 가지 유형의 촉매를 모두 사용하는 배기 기체 처리 시스템을 제공할 수 있다.

[0045] 이러한 목표에 덧붙여서, SCR을 촉진시키는 CHA 제올라이트를 포함하는 제1 촉매적 대역 및 뒤이어 암모니아의 산화를 촉진시키는 CuCHA 제올라이트를 포함하는 제2 촉매적 대역을 포함하는 단계식 또는 2-대역 촉매적 물품을 제공할 수 있다. 따라서 그 결과의 촉매적 물품은 암모니아에 의한 산화질소의 환원을 선호하는 제1 (상류) 대역 및 암모니아의 산화를 선호하는 제2 (하류) 대역을 갖는다. 이렇게 해서, 처리되는 기체상 스트림이 유동 횡단면 전체에 걸쳐 존재하든지 고-암모니아 농도의 편재된 채널에 존재하든지, 암모니아가 화학양론적 과량으로 존재할 때, 하류 또는 제2 촉매 대역에 의해 산소에 의한 잔여 암모니아의 산화가 선호된다. 이로써 촉매로부터 배출된 기체상 스트림 내의 암모니아의 양은 감소되거나 제거된다. 제1 대역 및 제2 대역은 단일 촉매적 물품 또는 별도의 촉매적 물품 상에 제공될 수 있다.

[0046] <배기 기체 처리 시스템>

[0047] 본 발명의 CHA 제올라이트 촉매적 물품은 배기 기체 처리 시스템, 예컨대 가솔린- 및 디젤-구동된 자동차에서 볼 수 있는 배기 기체 처리 시스템에 제공될 수 있다. 이러한 배기 기체 처리 시스템에서, CHA 제올라이트 촉매적 물품은, 일반적으로 촉매적 물품의 상류 또는 하류에서 기타 기체 처리 성분들과 유체 소통하도록 제공된다.

[0048] 11A로서 나타내어진 본 발명의 배출물 처리 시스템의 한 실시양태가 도 4A에 도시되어 있다. (불연소 탄화수소, 일산화탄소 및 NO_x를 포함하는) 기체상 오염물 및 입자상 물질을 함유하는 배기물은, 엔진(19)으로부터, 환원제, 즉 암모니아 또는 암모니아 전구체가 배기 스트림에 첨가되는 배기 시스템 내 하류 위치로 운반된다. 환원제는 노즐(도시되지 않음)을 통해 스프레이로서 배기 스트림 내로 주입된다. 하나의 도관(25)에 나타내어진 수성 우레아는, 혼합부(24) 내의 또 다른 도관(26)에서 공기와 혼합될 수 있는 암모니아 전구체로서 작용할 수 있다. 밸브(23)는 배기 스트림 내에서 암모니아로 전환되는 수성 우레아의 정확한 양을 계량하는데 사용될 수 있다.

[0049] 암모니아가 첨가된 배기 스트림은 하나 이상의 실시양태에 따르는 CuNatCHA 또는 CuSynCHA를 함유하는 SCR 촉매 기재(12)(특히 청구범위를 포함하여 본원에서는 "제1 물품" 또는 "제1 기재"로서도 지칭됨)로 운반된다. 배기 스트림의 NO_x 성분이 제1 기재(12)를 통과할 때, 이러한 NO_x 성분은 NH₃에 의한 NO_x의 선택적 촉매적 환원을 통해 N₂ 및 H₂O로 전환된다. 또한, 입구 대역으로부터 나온 과량의 NH₃는, 암모니아를 N₂ 및 H₂O로 전환시키는 CuNatCHA 또는 CuSynCHA를 함유하는 하류 암모니아 산화 촉매(도시되지 않음)에 의해 산화를 통해 전환될 수 있다. 제1 기재는 전형적으로 유동-관통형 단일체형 기재이다.

