(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년04월04일
(11) 등록번호 10-1965943
(24) 등록일자 2019년03월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/94 (2006.01) *B01D 53/56* (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01) *B01J 29/70* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 53/9418 (2013.01)
B01D 53/56 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7033642(분할)
(22) 출원일자(국제) 2008년04월24일
심사청구일자 2016년11월30일
(85) 번역문제출일자 2016년11월30일
(65) 공개번호 10-2016-0142411
(43) 공개일자 2016년12월12일
(62) 원출원 특허 10-2015-7010306
원출원일자(국제) 2008년04월24일
심사청구일자 2015년05월21일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2008/001451
(87) 국제공개번호 WO 2008/132452
국제공개일자 2008년11월06일
(30) 우선권주장
PCT/GB2007/050216 2007년04월26일 영국(GB)
(56) 선행기술조사문헌
WO2006064805 A1*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 1 항

(73) 특허권자
존슨 맛쎄이 퍼블릭 리미티드 컴파니
영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링던 스트리트 25 5티에이치 플로어
(72) 발명자
앤더슨, 폴, 조셉
미국 19462 펜실베니아주 플라이마우스 미팅 브리톤 로드 355
콜리어, 질리안, 일레인
영국 알지4 7엔엘 리딩 카베르샴 모어캠비 애비뉴 12
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 김영

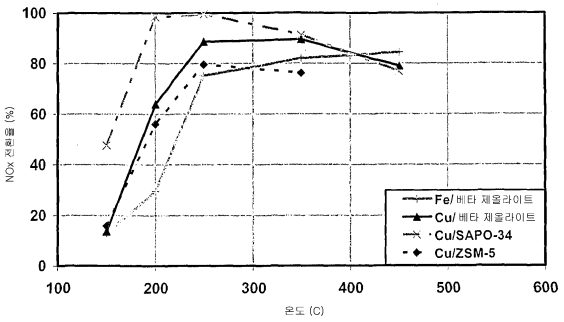
심사관 : 김상준

(54) 발명의 명칭 **전이 금속 / 제올라이트 SCR 촉매**

(57) 요 약

본 발명은 1종 이상의 전이 금속을 함유하는 제올라이트 촉매의 존재하에 질소 산화물을 질소 환원제와 접촉시켜 기체 중 질소 산화물을 질소로 전환시키는 방법에 관한 것으로, 여기서 상기 제올라이트는 최대 고리 크기의 8개 사면체 원자를 함유하는 소형 세공 제올라이트이고, 상기 1종 이상의 전이 금속은 Cr, Mn, Fe, Co, Ce, Ni, Cu, Zn, Ga, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Re, Ir 및 Pt로 이루어진 군에서 선택된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 23/72 (2013.01)
B01J 29/70 (2013.01)
B01D 2255/50 (2013.01)

(72) 발명자
카시, 존, 레오넬로
영국 티에스10 4큐엘 클레브랜드 레드카 웨스트 다이크 로드 501
첸, 하이-잉
미국 19428 펜실베니아주 콘쇼호켄 아덴 로드 320
페데이코, 조셉, 마이클
미국 19342 펜실베니아주 글렌 밀스 체버스 드라이브 9308
푸, 로드니, 콕, 신
영국 알지4 9엔에이치 리딩 소닝 코몬 블라운츠 코트 존슨 맛쎄이 테크놀로지 센터
라자람, 라즈, 라오
영국 에스엘3 7피에이치 슬라우 버클랜드 애비뉴 34

(56) 선행기술조사문헌
KR1020060054423 A*
KR1020070041443 A*
WO2000072965 A1*
KR1019960000008 B1*
US05589147 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명 세 서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

Cu를 분자체의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 5 중량% 함유하고, 실리카-대-알루미나 비가 8 내지 150이며, LEV 골격을 갖는 소형 세공 알루미노실리케이트 분자체를 함유하는, 질소 환원제의 존재하에서 NO_x의 선택적 환원을 위한 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매를 포함하고,

추가로 알루미나, 실리카, 비-제올라이트 실리카-알루미나, 천연 점토, TiO_2, ZrO_2, 및 SnO_2로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 바인더를 포함하는 촉매 워시코트를 포함하는 촉매 제품이며,

상기 워시코트는 금속 유동-통과 기판, 세라믹 유동-통과 기판, 벽류(wall-flow) 필터, 및 소결된 금속 필터로 이루어진 군에서 선택되는 기판 상에 코팅되는 것인 촉매 제품.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전이 금속-함유 제올라이트 촉매의 존재하에 질소 산화물을 질소 환원제와 접촉시킴으로써, 운송수단용 희박-연소 내연 엔진의 배출 기체와 같은 기체 중의 질소 산화물을 질소로 전환하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 암모니아 또는 요소와 같은 질소 화합물에 의한 NO_x의 선택적 촉매 환원 (SCR)은 원래 산업용의 고정식 적용분야 처리를 위하여 개발되었다. SCR 기술은 1970년대 후반에 일본의 화력 발전소에서 처음으로 사용되었으며, 1980년대 중반 이후 유럽에서 광범위한 적용분야에 사용되었다. 미국에서는, 1990년대에 가스 터빈용으로 SCR 시스템이 도입되었으며, 더 최근에는 석탄-연소 발전소에서 사용되어 왔다. 석탄-연소 열병합발전 설비 및 가스 터빈 이외에, SCR의 적용분야에는 화학 가공 산업의 설비와 정련 가열기 및 보일러, 노, 코크스 오븐, 도시 폐기물처리 설비 및 소각로가 포함된다. 더욱 최근에는, 유럽, 일본 및 미국에서 수많은 운송수단용 (고정식) 적용분야, 예컨대 디젤 배출 기체 처리를 위한 SCR 기술 기반의 NO_x 환원 시스템이 개발되고 있다.

[0003] NH_3 SCR 시스템에서는 몇 가지 화학 반응들이 이루어지는데, 이들 모두는 NO_x를 질소로 환원하는 바람직한 반응을 나타낸다. 주요 반응은 하기의 반응식 (1)로 표시된다.

[0004] <반응식 1>

[0005] $4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$

[0006] 산소와의 경쟁적이며 비-선택적인 반응은 2차적인 방출을 생성시킬 수 있거나, 또는 비생산적으로 암모니아를 소비할 수 있다. 이와 같이 비-선택적인 한 가지 반응은 하기의 반응 (2)로 표시되는 암모니아의 완전 산화이다.

[0007] <반응식 2>

[0008] $4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$

[0009] 또한 부반응은, 하기 반응식 (3)으로 표시된 바와 같이, N_2O와 같은 바람직하지 않은 생성물로 이어질 수 있다.

[0010] <반응식 3>

[0011] $4NH_3 + 5NO + 3O_2 \rightarrow 4N_2O + 6H_2O$

[0012] 알루미노실리케이트 제올라이트가 NH_3를 사용한 NO_x의 SCR을 위한 촉매로서 사용된다. 한 가지 적용분야는 운송수단용 디젤 엔진의 NO_x 방출을 제어하는 것으로서, 환원제는 요소와 같은 암모니아 전구체로부터, 또는 원래 주입되는 암모니아에 의해 수득가능하다. 촉매촉진 활성을 증진하기 위하여, 전이 금속이 알루미노실리케이트 제올라이트에 혼입된다. 가장 보편적으로 시험되는 전이 금속 제올라이트는 Cu/ZSM-5, Cu/베타, Fe/ZSM-5 및 Fe/베타인데, 이들이 상대적으로 넓은 온도 활성 영역을 가지고 있기 때문이다. 일반적으로, Cu-기재 제올라이트 촉매가 Fe-기재 제올라이트 촉매에 비해 더 우수한 저온 NO_x 환원 활성을 나타낸다.

[0013] 그러나 사용시에 ZSM-5 및 베타 제올라이트는 수많은 결점을 가진다. 이들은 고온 수열 노화시 탈알루미늄화(dealumination)에 민감해서, 특히 Cu/베타 및 Cu/ZSM-5 촉매에서 산도의 손실을 초래한다. 베타- 및 ZSM-5-기재 촉매 모두는 또한 탄화수소에 의해 영향을 받는데, 이것은 비교적 저온에서 촉매 상에 흡착되어 촉매 시스템의 온도가 상승할 때 산화되면서 심한 발열을 생성시킴으로써, 촉매를 열적으로 손상시킬 수 있다. 저온-개시시에 촉매 상에 상당량의 탄화수소가 흡착될 수 있는 운송수단용 디젤 적용분야에서 이와 같은 문제가 특히 심각하며; 또한, 베타 및 ZSM-5 제올라이트는 탄화수소에 의해 코크스화되는 경향이 있다.