[0050] NH₃ 주입기와 제1 기재(12) 사이에 삽입된 제2 기재(27)를 함유하는, 11B로서 표시된 배출물 처리 시스템의 또 다른 실시양태가 도 4B에 도시되어 있다. 이러한 실시양태에서, 제2 기재는 제1 기재(12)를 코팅하는데 사용된 것과 동일한 조성물 또는 상이한 조성물일 수 있는 SCR 촉매 조성물로 코팅된다. 이러한 실시양태의 유리한 양태는, 기재를 코팅하는데 사용되는 SCR 촉매 조성물은, 배기 시스템을 따라 존재하는 부위에 특징적인 작동 조건에 대해 NO_x 전환을 최적화하도록 선택될 수 있다는 것이다. 예를 들어, 제2 기재는 배기 시스템의 상류 구

획에서 겪어지는 보다 높은 작동 온도에 보다 적합한 SCR 촉매 조성물로 코팅될 수 있는 반면에, 배기 시스템의 하류 구획에서 겪어지는 보다 낮은 배기 온도에 보다 적합한 또 다른 SCR 조성물은 제1 기재(즉 제1 기재의 입구 대역)를 코팅하는데 사용될 수 있다.

[0051] 도 4B에 도시된 실시양태에서, 제2 기재(27)는 벌집형 유동-관통형 기재, 연속기포형 밸포체형 기재 또는 벌집형 벽 유동 기재일 수 있다. 제2 기재가 벽 유동 기재 또는 고-효율 연속기포형 밸포체형 필터인 이러한 실시양태의 구성에서는, 시스템은, 80 % 초과의, 그을음 분획 및 SOF를 포함하는 입자상 물질을 제거할 수 있다. SCR-코팅된 벽 유동 기재 및 NO_x 및 입자상 물질의 감소에 있어서의 이것의 유용성은 예를 들어, 그 전문이 본원에 참고로 포함된, 2003년 8월 5일자로 출원된, 동시계류 중인 미국특허출원 제10/634,659호에 기술되어 있다.

[0052] 어떤 경우에는, 암모니아/암모니아 전구체 주입 부위의 상류에 산화 촉매가 포함되는 것이 유리할 수 있다. 예를 들어 도 4C에 도시된 실시양태에서, 산화 촉매가 촉매 기재(34) 상에 배치된다. 배출물 처리 시스템(11C)은 제1 기재(12)를 갖고, 임의로 제2 기재(27)를 갖는다. 이러한 실시양태에서, 배기 스트림은 우선 촉매 기재(34)로 운반되고, 여기에서 기체상 탄화수소, CO 및 입자상 물질 중 적어도 일부분이 연소되어 무해한 성분이 된다. 또한, 배기물의 NO_x 성분의 NO의 상당한 부분이 NO₂로 전환된다. NO_x 성분 내의 보다 높은 비율의 NO₂는 하류에 위치한 SCR 촉매(들) 상에서의 NO_x의 N₂ 및 H₂O로의 환원을 용이하게 해 준다. 도 10C에 도시된 실시양태에서, 제1 기재(12)는 촉매화 그을음 필터일 수 있고, SCR 촉매는 촉매화 그을음 필터 상에 배치될 수 있다는 것을 알 것이다. 또 다른 실시양태에서, SCR 촉매를 포함하는 제2 기재(27)는 촉매 기재(34)로부터 상류에 위치할 수 있다.

[0053] 디젤 산화 촉매(DOC)의 하류에 있는 SCR 촉매적 물품을 사용하는 시스템에서, 본원에서 개시된 CHA 제올라이트 촉매의 성질은 하나 이상의 유리한 결과를 제공할 수 있다. 개시 및 연장된 저온 작동 동안에, SCR 촉매의 상류의 DOC 또는 DOC 및 CSF는 탄화수소를 산화시키도록 충분히 활성화되지는 않는다. 본원에서 제공된 CHA 제올라이트 SCR 촉매적 물품은 저온에서 탄화수소에 의해 영향받지 않기 때문에, 이것은 보다 넓은 저온 작동 범위에 걸쳐 활성적이다. 예를 들어, 그리고 하기에 논의된 바와 같이, CuNatCHA 및 CuSynCHA 촉매적 물품은 250 °C 이하의 온도에서 상당한 NO_x 전환율을 나타낸다. 또한, 산화 촉매는 시간이 경과함에 따라 NO를 NO₂로 산화시키는 능력을 잃어버리기 때문에, NO₂ 만큼 효과적으로 NO를 처리할 수 있는 SCR 촉매를 제공하는 것이 유리하다. 하기에 논의되는 바와 같이, CuNatCHA 촉매적 물품과 CuSynCHA 촉매적 물품 둘 다는 심지어는 저온에서도, NH₃를 사용하여 NO를 환원시킬 수 있다.

[0054] 본 발명을 어떻게든 제한하지 않고서, 본 발명의 실시양태를 하기 실시예를 통해 보다 상세하게 설명할 것이다.