[0014] 일반적으로, Cu-기재 제올라이트 촉매는 Fe-기재 제올라이트 촉매에 비해 열적으로 내구성이 덜하며, 더 높은 농도의 N_2O를 생성시킨다. 그러나, 이것은 상응하는 Fe-제올라이트 촉매에 비해 사용시 더 적은 암모니아를 슬립(slip)한다는 점에서 바람직한 장점을 가진다.

[0015] 전이 금속을 함유하는 알루미노포스페이트 제올라이트가 알루미노실리케이트 제올라이트 촉매에 비해 탄화수소를 사용한 NO_x의 SCR에 있어서 향상된 촉매촉진 활성 및 뛰어난 열적 안정성을 나타낸다는 것이 보고된 바 있다(희박 NO_x 촉매 또는 "탈NO_x 촉매"로도 알려져 있음 (예, 문헌 [Ishihara *et al.*, Journal of Catalysis, 169 (1997) 93])). 비슷한 맥락에서, WO 2006/064805호는 코로나 방전을 이용한 디젤 엔진 배출 기체 처리용의 전기적 처리 기술에 대해 개시하고 있다. NO_x 환원제 (탄화수소 또는 연료)를 첨가하기 위한 장치와 Cu-SAPO-34 NO_x 환원 촉매의 조합이 전기적 처리 장치의 하류에 배치될 수 있다. 그러나 우리가 아는 바로는, 지금까지 어떠한 문헌에서도 NH_3 (또는 요소)를 사용한 NO_x SCR용의 전이 금속-함유 알루미노포스페이트 제올라이트에 대한 조사는 보고된 바 없다.

[0016] WO 00/72965호는 화석-연료 발전소 및 엔진으로부터의 NO_x 방출 제어를 위한, 암모니아에 의한 일산화질소의 선택적 촉매 환원용의 철 (Fe) 교환 제올라이트에 대해 개시하고 있다. 제안된 상기 Fe-교환, 및 임의로 Fe-희토류-교환, 예컨대 Fe-Ce-교환 제올라이트에는 하기가 포함된다: ZSM-5, 모르데나이트(mordenite), SAPO, 클리놉틸로라이트(clinoptilolite), 차바자이트(chabazite), ZK-4 및 ZK-5. 특정 SAPO 제올라이트가 거명되지는 않았으며, SAPO 제올라이트를 사용한 실험도 개시되지 않았다. 또한, WO '965호는 개시내용이 일련의 세공 크기를 가지는 제올라이트, 즉 대형 (모르데나이트), 중형 (ZSM-5, 클리놉틸로라이트) 및 소형 (차바자이트, ZK-4, ZK-5) 세공의 제올라이트에 적용되며, Fe-ZSM-5가 바람직하다고 교시하고 있다. 중형 및 대형 세공 제올라이트와 비교한 소형 세공 제올라이트 사용시의 어떠한 장점에 대해서도 교시 또는 제안이 없다. 또한, ZK-4 제올라이트는 잠재적으로 수열 불안정성이다.

[0017] US 특허 제4,735,927호는 황 독성화에 대하여 안정성을 가지며, 예추석 형태의 대표면적 티타니아와 천연 또는 합성 제올라이트를 포함하는 압출-유형의 NH_3-SCR 촉매에 대해 개시하고 있다. 상기 제올라이트는 산성 형태이

거나, 또는 촉매촉진 생성물에서 산성의 형태로 열적으로 전환가능해야 한다. 적합한 제올라이트의 예에는 모르데나이트, 천연 클리놉틸로라이트, 에리오나이트(erionite), 휘비석(heulandite), 페리에라이트(ferrierite), 천연 파우자사이트(faujasite) 또는 그의 합성 상응물인 제올라이트 Y, 차바자이트 및 그멜리나이트(gmelinite)가 포함된다. 바람직한 제올라이트는 천연 클리놉틸로라이트이며, 이것은 차바자이트와 같은 또 다른 산 안정성 제올라이트와 혼합될 수 있다. 촉매는 임의로 소량 (원소 중량 기준 0.1% 이상)의 산화 바나듐, 산화 구리, 산화 몰리브덴 또는 이들의 조합의 전구체 형태 촉진제를 포함할 수 있다 (0.2 중량%의 Cu 및 1.6 중량% 이하의 V가 예시되어 있음). 압출-유형의 촉매는 일반적으로 불활성 일체형 기판에 적용된 촉매 코팅에 비해 내구성이 덜하며, 더 낮은 화학적 강도를 가지고, 동일한 활성을 달성하는 데에 더 많은 촉매 물질을 필요로 하며, 제조하기가 더 복잡하다.

[0018] US 특허 제5,417,949호 역시 12 이하의 구속 지수(constraint index)를 가지는 제올라이트와 티타니아 바인더를 포함하는 압출-유형의 NH_3-SCR 촉매에 대해 개시하고 있다. 의도적으로, 전이 금속 촉진제는 존재하지 않는다 ("구속 지수"는 제올라이트에서의 형상-선택성 촉매 거동을 측정하기 위한 시험임. 이것은 경쟁적 조건하에서 *n*-헥산과 그의 이성질체인 3-메틸펜탄의 열분해를 위한 반응 속도를 비교함 (문헌 [V.J. Frillette *et al.*, J Catal. 67 (1991) 218] 참조)).

[0019] US 특허 제5,589,147호는 분자 체(molecular sieve)와 금속을 포함하는 암모니아 SCR 촉매에 대해 개시하고 있으며, 상기 촉매는 일체형 기판(substrate monolith) 상에 코팅될 수 있다. 상기 발명에 유용한 분자 체는 어떠한 특정 분자 체 물질로도 제한되지 않으며, 일반적으로 여기에는 모든 금속실리케이트, 금속포스페이트, 실리코알루미노포스페이트, 그리고 층상 및 주상 층상의 물질이 포함된다. 금속은 통상적으로 주기율표 IIIA, IB, IIB, VA, VIA, VIIA, VIIIA 족의 금속 1종 이상 및 이들의 조합에서 선택된다. 이러한 금속의 예에는 구리, 아연, 바나듐, 크롬, 망간, 코발트, 철, 니켈, 로듐, 팔라듐, 백금, 몰리브덴, 텅스텐, 세륨 중 1종 이상 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0020] US 5,589,147호의 개시내용은 (본원에서 정의되는 바와 같은) 소형 세공 제올라이트가 발명의 공정에 소정 적용성을 가지는 지가 분명하지 않다. 예를 들어, 한편으로는 소정의 소형 세공 제올라이트, 즉 에리오나이트 및 차바자이트가 발명에 사용하기에 가능한 제올라이트로서 언급되고 있으며, 그중에서도 특히 분자 체 SAPO-34가 "고려되고" 있다. 다른 한편으로는, "본 발명의 공정에서 촉매로서 적합한 것을 포함하여" 일부 전형적인 제올라이트에 대한 구속 지수 (CI) 값을 열거한 표가 제시되어 있다. 표의 CI 값 거의 대부분이 10보다 훨씬 아래이며, 그 중 에리오나이트 (316 ℃에서 38) 및 ZSM-34 (371 ℃에서 50)이 두드러진 예외이다. 그러나, 분명한 것은 중간 세공 크기의 제올라이트, 예컨대 약 5로부터 7 옹스트롬 미만까지의 세공 크기를 가지는 것들이 발명의 공정에 바람직하다는 것이다. 특히, 상기 개시는, 결정질내 자유 공간으로의 접근 및 그로부터의 탈출에 대한 구속성을 제공하기 때문에, 중간 세공 크기의 제올라이트가 바람직하다고 설명하고 있다: "중간 세공 크기의 제올라이트는 ... 노말 헥산을 자유롭게 흡착하기에 효과적인 세공 크기를 가지며 ... 결정 내 유일한 세공 영역이 산소 원자의 8-원 고리에 의해 형성되는 경우라면, 노말 헥산에 비해 더 큰 단면의 분자에 대한 접근이 배제됨으로써, 제올라이트는 중간 세공 크기의 물질이 아니다". 압출된 Fe-ZSM-5 만이 예시되어 있다.

[0021] WO 2004/002611호는 세리아-도핑된 알루미노실리케이트 제올라이트를 포함하는 NH_3-SCR 촉매에 대해 개시하고 있다.

[0022] US 6,514,470호는 질소 산화물과 환원제 물질을 함유하는 배출 기체 스트림에서 NO_x를 촉매촉진 환원하기 위한 공정에 대해 개시하고 있다. 촉매는 촉매의 총 중량 기준 약 0.1 중량% 이하의 양으로 알루미늄실리케이트 물질 및 금속을 포함한다. 실시예 모두가 페리에라이트를 사용하고 있다.