[0055] <실시예 1>

[0056] K-캐버자이트를 Al₂O₃: 5.2 SiO₂ : 2 K₂O : 224 H₂O 겔 조성물로부터 제조하였다. 우선 CBV500(미국 펜실바니아 주 콘쇼호켄 소재의 제올리스트 인터내셔널(Zeolyst International)로부터 입수 가능한 제올라이트-Y(Zeolite-Y) 제품)을 공기 중에서 540 °C에서 4 시간 동안 하소시켜 H-형태를 제조하였다. 이러한 하소된 제올라이트(H-CBV500) 125 g과 탈이온수 991 g 중 수산화칼륨(45 %) 134 g의 혼합물을 배합함으로써, 반응 혼합물을 형성하였다. 그 결과의 겔을 2 리터 오토클레이브에서 95 °C에서 6 일 동안 가열하였다. 혼합물을 32 rpm에서 계속 교반하였다. 여과를 통해 결정질 생성물을 회수하고, 이것을 200 μS의 전도도를 갖도록 세척하였다. 샘플을 90 °C에서 건조시켰다. 결정질 생성물은 이것이 캐버자이트임을 보여주는 X-선 분말 회절 패턴을 가졌다.

[0057] 질산암모늄 용액(탈이온수 500 g과 혼합된 54 중량% 질산암모늄 500 g)에서 K-캐버자이트 100 g을 교환함으로써 캐버자이트의 NH₄⁺-형태를 제조하였다. 슬러리를 80 °C에서 1 시간 동안 교반함으로써 교환을 수행하였는데, 그 동안에 pH는 2.57 내지 3.2이었다. 이어서 고체를 뷔흐너 필터 상에서 여과하고 여과액이 200 μS 미만의 전도도를 가질 때까지 세척하였다. 이어서 분말을 16 시간 동안 건조시킨 후에, 총 2 번의 교환을 위해 상기 암모늄 교환 공정을 수행하였다. XRF 화학적 분석을 통해, 고체 생성물의 조성은 22.86 중량%의 Al₂O₃, 73.62 중량%의 SiO₂ 및 3.52 중량%의 K₂O인 것으로 확정되었다. SiO₂ : Al₂O₃는 5.5인 것으로 계산되었다.

[0058] 이어서 NH₄⁺-형태를 540 °C에서 4 시간 동안 하소시킨 후 상기 암모늄 교환 공정을 추가로 2 번 수행하였다.

XRF 화학적 분석을 통해, 고체 생성물의 조성은 23.69 중량%의 Al_2O_3 , 76.25 중량%의 SiO_2 및 0.08 중량%의 K_2O 인 것으로 확정되었다. $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 는 5.5인 것으로 계산되었다.

[0059] NH_4^+ -형태의 캐버자이트 10 g과 1.0 M 황산구리(II) 용액 37 mL를 혼합함으로써 CuSynCHA 분말 촉매를 제조하였다. NH_4^+ -형태의 캐버자이트와 구리 이온 사이의 이온-교환 반응을, 슬러리를 70 °C에서 1 시간 동안 교반함으로써, 수행하였다. 이러한 반응 동안에 pH는 2.9 내지 3.2 였다. 이어서 그 결과의 혼합물을 여과하고, 여과액이 200 μS 미만의 전도도를 가질 때까지(이는 가용성 또는 자유 구리가 샘플 내에 실질적으로 존재하지 않음을 보여줌) 세척하였다. 이어서 세척된 샘플을 90 °C에서 건조시켰다. 수득된 Cu-캐버자이트 촉매는, ICP 분석에 의해 결정된 바와 같이, 3.35 중량%의 CuO 를 포함하였다.

[0060] <실시예 2>

[0061] 실시예 1에 대한 촉매 성능을, 약 12.6 mW 의 촉매총을 함유하는 마이크로채널 촉매적 반응기를 사용하여 평가하였다. 유속(표준 온도 및 압력)이 25 cc/min인 반응물(하기 표 1에 명시된 농도를 가짐)과 1.25 cc/min인 증기를 다양한 온도(200, 250, 300, 350, 400, 450 및 500 °C)에서 상기 층에 통과시킴으로써, 촉매의 반응성을 결정하였다. 질량 분광분석기를 사용하여 NO_x 의 전환율을 $100 * (\text{공급된 } \text{NO}_x - \text{배출된 } \text{NO}_x) / (\text{공급된 } \text{NO}_x)$ 을 통해 결정하였다.

표 1

화학종	농도
NO_x	500 ppm
NH_3	500 ppm
O_2	10 %
He	나머지 성분
건조 기체 흐름의 %로서의 H_2O	5%

[0062]

[0063] 촉매를 공기 중에서 700 °C에서 50 시간 동안 10 % 증기를 사용하여 노화시켰다.

[0064] 도 1은 마이크로채널 촉매적 반응기 상에서 생성된 온도의 함수로서의 신선한 및 노화된 CuSynCHA 촉매에 대한 산화질소 제거 효율(%)에 대한 정규화된 데이터를 보여준다. 도 1에서 볼 수 있는 바와 같이, CuSynCHA 촉매는 표준 Fe-베타 기술에 비해 개선된 NO_x 전환율을 갖고, 또한 높은 수열 안정성을 나타낸다.

[0065] <실시예 3>

[0066] 퇴적 캐버자이트를 미국 애리조나주 투스칸 소재의 GSA 리소스(GSA Resources)로부터 애리조나 보위 퇴적지에서 입수하였다. 이러한 물질은 고순도의 천연 캐버자이트이다.

[0067] 질산암모늄의 용액(탈이온수 1750 g과 혼합된 54 중량% 질산암모늄 1750 g)에서 K-캐버자이트 350 g을 교환함으로써, NH_4^+ -형태의 캐버자이트를 제조하였다. 슬러리를 80 °C에서 1 시간 동안 교반함으로써 교환을 수행하였는데, 그 동안에 pH는 2.57 내지 3.2이었다. 이어서 고체를 뷔호너 필터 상에서 여과하고 여과액이 200 μS 미만의 전도도를 가질 때까지 세척하였다. 이어서 분말을 16 시간 동안 건조시킨 후에, 총 2 번의 교환을 위해 상기 암모늄 교환 공정을 수행하였다. XRF 화학적 분석을 통해, 고체 생성물의 조성은 19.75 중량%의 Al_2O_3 , 79.85 중량%의 SiO_2 및 0.4 중량%의 K_2O 인 것으로 확정되었다. $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 는 6.86인 것으로 계산되었다.

[0068] 이어서 NH_4^+ -형태를 540 °C에서 4 시간 동안 하소시킨 후 상기 암모늄 교환 공정을 추가로 2 번 수행하였다. XRF 화학적 분석을 통해, 고체 생성물의 조성은 18.92 중량%의 Al_2O_3 , 80.9 중량%의 SiO_2 및 0.17 중량%의 K_2O 인 것으로 확정되었다. $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 는 7.26인 것으로 계산되었다.

[0069] NH_4^+ -형태의 캐버자이트 230 g과 0.5 M 아세트산구리(II) 용액 860 mL를 혼합함으로써 CuNatCHA 분말 촉매를 제

조하였다. NH_4^+ -형태의 캐버자이트와 구리 이온 사이의 이온-교환 반응을, 슬러리를 70 °C에서 1 시간 동안 교반함으로써, 수행하였다. 이러한 반응 동안에 pH는 3.8 내지 4.2였다. 이어서 그 결과의 혼합물을 여과하고, 여과액이 200 μS 미만의 전도도를 가질 때까지(이는 가용성 또는 자유 구리가 샘플 내에 실질적으로 존재하지 않음을 보여줌) 세척하였다. 이어서 세척된 샘플을 90 °C에서 건조시켰다. 수득된 CuNatCHA 촉매는, ICP 분석에 의해 결정된 바와 같이, 7 중량%의 CuO를 포함하였다.

[0070] 전술된 바와 같이, Cu-캐버자이트 90 g과 탈이온수 215 mL를 혼합함으로써, CuNatCHA 슬러리를 제조하였다. 혼합물을 4 시간 동안 불-밀링하여, 10 μm 미만의 90 % 입자를 포함하는 슬러리를 수득하였다. 뜮은 아세트산(30 % ZrO_2 를 함유) 중의 아세트산지르코늄 15.8 g을 교반을 병행하면서 슬러리에 첨가하였다.