[0023] 문헌 [Long *et al.* Journal of Catalysis 207 (2002) 274-285]은 암모니아를 사용한 NO의 선택적 촉매 환원을 위한 Fe^{3+}-교환 제올라이트의 연구에 대해 보고하고 있다. 조사된 제올라이트는 모르데나이트, 클리놉틸로라이트, 베타, 페리에라이트 및 차바자이트였다. 연구된 조건에서 SCR 활성은 하기의 순서로 감소한다는 것이 발견되었다: Fe-모르데나이트 > Fe-클리놉틸로라이트 > Fe-페리에라이트 > Fe-베타 > Fe-차바자이트. Fe-차바자이트 제조에 사용된 차바자이트는 천연 발생 광물질이었다.

[0024] US 특허 제4,961,917호는 약 10 이상의 실리카-대-알루미나 비, 및 약 7 옹스트롬 이상의 평균 동역학적 세공 직경을 가지는 세공에 의해 3개의 모든 결정학적 차원에서 상호연결된 세공 구조를 가지는 제올라이트와 Cu 또는 Fe 촉진제를 포함하는 NH_3-SCR 촉매에 대해 개시하고 있다. 상기 촉매는 높은 활성, 감소된 NH_3 산화 및 감

소된 황 독성화를 가지는 것으로 언급된다. 제올라이트 베타 및 제올라이트 Y가 요구되는 규정을 충족하는 2종의 제올라이트이다.

[0025] US 특허 제3,895,094호는 결정질간 세공 크기 6 옹스트롬 이상의 제올라이트 촉매를 사용하는 NH_3-SCR 공정에 대해 개시하고 있다. 전이 금속을 사용하여 제올라이트를 교환하는 것에 대해서는 언급이 없다.

[0026] US 특허 제4,220,632호 역시 NH_3-SCR 공정에 대해 개시하고 있는데, 이번에는 3-10 옹스트롬 세공 크기의 Na 또는 H 형태 제올라이트를 사용하고 있다.

[0027] WO 02/41991호는 향상된 수열 안정성이 거기에 제공되도록 제올라이트가 사전-처리된, NH_3-SCR용 금속 촉진 제올라이트 베타에 대해 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0028] 상대적으로 우수한 저온 SCR 활성을 가지며, 상대적으로 높은 N_2로의 선택성을 가지고 - 특히 N_2O 형성이 적으며, 상대적으로 우수한 열 내구성을 가지고, 탄화수소 억제에 대하여 상대적으로 내성인 SCR 촉매에 대한 요구가 업계에 존재한다. 드디어, 이와 같은 요구를 충족하거나 그에 부응하는 전이 금속-함유 제올라이트의 군이 발견되었다.

과제의 해결 수단

[0029] 일 양태에 있어서, 본 발명은 1종 이상의 전이 금속을 함유하는 제올라이트 촉매의 존재하에 질소 산화물을 질소 환원제와 접촉시켜 기체 중 질소 산화물을 질소로 전환시키는 방법을 제공하며, 여기서 상기 제올라이트는 최대 고리 크기의 8개 사면체 원자(tetrahedral atom)를 함유하는 소형 세공 제올라이트이고, 상기 1종 이상의 전이 금속은 Cr, Mn, Fe, Co, Ce, Ni, Cu, Zn, Ga, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Re, Ir 및 Pt로 이루어진 군에서 선택된다.

[0030] 본원에서 "1종 이상의 전이 금속을 함유하는 제올라이트 촉매"는 이온 교환, 함침 또는 이소형 치환(isomorphous substitution) 등에 의해 1종 이상의 금속이 첨가된 제올라이트 구조를 의미한다. "전이 금속-함유 제올라이트 촉매"와 "1종 이상의 전이 금속을 함유하는 제올라이트 촉매" 및 유사 용어들은 본원에서 호환가능하게 사용된다.

[0031] 그의 골격 유형 코드 (Framework Type Code)로 제올라이트를 규정함으로써, "정형 물질(Type Material)" 및 임의의 모든 이소형 골격 물질을 포함하고자 한다는 것이 이해될 것이다 (상기 "정형 물질"은 골격 유형을 확립하는 데에 처음으로 사용된 종임). 본 발명에 사용하기 위한 일련의 예시적인 제올라이트 제오타입(zeotype) 골격 물질을 열거하고 있는 표 1을 참조한다. 명확하게 하기 위하여, 다르게 밝히지 않는 한, 본원에서 "차바자이트"와 같은 명칭에 의한 제올라이트의 언급은 그 제올라이트 물질 자체 (이 경우, 천연 발생 유형의 물질인 차바자이트)를 말하는 것으로서, 개별 제올라이트가 속할 수 있는 골격 유형 코드에 의해 지명되는 임의의 다른 물질, 예컨대 소정의 다른 이소형 골격 물질을 말하는 것이 아니다. 따라서 예를 들어 첨부된 청구항이 제올라이트 촉매를 부인하는 경우, 이와 같은 부인은 좁게 해석되어야 하며, 그에 따라 "전이 금속-함유 소형 세공 제올라이트가 Cu/차바자이트가 아닌 경우"는 SAPO-34 또는 SSZ-13과 같은 임의의 이소형 골격 물질이 아닌 그 정형 물질을 배제하고자 하는 것이다. 마찬가지로, 본원에서 FTC의 사용은 그 FTC에 의해 규정되는 정형 물질 및 모든 이소형 골격 물질을 지칭하고자 하는 것이다. 더 이상의 정보를 위해서는, 독자들을 www.iza-online.org의 국제 제올라이트 협회 웹사이트로 인도하는 바이다.

[0032] 천연 발생 (즉, 광물질) 차바자이트와 같은 제올라이트 정형 물질과 그 골격 유형 코드에 속하는 이소형 사이의 구별이 단순히 자의적인 것은 아니며, 대신 나중에 본 발명의 방법에서 활성의 차이로 이어질 수 있는 물질들 사이의 특성 차이를 반영한다. 예를 들면, 문헌 [Long *et al.* Journal of Catalysis 207 (2002) 274-285]를 참조하여 이하에서 언급되는 설명 이외에도, 천연 발생 차바자이트는 SSZ-13과 같은 알루미노실리케이트 이소형에 비해 더 낮은 실리카-대-알루미나 비를 가지며, 천연 발생 차바자이트는 SSZ-13과 같은 알루미노실리케이트 이소형에 비해 더 낮은 산도를 가지고, 본 발명의 방법에서의 물질의 활성이 상대적으로 낮다 (실시예 13에서 Cu/천연 발생 차바자이트의 Cu/SAPO-34와의 비교 참조).

[0033] 본 발명에 사용하기 위한 제올라이트 촉매는 적합한 일체형 기판 상에 코팅될 수 있거나, 또는 압출-유형의 촉

매로서 형성될 수 있으나, 바람직하게는 촉매 코팅으로 사용된다.

[0034] 선행 기술 (예컨대 이상의 배경기술 부문에서 논의된 문헌들)이 질소 환원제를 사용하여 기체 중 질소 산화물을 질소로 전환하기 위하여 1종 이상의 전이 금속을 함유하는 소형 세공 제올라이트를 소수 언급하고 있다 할지라도, 이와 같은 목적에 1종 이상의 전이 금속을 함유하는 소형 세공 제올라이트를 사용하는 것의 구체적인 장점을 발견할 수 있다는 것이 선행 기술에는 인식되어 있지 않다. 따라서, 선행 기술은 1종 이상의 전이 금속을 함유하는 대형, 중형 및 소형 세공의 제올라이트를 구별 없이 사용하는 것을 제안하고 있다. 이에 따라, 단지 이러한 이유로, 언급되어 있는 1종 이상의 전이 금속을 함유하는 임의의 특정 소형 세공 제올라이트를 배제하고자 한다.

[0035] 이와 관련하여, 일 구현예에서, 제올라이트 촉매는 Co, Ga, Mn, In 또는 Zn 중 1종, 또는 이들 2종 이상의 임의 조합/박비석(epistilbite)이 아니다 (US 특허 제6,514,470호 참조). 또 다른 구현예에서, 전이 금속-함유 소형 세공 제올라이트는 Cu/차바자이트, Mo/차바자이트, Cu-Mo/차바자이트, Cu/에리오나이트, Mo/에리오나이트 또는 Cu-Mo/에리오나이트가 아니다 (US 특허 제4,735,927호 참조). 다른 구현예에서, 전이 금속-함유 소형 세공 제올라이트는 Ce/에리오나이트가 아니다 (WO 2004/002611호 참조). 다른 구현예에서, 전이 금속-함유 소형 세공 제올라이트는 Fe/차바자이트, Fe/ZK-5, Fe/ZK-4, Fe-희토류/차바자이트, Fe-희토류/ZK-5 또는 Fe-희토류/ZK-4가 아니다 (WO 00/72965호 참조). 한편, WO 00/72965호가 Ce/SAPO 제올라이트 및 Ce-희토류/SAPO 제올라이트의 사용을 일반적으로는 개시하고 있다 할지라도, 그것은 SAPO-17, SAPO-18, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-39, SAPO-43 및 SAPO-56와 같이 본 발명에 적용성을 가지는 임의의 특정 소형 세공 SAPO 제올라이트에 대해서는 개시하지 않고 있다. 또 다른 구현예에서, 전이 금속-함유 소형 세공 제올라이트는 Fe/차바자이트가 아니다 (문헌 [Long *et al.* Journal of Catalysis 207 (2002) 274-285] 참조). 이상에서 제시한 이유로, US 특허 제5,589,147호가 본 발명의 방법에 따른 1종 이상의 전이 금속을 함유하는 소형 세공 제올라이트의 사용을 개시하고 있는 것이라고 믿지는 않으나, 안전을 위하여, 또 다른 구현예에 있어서, 제올라이트 촉매는 구리, 아연, 크롬, 망간, 코발트, 철, 니켈, 로듐, 팔라듐, 백금, 몰리브덴, 세륨 또는 이들의 혼합물 중 임의의 1종/알루미노실리케이트 차바자이트, 알루미노실리케이트 에리오나이트, 알루미노실리케이트 ZSM-34 및 SAPO-34 중 임의의 1종이 아니다. 또 다른 구현예에서, 전이 금속-함유 제올라이트 촉매는 LTA 또는 Fe/CHA가 아니다.

[0036] 차바자이트가 본원에서 채택되는 규정에 따른 소형 세공 제올라이트라는 것, 및 상기 언급된 롱(Long) 등의 논문이 Fe/차바자이트가 시험된 모든 촉매들 중에서 가장 저조한 활성을 가진다고 보고하고 있다는 것을 알고 있을 것이다. 어떠한 이론에도 얽매이고자 하는 것은 아니나, 상기 연구에서의 Fe/차바자이트의 저조한 성능은 두 가지 주요 원인에 기인하는 것으로 여겨진다. 첫 번째로, 천연 차바자이트는 칼륨, 나트륨, 스트론튬 및 칼슘을 포함한 염기성 금속 양이온을 함유할 수 있다. 염기성 금속은 제올라이트 산 부위의 알려져 있는 독성물질이기 때문에, 활성의 물질을 수득하기 위해서는, 상기 염기성 금속 양이온이 예컨대 철 양이온으로 교환되어야 할 필요성이 있다. 상기 보고된 연구에서, 천연 광물질은 존재하는 양이온을 "세척 제거"하기 위한 시도로써 NH_4Cl 용액을 사용하여 먼저 처리된다. 그러나, 저조하게 보고된 활성에 대한 한 가지 설명은 상기 연구 차바자이트의 산성 부위가 염기성 금속 양이온에 의해 독성화된 채 남아 있는 것이라 여겨진다.

[0037] 두 번째로, 철 이온은 이온 교환 매체에서 적합한 리간드와 금속 착물 (배위 화합물)을 형성할 수 있다. 이와 관련하여 롱 등이 이온 교환에 $FeCl_2$ 수용액을 사용한 것에 주목하였다. 제올라이트 세공이 상대적으로 작기 때문에, 커다란 배위 화합물이 세공에 위치한 활성 부위로 접근할 수 없었을 수 있다는 것이 가능하다.

[0038] 예컨대 이하의 표 1에서, "MeAPSO" 및 "MeAlPO"는 1종 이상의 금속으로 치환된 제오타입을 의미한다는 것이 이해될 것이다. 적합한 치환체 금속에는 비제한적으로 As, B, Be, Co, Fe, Ga, Ge, Li, Mg, Mn, Zn 및 Zr 중 1종 이상이 포함된다.

[0039] 특정 구현예에서, 본 발명에 사용하기 위한 소형 세공 제올라이트는 알루미노실리케이트 제올라이트, 금속-치환 알루미노실리케이트 제올라이트 및 알루미노포스페이트 제올라이트로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0040] 본 발명에 적용되는 알루미노포스페이트 제올라이트에는 알루미노포스페이트 (AlPO) 제올라이트, 금속 치환 제올라이트 (MeAlPO) 제올라이트, 실리코-알루미노포스페이트 (SAPO) 제올라이트 및 금속 치환 실리코-알루미노포스페이트 (MeAPSO) 제올라이트가 포함된다.

[0041] 해당 조합 역시 소형 세공 제올라이트 자체를 사용하는 것의 장점을 얻을 것이기 때문에, 본 발명이 본 발명에 따른 전이 금속-함유 소형 세공 제올라이트, 및 중형-, 대형- 및 메조(meso)-세공 제올라이트 (전이 금속(들)을 함유하는지 여부에 관계없이)와 같은 비-소형 세공 제올라이트 (금속화 여부에 관계없이) 모두를 포함하는 촉매

코팅 및 압출-유형의 일체형 기판으로까지 확장된다는 것이 이해될 것이다. 본 발명에 사용하기 위한 촉매 코팅 및 압출-유형의 일체형 기판이 전이 금속-함유 소형 세공 제올라이트 2종 이상의 조합을 포함할 수 있다는 것 역시 이해되어야 한다. 또한, 이와 같은 조합 중의 각 소형 세공 제올라이트는 각각이 이상에서 규정된 군에서 선택되는 1종 이상의 전이 금속을 함유할 수 있는데, 예를 들어 첫 번째 소형 세공 제올라이트는 Cu 및 Fe 모두를 함유할 수 있으며, 첫 번째 소형 세공 제올라이트와 조합된 두 번째 소형 세공 제올라이트는 Ce를 함유할 수 있다.

[0042] 본 발명에서, 전이 금속-함유 소형 세공 제올라이트가 NH_3를 사용한 NO_x의 SCR에 유리한 촉매라는 것이 발견되었다. 전이 금속-함유의 중형, 대형 또는 메조-세공 제올라이트 촉매에 비하여, 전이 금속-함유 소형 세공 제올라이트 촉매는 특히 저온에서 상당히 향상된 NO_x 환원 활성을 나타낸다. 이것은 또한 N_2에 대한 고도의 선택성 (예컨대 낮은 N_2O 형성) 및 우수한 수열 안정성을 나타낸다. 또한, 1종 이상의 전이 금속을 함유하는 소형 세공 제올라이트는 더 큰 세공의 제올라이트, 예컨대 ZSM-5와 같은 중형 세공 제올라이트 (10의 최대 고리 크기를 가지는 제올라이트) 또는 베타와 같은 대형 세공 제올라이트 (12의 최대 고리 크기를 가지는 제올라이트)에 비해 탄화수소 억제에 더 내성이다. 본 발명에 사용하기 위한 소형 세공 알루미노포스페이트 제올라이트에는 SAPO-17, SAPO-18, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-39, SAPO-43 및 SAPO-56이 포함된다.

[0043] 일 구현예에서, 소형 세공 제올라이트는 하기로 구성되는 골격 유형 코드의 군에서 선택된다: ACO, AEI, AEN, AFN, AFT, AFX, ANA, APC, APD, ATT, CDO, CHA, DDR, DFT, EAB, EDI, EPI, ERI, GIS, GOO, IHW, ITE, ITW, LEV, KFI, MER, MON, NSI, OWE, PAU, PHI, RHO, RTH, SAT, SAV, SIV, THO, TSC, UEI, UFI, VNI, YUG 및 ZON.

[0044] 본 발명에 적용되는 제올라이트에는 수열 안정성을 향상시키기 위하여 처리된 것들이 포함될 수 있다. 예시적인 수열 안정성 향상 방법에는 하기가 포함된다:

[0045] (i) 하기에 의한 탈알루미늄화: 산 또는 착화제 (예, EDTA-에틸렌디아민테트라아세트산)을 사용한 증자 및 산 추출; 산 및/또는 착화제를 사용한 처리; $SiCl_4$의 기체성 스트림을 사용한 처리 (제올라이트 골격의 Al을 Si로 치환);

[0046] (ii) 양이온 교환 - La와 같은 다가 양이온의 사용; 및

[0047] (iii) 인 함유 화합물의 사용 (예컨대 US 특허 제5,958,818호 참조).