[0071] 슬러리를, 400 cpsi(평방인치당 셀)의 셀 밀도 및 6.5 mil의 벽 두께를 갖는 1"D×3)L 셀룰러 세라믹 코어 상에 코팅하였다. 코팅된 코어를 110 °C에서 3 시간 동안 건조시키고 400 °C에서 1 시간 동안 하소시켰다. 코팅 공정을 한 번 반복하여 2.4 g/in³의 목표 워시코트 담지량을 수득하였다.

[0072] <실시예 4>

[0073] 500 ppm의 NO와 500 ppm의 NH_3 와 10 % O_2 와 5 % H_2O 와 나머지 성분 N_2 의 공급 기체 혼합물을, 실시예 3에서 제조된 1"D×3)L 촉매 코어를 함유하는 정상 상태 반응기에 첨가함으로써, 신선한 촉매 코어의 산화질소 선택적 촉매적 환원(SCR) 효율 및 선택도를 측정하였다. 반응을 150 내지 460 °C의 온도 범위에 걸쳐 80,000 hr⁻¹의 공간 속도에서 수행하였다.

[0074] 촉매 코어를 10 % H_2O 의 존재 하에서 750 °C에서 25 시간 동안 수열 노화시킴으로써 촉매의 수열 안정성을 측정하고, 이어서 신선한 촉매 코어 상에서의 SCR 평가에 대해 상기에서 요약된 바와 동일한 공정을 사용하여 산화질소 SCR 효율 및 선택도를 측정하였다.

[0075] 도 2는 최신의 Fe-베타 촉매에 비교된, 신선한 및 노화된 CuNatCHA 촉매에 대한 NO_x 전환율 대 온도를 보여주는 그래프이다. 도 2에서 볼 수 있는 바와 같이, CuSynCHA 촉매는 표준 Fe-베타 기술에 비해 개선된 저온 NO_x 전환율 및 보다 우수한 수열 안정성을 갖는다.

[0076] 도 3은 신선한 및 노화된 CuNatCHA 촉매에 대해, NO_x 전환율 및 N_2O 생성량 또는 형성량 대 온도를 비교한 것을 보여주는 그래프이다. 도 3에서 볼 수 있듯이, CuSynCHA 촉매는 원하지 않는 N_2O 를 덜 생성하면서 NO_x 전환에 대한 높은 선택도를 갖는다. 노화 후, 최대 N_2O 생성량은 450 °C에서 14 ppm이었다.

[0077] <비교 실시예 1>

[0078] K-캐버자이트를 실시예 1에서 기술된 바와 같이 제조하였다.

[0079] NH_4^+ -형태의 캐버자이트를 실시예 1에서 기술된 동일한 실험적 조건을 사용하여 제조하였다. 즉, 질산암모늄의 용액(탈이온수 500 g과 혼합된 54 중량% 질산암모늄 500 g)에서 K-캐버자이트 100 g을 교환하였다. 슬러리를 80 °C에서 1 시간 동안 교반함으로써 교환을 수행하였는데, 그 동안에 pH는 2.57 내지 3.2이었다. 이어서 고체를 뮤흐너 필터 상에서 여과하고 여과액이 200 μS 미만의 전도도를 가질 때까지 세척하였다. 이어서 분말을 16 시간 동안 건조시켰다. 이러한 이온-교환을 반복하여 총 6 번의 암모늄 교환을 달성하고, 각각의 실험 후에 화학적 분석 결과를 표 1에 기록한다. 암모늄 교환 단계들 사이에는 어떠한 중간 하소 단계도 수행하지 않았다. 이러한 실시예는 칼륨을 약 1.72 중량% 미만의 값으로 제거할 수 있기 위해서는 중간 하소가 유용하다는 것을 보여준다.

[0080]