[0048] 소형 세공 제올라이트는 분자 체 효과에 의해 탄화수소의 유해 효과를 최소화할 수 있으며, 그에 따라 소형 세공 제올라이트는 NO 및 NH_3가 세공 내부의 활성 부위로 확산되는 것을 가능케 하는 반면, 탄화수소 분자의 확산은 제한되는 것으로 여겨진다. 이와 관련하여, NO (3.16 Å) 및 NH_3 (2.6 Å) 모두의 동역학적 직경은 예컨대 디젤 엔진 배기에 존재하는 통상적인 탄화수소의 그것 (C_3H_6 ~ 4.5 Å, n-C_8H_{18} ~ 4.30 Å 및 C_7H_8 ~ 6.0 Å)에 비해 더 작다. 따라서, 일 구현예에서, 본 발명에 사용하기 위한 소형 세공 제올라이트 촉매는 하나 이상의 차원에서 4.3 Å 미만의 세공 크기를 가진다. 적합한 소형 세공 제올라이트의 예시적인 예들을 표 1에 제시하였다.

[0049] <표 1>

표 1: 본 발명에 적용되는 소형 세공 제올라이트의 세부사항

제올라이트 골격 유형 (골격 유형 코드 기준)	정형 물질* 및 예시적 이소형 골격 구조	차원	세공 크기 (Å)	부가 정보
ACO	*ACP-1	3D	3.5 x 2.8, 3.5 x 3.5	고리 크기 - 8, 4
AEI	*AlPO-18	3D	3.8 x 3.8	고리 크기 – 8, 6, 4
	[Co_7Al-P-O]-AEI			
	SAPO-18			
	SIZ-8			
	SSZ-39			
AEN	*AlPO-EN3	2D	4.3 x 3.1, 2.7 x 5.0	고리 크기 – 8, 6, 4
	AlPO-53(A)			
	AlPO-53(B)			
	[Ga-P-O]-AEN			
	CFSAPO-1A			
	CoIST-2			
	IST-2			
	JDF-2			
	MCS-1			
	MnAPO-14			
	Mu-10			
	UiO-12-500			
	UiO-12-as			
AFN	*AlPO-14	3D	1.9 x 4.6, 2.1 x 4.9, 3.3 x 4.0	고리 크기 – 8, 6, 4
	|($C_3N_2H_{12}$)-|[Mn-Al-P-O]-AFN			
	GaPO-14			
AFT	*AlPO-52	3D	3.8 x 3.2, 3.8 x 3.6	고리 크기 – 8, 6, 4
AFX	*SAPO-56	3D	3.4 x 3.6	고리 크기 – 8, 6, 4
	MAPSO-56, M=Co, Mn, Zr			
	SSZ-16			
ANA	* 방비석	3D	4.2 x 1.6	고리 크기 – 8, 6, 4
	$AlPO_4$-폴루사이트			
	AlPO-24			

[0050]

[0051]

제올라이트 골격 유형 (골격 유형 코드 기준)	정형 물질* 및 예시적 이소형 골격 구조	차원	세공 크기 (Å)	부가 정보
	암모니오류사이트			
	[Al-Co-P-O]-ANA			
	[Al-Si-P-O]-ANA			
	|Cs-|[Al-Ge-O]-ANA			
	|Cs-|[Be-Si-O]-ANA			
	$\|Cs_{16}\|[Cu_8Si_{40}O_{96}]$-ANA			
	|Cs-Fe|[Si-O]-ANA			
	|Cs-Na-(H_2O)|[Ga-Si-O]-ANA			
	[Ga-Ge-O]-ANA			
	|K-|[B-Si-O]-ANA			
	|K-|[Be-B-P-O]-ANA			
	|Li-|[Li-Zn-Si-O]-ANA			
	|Li-Na|[Al-Si-O]-ANA			
	|Na-|[Be-B-P-O]-ANA			
	$\|(NH_4)$-|[Be-B-P-O]-ANA			
	$\|(NH_4)$-|[Zn-Ga-P-O]-ANA			
	[Zn-As-O]-ANA			
	Ca-D			
	상화라이트			
	류사이트			
	Na-B			
	폴루사이트			
	와이라카이트			
APC	*AlPO-C	2D	3.7 x 3.4, 4.7 x 2.0	고리 크기 – 8, 6, 4
	AlPO-H3			
	CoAPO-H3			
APD	*AlPO-D	2D	6.0 x 2.3, 5.8 x 1.3	고리 크기 – 8, 6, 4
	APO-CJ3			
ATT	*AlPO-12-TAMU	2D	4.6 x 4.2, 3.8 x 3.8	고리 크기 – 8, 6, 4
	AlPO-33			
	RMA-3			
CDO	*CDS-1	2D	4.7 x 3.1, 4.2 x 2.5	고리 크기 – 8, 5
	MCM-65			

[0052]

제올라이트 골격 유형 (골격 유형 코드 기준)	정형 물질* 및 예시적 이소형 골격 구조	차원	세공 크기 (Å)	부가 정보
	UZM-25			
CHA	* 차바자이트	3D	3.8 x 3.8	고리 크기 – 8, 6, 4
	AlPO-34			
	[Al-As-O]-CHA			
	[Al-Co-P-O]-CHA			
	|Co| [Be-P-O]-CHA			
	$\|Co_3(C_6N_4H_{24})_3(H_2O)_9\|$ $[Be_{18}P_{18}O_{72}]$-CHA			
	[Co-Al-P-O]-CHA			
	|Li-Na| [Al-Si-O]-CHA			
	[Mg-Al-P-O]-CHA			
	[Si-O]-CHA			
	[Zn-Al-P-O]-CHA			
	[Zn-As-O]-CHA			
	CoAPO-44			
	CoAPO-47			
	DAF-5			
	GaPO-34			
	K- 차바자이트			
	린데 D			
	린데 R			
	LZ-218			
	MeAPO-47			
	MeAPSO-47			
	(Ni(데타)$_2$)-UT-6			
	Phi			
	SAPO-34			
	SAPO-47			
	SSZ-13			
	UiO-21			
	윌헨더소나이트			
	ZK-14			
	ZYT-6			
DDR	* 데카-도데카실 3R	2D	4.4 x 3.6	고리 크기 – 8, 6, 5, 4
	[B-Si-O]-DDR			
	시그마 -1			
	ZSM-58			
DFT	*DAF-2	3D	4.1 x 4.1, 4.7 x 1.8	고리 크기 – 8, 6, 4
	ACP-3, [Co-Al-P-O]-DFT			

[0053]

제올라이트 골격 유형 (골격 유형 코드 기준)	정형 물질* 및 예시적 이소형 골격 구조	차원	세공 크기 (Å)	부가 정보
	[Fe-Zn-P-O]-DFT			
	[Zn-Co-P-O]-DFT			
	UCSB-3GaGe			
	UCSB-3ZnAs			
	UiO-20, [Mg-P-O]-DFT			
EAB	*TMA-E	2D	5.1 x 3.7	고리 크기 – 8, 6, 4
	벨버자이트			
EDI	* 에딩토나이트	3D	2.8 x 3.8, 3.1 x 2.0	고리 크기 – 8, 4
	$\lvert(C_3H_{12}N_2)_{2.5}\rvert$ $[Zn_5P_5O_{20}]$-EDI			
	[Co-Al-P-O]-EDI			
	[Co-Ga-P-O]-EDI			
	|Li-|[Al-Si-O]-EDI			
	$\lvert Rb_7\ Na\ (H_2O)_3\rvert$ $[Ga_8Si_{12}O_{40}]$-EDI			
	[Zn-As-O]-EDI			
	K-F			
	린데 F			
	제올라이트 N			
EPI	*에피스틸바이트	2D	4.5 x 3.7, 3.6 x 3.6	고리 크기 – 8, 4
ERI	*에리오나이트	3D	3.6 x 5.1	고리 크기 – 8, 6, 4
	AlPO-17			
	린데 T			
	LZ-220			
	SAPO-17			
	ZSM-34			
GIS	* 지스몬딘	3D	4.5 x 3.1, 4.8 x 2.8	고리 크기 – 8, 4
	아미사이트			
	[Al-Co-P-O]-GIS			
	[Al-Ge-O]-GIS			
	[Al-P-O]-GIS			
	[Be-P-O]-GIS			
	$\lvert(C_3H_{12}N_2)_4\rvert$ $[Be_8P_8O_{32}]$-GIS			
	$\lvert(C_3H_{12}N_2)_4\rvert$ $[Zn_8P_8O_{32}]$-GIS			
	[Co-Al-P-O]-GIS			
	[Co-Ga-P-O]-GIS			
	[Co-P-O]-GIS			

[0054]

제올라이트 골격 유형 (골격 유형 코드 기준)	정형 물질* 및 예시적 이소형 골격 구조	차원	세공 크기 (Å)	부가 정보
	$\|Cs_4\|[Zn_4B_4P_8O_{32}]$-GIS			
	[Ga-Si-O]-GIS			
	[Mg-Al-P-O]-GIS			
	$\|(NH_4)_4\|[Zn_4B_4P_8O_{32}]$-GIS			
	$\|Rb_4\|[Zn_4B_4P_8O_{32}]$-GIS			
	[Zn-Al-As-O]-GIS			
	[Zn-Co-B-P-O]-GIS			
	[Zn-Ga-As-O]-GIS			
	[Zn-Ga-P-O]-GIS			
	가로나이트			
	고빈사이트			
	MAPO-43			
	MAPSO-43			
	Na-P1			
	Na-P2			
	SAPO-43			
	TMA- 지스몬딘			
GOO	* 구세크리카이트	3D	2.8 x 4.0, 2.7 x 4.1, 4.7 x 2.9	고리 크기 – 8, 6, 4
IHW	*ITQ-32	2D	3.5 x 4.3	고리 크기 – 8, 6, 5, 4
ITE	*ITQ-3	2D	4.3 x 3.8, 2.7 x 5.8	고리 크기 – 8, 6, 5, 4
	Mu-14			
	SSZ-36			
ITW	*ITQ-12	2D	5.4 x 2.4, 3.9 x 4.2	고리 크기 – 8, 6, 5, 4
LEV	* 레빈	2D	3.6 x 4.8	고리 크기 – 8, 6, 4
	AlPO-35			
	CoDAF-4			
	LZ-132			
	NU-3			
	RUB-1 [B-Si-O]-LEV			
	SAPO-35			
	ZK-20			
	ZnAPO-35			
KFI	ZK-5	3D	3.9 x 3.9	고리 크기 - 8, 6, 4
	|18-크라운-6|[Al-Si-O]-KFI			
	[Zn-Ga-As-O]-KFI			

[0055]

제올라이트 골격 유형 (골격 유형 코드 기준)	정형 물질* 및 예시적 이소형 골격 구조	차원	세공 크기 (Å)	부가 정보
	(Cs,K)-ZK-5			
	P			
	Q			
MER	*메를리노아이트	3D	3.5 x 3.1, 3.6 x 2.7, 5.1 x 3.4, 3.3 x 3.3	고리 크기 – 8, 4
	[Al-Co-P-O]-MER			
	|Ba-|[Al-Si-O]-MER			
	|Ba-Cl-|[Al-Si-O]-MER			
	[Ga-Al-Si-O]-MER			
	|K-|[Al-Si-O]-MER			
	$\|NH_4$-|[Be-P-O]-MER			
	K-M			
	린데 W			
	제올라이트 W			
MON	*몬테솜메이트	2D	4.4 x 3.2, 3.6 x 3.6	고리 크기 – 8, 5, 4
	[Al-Ge-O]-MON			
NSI	*Nu-6(2)	2D	2.6 x 4.5, 2.4 x 4.8	고리 크기 – 8, 6, 5
	EU-20			
OWE	*UiO-28	2D	4.0 x 3.5, 4.8 x 3.2	고리 크기 – 8, 6, 4
	ACP-2			
PAU	*파울링자이트	3D	3.6 x 3.6	고리 크기 – 8, 6, 4
	[Ga-Si-O]-PAU			
	ECR-18			
PHI	*필립사이트	3D	3.8 x 3.8, 3.0 x 4.3, 3.3 x 3.2	고리 크기 – 8, 4
	[Al-Co-P-O]-PHI			
	DAF-8			
	하모톰			
	웰사이트			
	ZK-19			
RHO	*Rho	3D	3.6 x 3.6	고리 크기 – 8, 6, 4
	[Be-As-O]-RHO			
	[Be-P-O]-RHO			
	[Co-Al-P-O]-RHO			
	|H-|[Al-Si-O]-RHO			
	[Mg-Al-P-O]-RHO			
	[Mn-Al-P-O]-RHO			
	$\|Na_{16}\ Cs_8\|$ $[Al_{24}Ge_{24}O_{96}]$-RHO			

제올라이트 골격 유형 (골격 유형 코드 기준)	정형 물질* 및 예시적 이소형 골격 구조	차원	세공 크기 (Å)	부가 정보
	|NH_4-[Al-Si-O]-RHO			
	|Rb-[Be-As-O]-RHO			
	갈로실리케이트ECR-10			
	LZ-214			
	파하사페이트			
RTH	*RUB-13	2D	4.1 x 3.8, 5.6 x 2.5	고리 크기 – 8, 6, 5, 4
	SSZ-36			
	SSZ-50			
SAT	*STA-2	3D	5.5 x 3.0	고리 크기 – 8, 6, 4
SAV	*Mg-STA-7	3D	3.8 x 3.8, 3.9 x 3.9	고리 크기 – 8, 6, 4
	Co-STA-7			
	Zn-STA-7			
SBN	*UCSB-9	3D	TBC	고리 크기 – 8, 4, 3
	SU-46			
SIV	*SIZ-7	3D	3.5 x 3.9, 3.7 x 3.8, 3.8 x 3.9	고리 크기 – 8, 4
THO	* 톰소나이트	3D	2.3 x 3.9, 4.0 x 2.2, 3.0 x 2.2	고리 크기 – 8, 4
	[Al-Co-P-O]-THO			
	[Ga-Co-P-O]-THO			
	|Rb_{20}[$Ga_{20}Ge_{20}O_{80}$]-THO			
	[Zn-Al-As-O]-THO			
	[Zn-P-O]-THO			
	[Ga-Si-O]-THO)			
	[Zn-Co-P-O]-THO			
TSC	*쇠르트너라이트	3D	4.2 x 4.2, 5.6 x 3.1	고리 크기 – 8, 6, 4
UEI	*Mu-18	2D	3.5 x 4.6, 3.6 x 2.5	고리 크기 – 8, 6, 4
UFI	*UZM-5	2D	3.6 x 4.4, 3.2 x 3.2 ( )	고리 크기 – 8, 6, 4
VNI	*VPI-9	3D	3.5 x 3.6, 3.1 x 4.0	고리 크기 – 8, 5, 4, 3
YUG	* 유가와라라이트	2D	2.8 x 3.6, 3.1 x 5.0	고리 크기 – 8, 5, 4
	Sr-Q			
ZON	*ZAPO-M1	2D	2.5 x 5.1, 3.7 x 4.4	고리 크기 – 8, 6, 4
	GaPO-DAB-2			
	UiO-7			

[0056]

[0057] 희박-연소 내연 엔진의 배출 기체, 예컨대 운송수단의 배출 기체 중 NO_x를 처리하는 데에 특별한 적용성을 가지는 소형 세공 제올라이트들을 표 2에 제시하였다.

[0058] <표 2>

표 2: 희박-연소 내연 엔진의 배출 기체를 처리하는 데에 사용하기에 바람직한 소형 세공 제올라이트

구조	제올라이트
CHA	SAPO-34
	AlPO-34
	SSZ-13
LEV	레비나이트
	Nu-3
	LZ-132
	SAPO-35
	ZK-20
ERI	에리오나이트
	ZSM-34
	린데 유형 T
DDR	데카-도데카실 3R
	시그마-1
KFI	ZK-5
	18-크라운-6
	[Zn-Ga-As-O]-KFI
EAB	TMA-E
PAU	ECR-18
MER	메를리오나이트
AEI	SSZ-39
GOO	구세크리카이트
YUG	유가와라라이트
GIS	P1
VNI	VPI-9

[0059]

[0060] 본 발명에 사용하기 위한 소형 세공 알루미노실리케이트 제올라이트는 2 내지 300, 임의로 4 내지 200, 바람직하게는 8 내지 150의 실리카-대-알루미나 비 (SAR)를 가질 수 있다. 열 안정성을 향상시키기 위해서는 더 큰 SAR 비가 바람직하나, 이것이 전이 금속 교환에 부정적인 영향을 줄 수 있다는 것을 알고 있을 것이다. 따라서, 바람직한 물질을 선택함에 있어서는, 이러한 두 가지 특성 사이에 균형이 맞추어질 수 있도록 SAR가 고려될 수 있다.

[0061] 질소 산화물을 함유하는 기체는 5,000 hr^{-1} 내지 500,000 hr^{-1}, 임의로 10,000 hr^{-1} 내지 200,000 hr^{-1}의 기체 시간당 공간 속도로 제올라이트 촉매를 접촉할 수 있다.