<표 1>

암모늄 이온-교환 단계의 번호	제올라이트 내 K ₂ O 농도(중량%)
1	9.92
2	5.83
3	3.96
4	2.89
5	2.39
6	1.72

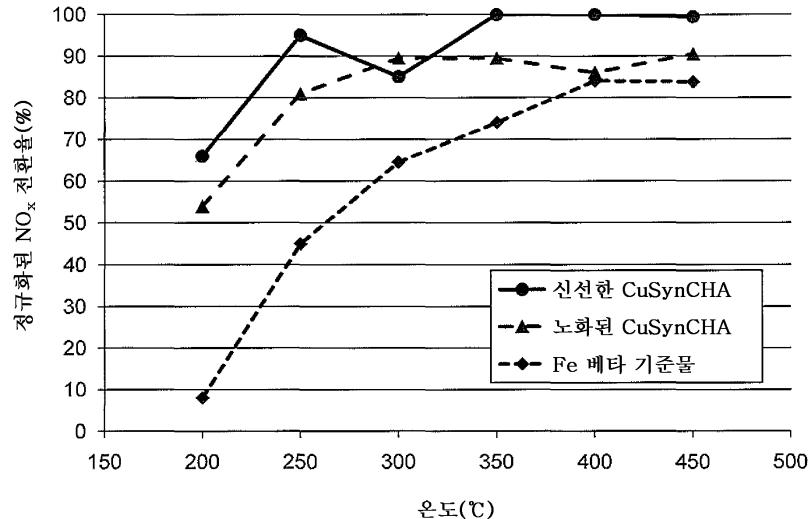
[0081]

[0082]

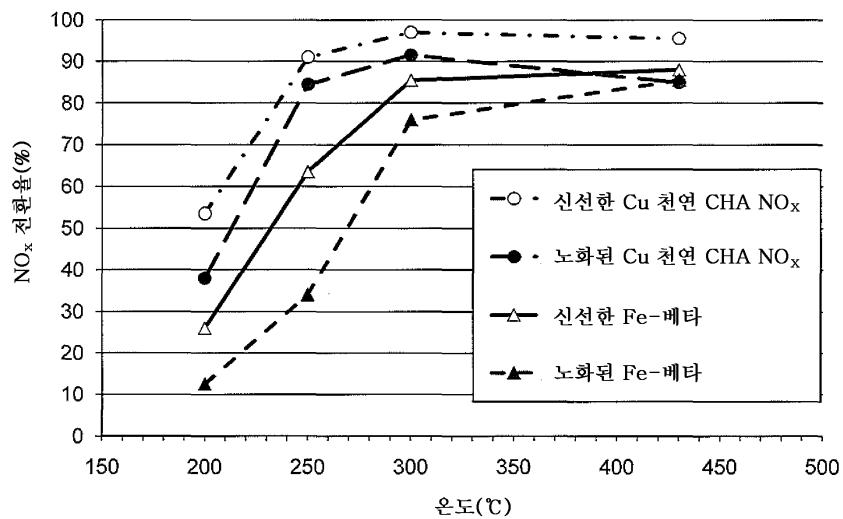
본 발명은 본원에서 특정한 실시양태를 참고로 기술되었지만, 이러한 실시양태는 본 발명의 원칙 및 응용을 단지 예시할 뿐이라는 것을 이해해야 한다. 따라서, 하기 특허청구범위에서 정의된 바와 같은 본 발명의 개념 및 범주에서 벗어나지 않게 수많은 개질을 예시적인 실시양태에 가할 수 있고 기타 배열을 고안할 수 있다는 것을 이해해야 한다.

도면

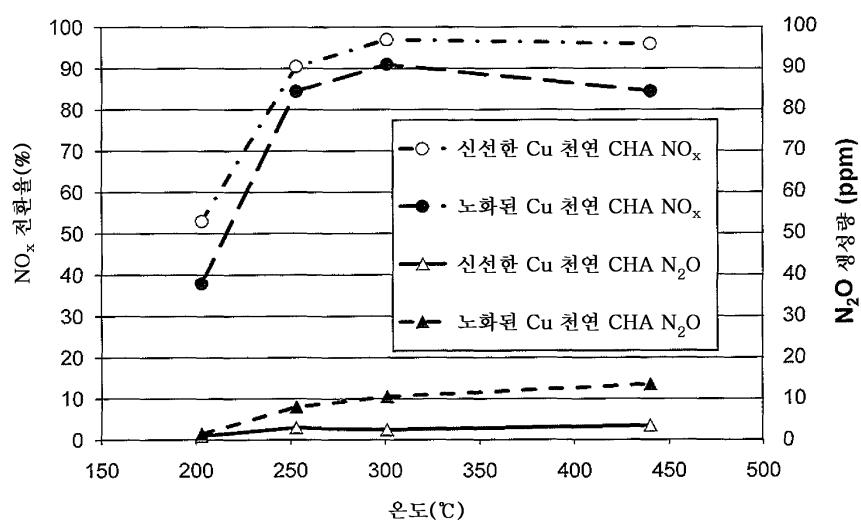
도면1



도면2



도면3



도면4