[0062] 일 구현예에서, 본 발명에 사용하기 위한 소형 세공 제올라이트는 본원에서 규정되는 바와 같은 알루미노포스페이트 제올라이트를 포함하지 않는다. 다른 구현예에서는, 본 발명에 사용하기 위한 (본원에서 규정되는 바와 같은) 소형 세공 제올라이트가 (본원에서 규정되는 바와 같은) 알루미노포스페이트 제올라이트로 제한된다. 다른 구현예에서, 본 발명에 사용하기 위한 소형 세공 제올라이트는 알루미노실리케이트 제올라이트 및 금속 치환 알루미노실리케이트 제올라이트이다 (그리고 본원에서 규정되는 바와 같은 알루미노포스페이트 제올라이트가 아님).

[0063] 본 발명에 사용하기 위한 소형 세공 제올라이트는 3차원의 차원성(dimensionality), 즉 3개의 모든 결정학적 차원에서 상호연결된 세공 구조, 또는 2차원의 차원성을 가질 수 있다. 일 구현예에서, 본 발명에 사용하기 위한 소형 세공 제올라이트는 3차원의 차원성을 가지는 제올라이트로 구성된다. 또 다른 구현예에서는, 본 발명에

사용하기 위한 소형 세공 제올라이트가 2차원의 차원성을 가지는 제올라이트로 구성된다.

[0064] 일 구현예에서, 1종 이상의 전이 금속은 Cr, Ce, Mn, Fe, Co, Ni 및 Cu로 이루어진 군에서 선택된다. 바람직한 구현예에서, 1종 이상의 전이 금속은 Cu, Fe 및 Ce로 이루어진 군에서 선택된다. 특정 구현예에서, 1종 이상의 전이 금속은 Cu로 구성된다. 또 다른 특정 구현예에서, 1종 이상의 전이 금속은 Fe로 구성된다. 다른 특정 구현예에서, 1종 이상의 전이 금속은 Cu 및/또는 Fe이다.

[0065] 1종 이상의 전이 금속-함유 제올라이트에 포함될 수 있는 1종 이상의 전이 금속의 합계는 1종 이상의 전이 금속을 함유하는 제올라이트 촉매의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 20 중량%일 수 있다. 일 구현예에서, 포함될 수 있는 1종 이상의 전이 금속의 합계는 0.1 내지 10 중량%일 수 있다. 특정 구현예에서, 포함될 수 있는 1종 이상의 전이 금속의 합계는 0.5 내지 5 중량%이다.

[0066] 본 발명에 사용하기에 바람직한 전이 금속-함유 2차원 소형 세공 제올라이트는 Cu/Nu-3와 같은 Cu/LEV로 구성되는 반면, 본 발명에 사용하기에 바람직한 전이 금속-함유 3차원 소형 세공 제올라이트/알루미노포스페이트 제올라이트는 Cu/SAPO-34 또는 Cu/SSZ-13과 같은 Cu/CHA로 구성된다. 또 다른 구현예에서, 특히 예를 들면 적합한 산화 촉매를 사용하는 것 (이하 참조)에 의해 NO/NO_2의 비가 약 1:1로 조정되는 경우에는, Fe-CHA, 예컨대 Fe/SAPO-34 또는 Fe/SSZ-13과 같은 Fe-함유 제올라이트 촉매가 바람직하다. 예비 분석에 따르면, Cu/SSZ-13 및 Cu/Nu-3가 등가의 Cu/SAPO-34에 비해 장기간의 심한 고온 희박 수열 노화 (4.5% H_2O/공기 혼합물 중에서 3시간 동안 900 ℃, 실시예 4 참조)에 대하여 더 내성인 것으로 나타난다.

[0067] 1종 이상의 전이 금속은 어떠한 가능한 방법으로도 제올라이트에 포함될 수 있다. 예를 들면, 제올라이트가 합성된 후, 예컨대 초기 침윤(incipient wetness) 또는 교환 공정에 의해 그것이 첨가될 수 있거나; 또는 제올라이트 합성시에 1종 이상의 금속이 첨가될 수 있다.

[0068] 본 발명에 사용하기 위한 제올라이트 촉매는 예컨대 워시코트(washcoat) 구성요소로서 금속 또는 세라믹제 유동-통과 일체형 기판 또는 여과 기판, 예컨대 벽류(wall-flow) 필터 또는 소결된 금속 또는 부분 필터 (예컨대 WO 01/80978호 또는 EP 1057519호에 개시되어 있는 바와 같음, 후자의 문헌은 적어도 그를 통한 매연의 통과를 늦추는 소용돌이형의 유동 경로를 포함하는 기판에 대해 기술하고 있음)와 같은 적합한 일체형 기판 상에 코팅될 수 있다. 다르게는, 본 발명에 사용하기 위한 제올라이트는 직접 기판상으로 합성될 수 있다. 다르게는, 본 발명에 따른 제올라이트 촉매는 압출-유형 유동-통과 촉매로 형성될 수 있다.

[0069] 본 발명에 사용하기 위한 1종 이상의 전이 금속을 함유하는 소형 세공 제올라이트 촉매는 적합한 일체형 기판상에 코팅된다. 압출 유형 일체형 기판 제조용 일체형 기판상에의 코팅을 위한 것으로서 본 발명에 사용하기 위한 제올라이트를 함유하는 워시코트 조성물은 알루미나, 실리카, (비 제올라이트) 실리카-알루미나, 천연 발생 점토, TiO_2, ZrO_2, 및 SnO_2로 이루어진 군에서 선택되는 바인더를 포함할 수 있다.

[0070] 일 구현예에서, 질소 산화물은 100 ℃ 이상의 온도에서 환원제에 의해 환원된다. 또 다른 구현예에서, 질소 산화물은 약 150 ℃ 내지 750 ℃의 온도에서 환원제에 의해 환원된다. 후자의 구현예는 중량급 및 경량급 디젤 엔진, 특히 예컨대 필터 상류의 배출 시스템에 탄화수소를 주입함으로써 활성화되어 재생성되는 (임의로 촉매촉진되는) 디젤 미립자 필터를 포함하는 배출 시스템을 포함하는 엔진으로부터의 배출 기체를 처리하는 데에 특히 유용하며, 여기서 본 발명에 사용하기 위한 제올라이트 촉매는 필터의 하류에 위치하게 된다.

[0071] 특정 구현예에서, 온도 범위는 175 내지 550 ℃이다. 또 다른 구현예에서 온도 범위는 175 내지 400 ℃이다.

[0072] 또 다른 구현예에서, 질소 산화물 환원은 산소의 존재하에 수행된다. 다른 구현예에서, 질소 산화물 환원은 산소의 부재하에 수행된다.

[0073] 본 발명에 사용하기 위한 제올라이트에는 천연 및 합성 제올라이트가 포함되며, 합성 제올라이트가 바람직한데, 상기 제올라이트가 더 균일한: 실리카-대-알루미나 비 (SAR), 결정자 크기, 결정자 형태, 및 불순물 (예컨대 알칼리토 금속) 부재성을 가질 수 있기 때문이다.

[0074] 질소 환원제의 공급원은 암모니아 자체, 히드라진 또는 임의의 적합한 암모니아 전구체, 예컨대 요소 ($(NH_2)_2CO$), 암모늄 카르보네이트, 암모늄 카르바메이트, 암모늄 수소 카르보네이트 또는 암모늄 포르메이트일 수 있다.

[0075] 본 방법은 내연 엔진 (이동식인지 고정식인지에 관계없이), 가스 터빈, 및 석탄 또는 석유 연소 발전소와 같은 연소 공정으로부터 유래하는 기체에서 수행될 수 있다. 본 방법은 정련과 같은 산업 공정, 정련 가열기 및 보

일러, 노, 화학 가공 산업, 코크스 오븐, 도시 폐기물처리 설비 및 소각로, 커피 볶음 설비 등으로부터의 기체를 처리하는 데에 사용될 수도 있다.

[0076] 특정 구현예에서, 본 방법은 디젤 엔진, 희박-연소 가솔린 엔진, 또는 액체 석유 가스 또는 천연 가스에 의해 구동되는 엔진과 같은 운송수단용 희박 연소 내연 엔진으로부터의 배출 기체를 처리하는 데에 사용된다.

[0077] 다른 양태에 있어서, 본 발명은 유동하는 배출 기체를 운반하기 위한 도관, 질소 환원제의 공급원, 배출 기체의 유동 경로에 배치되며 1종 이상의 전이 금속을 함유하는 제올라이트 촉매, 및 제올라이트 촉매의 상류에서 유동하는 배출 기체로 질소 환원제를 계량투입하기 위한 수단을 포함하며, 여기서 상기 제올라이트 촉매는 최대 고리 크기의 8개 사면체 원자를 함유하는 소형 세공 제올라이트이고, 상기 1종 이상의 전이 금속은 Cr, Mn, Fe, Co, Ce, Ni, Cu, Zn, Ga, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Re, Ir 및 Pt로 이루어진 군에서 선택되는 것인, 운송수단용 희박 연소 내연 엔진을 위한 배출 시스템을 제공한다.

[0078] 의심을 피하기 위하여, 본 발명의 배출 시스템 양태에 사용하기 위한 소형 세공 전이 금속-함유 제올라이트에는 이상에서 기술된 바와 같은 본 발명에 따른 방법에서 사용되는 모든 것이 포함된다.

[0079] 일 구현예에서, 제올라이트 촉매는 유동-통과 일체형 기판 (즉, 전체 부품을 축방향으로 진행하여 통과하는 많은 작고 평행한 채널들을 가지는 허니컴 일체형 촉매 지지체 구조), 또는 이상에서 기술된 바와 같은 벽류 필터 등과 같은 필터 일체형 기판 상에 코팅된다. 또 다른 구현예에서, 제올라이트 촉매는 압출-유형 촉매로 형성된다.

[0080] 본 시스템은 사용시 100 ℃ 초과, 150 ℃ 초과 또는 175 ℃ 초과에서와 같이 제올라이트 촉매가 원하는 효율 또는 그 이상으로 NO_x 환원을 촉매촉진할 수 있는지가 확인되었을 경우에만 질소 환원제가 유동하는 배출 기체로 계량투입되도록 계량투입 수단을 제어하기 위한 수단을 포함할 수 있다. 제어 수단에 의한 확인은 하기로 이루어진 군에서 선택되는 엔진 상태를 나타내는 1종 이상의 적합한 센서 정보에 의해 보조될 수 있다: 배출 기체 온도, 촉매 상 온도, 액셀러레이터 위치, 시스템에서의 배출 기체의 질량 유량, 진공 다기관(manifold vacuum), 점화 타이밍, 엔진 속도, 배출 기체의 람다 밸브, 엔진에서 분사되는 연료의 양, 배출 기체 재순환 (EGR) 밸브의 위치 및 그에 따른 EGR의 양, 그리고 부스트(boost) 압력.

[0081] 특정 구현예에서, 계량투입은 직접적으로 (적합한 NO_x 센서를 사용하여), 또는 예컨대 엔진 상태를 나타내는 상기언급된 정보들 중 임의의 1종 이상을 예상되는 배출 기체 중 NO_x 함량과 상관시키는 - 제어 수단에 저장된 - 사전-상관 검색 표 또는 맵을 사용하여 간접적으로 측정된 배출 기체 중 질소 산화물의 양에 응답하여 제어된다.

[0082] 조절 수단은 전자 제어 장치 (ECU)와 같은 사전-프로그래밍 프로세서를 포함할 수 있다.

[0083] 질소 환원제의 계량투입은 1:1 NH_3/NO 및 4:3 NH_3/NO_2에서 계산하여 이론적 암모니아의 60% 내지 200%가 SCR 촉매에 진입하는 배출 기체에 존재하도록 조정될 수 있다.

[0084] 다른 구현예에서는, 배출 기체 중 일산화질소를 이산화질소로 산화시키기 위한 산화 촉매가 질소 환원제를 배출 기체로 계량투입하는 지점의 상류에 위치될 수 있다. 일 구현예에서, 산화 촉매는 예컨대 산화 촉매 유입구에서의 배출 기체 온도 250 ℃ 내지 450 ℃에서, 부피 기준 약 4:1 내지 약 1:3의 NO 대 NO_2 비를 가지는 SCR 제올라이트 촉매 진입 기체 스트림을 산출하도록 조정된다. 이와 같은 개념에 대해서는 문헌 [S. Kasaoka *et al.* "Effect of Inlet NO/NO_2 Molar Ratio and Contribution of Oxygen in the Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with Ammonia", Nippon Kagaku Kaishi, 1978, No. 6, pp. 874-881] 및 WO 99/39809호에 개시되어 있다.

[0085] 산화 촉매는 유동-통과 일체형 기판 상에 코팅된 1종 이상의 백금계 금속 (또는 이들의 소정 조합), 예컨대 백금, 팔라듐 또는 로듐을 포함할 수 있다. 일 구현예에서, 상기 1종 이상의 백금계 금속은 백금, 팔라듐, 또는 백금과 팔라듐 모두의 조합이다. 백금계 금속은 알루미나, 제올라이트 예컨대 알루미노실리케이트 제올라이트, 실리카, 비-제올라이트 실리카 알루미나, 세리아, 지르코니아, 티타니아, 또는 세리아와 지르코니아 모두를 함유하는 혼합 또는 복합 산화물과 같은 대표면적 워시코트 구성요소 상에 지지화될 수 있다.

[0086] 다른 구현예에서는, 적합한 필터 기판이 산화 촉매와 제올라이트 촉매 사이에 위치된다. 필터 기판은 상기 언급된 것들 중 어느 것, 예컨대 벽류 필터에서 선택될 수 있다. 필터가 예컨대 상기 논의된 종류의 산화 촉매에 의해 촉매촉진되는 경우, 바람직하게는 질소 환원제를 계량투입하는 지점은 필터와 제올라이트 촉매 사이에 위

치된다. 다르게는, 필터가 촉매촉진되지 않는 경우에는, 질소 환원제를 계량투입하기 위한 수단이 산화 촉매와 필터 사이에 위치될 수 있다. 이와 같은 배열이 WO 99/39809호에 개시되어 있다는 것을 알고 있을 것이다.

[0087] 다른 구현예에서, 본 발명에 사용하기 위한 제올라이트 촉매는 산화 촉매의 하류에 위치된 필터 상에 코팅된다. 필터가 본 발명에 사용하기 위한 제올라이트 촉매를 포함하는 경우, 질소 환원제를 계량투입하는 지점은 바람직하게는 산화 촉매와 필터 사이에 위치된다.

[0088] 일 구현예에서, 제어 수단은 배출 기체 온도가 100 ℃ 이상인 경우에만, 예를 들면 배출 기체 온도가 150 ℃ 내지 750 ℃인 경우에만 질소 환원제를 유동하는 배출 기체로 계량투입한다.

[0089] 다른 양태에서는, 본 발명에 따른 배출 시스템을 포함하는 운송수단용 희박-연소 엔진이 제공된다.

[0090] 상기 운송수단용 희박 연소 내연 엔진은 디젤 엔진, 희박-연소 가솔린 엔진, 또는 액체 석유 가스 또는 천연 가스에 의해 구동되는 엔진일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0091] 본 발명이 더 완전히 이해될 수 있도록, 순수한 예로써 하기의 실시예들을 참조하는 바이며, 첨부된 도면과 관련해서는 하기와 같다:

도 1은 실험실 반응기에서 수행된 비교적 온화한 희박 수열 노화 후, 전이 금속-함유 알루미노실리케이트 촉매를 전이 금속-함유 알루미노포스페이트/소형 세공 제올라이트 촉매와 비교하여, NO_x 전환율 (30,000 hr^{-1}의 기체 시간당 공간 속도에서)을 나타내는 그래프이며;

도 2는 도 1에 나타낸 시험에서의 N_2O 형성을 나타내는 그래프이고;

도 3은 실험실 반응기에서 수행된 비교적 온화한 희박 수열 노화 후, Cu/베타 제올라이트 및 Cu/SAPO-34 촉매를 전이 금속-함유 알루미노포스페이트/소형 세공 제올라이트 촉매와 비교하여, NO_x 전환율 (100,000 hr^{-1}의 기체 시간당 공간 속도에서)을 나타내는 그래프이며;

도 4는 실험실 반응기에서 수행된 비교적 심한 희박 수열 노화 후, 전이 금속-함유 알루미노실리케이트 촉매를 전이 금속-함유 알루미노포스페이트/소형 세공 제올라이트 촉매와 비교하여, NO_x 전환율 (30,000 hr^{-1}의 기체 시간당 공간 속도에서)을 나타내는 그래프이고;

도 5는 새로운 Cu/제올라이트 촉매에 있어서의 NO_x 전환율을 나타내는 그래프이며;

도 6은 노화된 Cu/제올라이트 촉매에 있어서의 NO_x 전환율을 나타내는 그래프이고;

도 7은 도 5의 새로운 Cu/제올라이트 촉매에 있어서의 N_2O 형성을 나타내는 그래프이며;

도 8은 도 6의 노화된 Cu/제올라이트 촉매에 있어서의 N_2O 형성을 나타내는 그래프이고;

도 9는 300 ℃에서의 NH_3 SCR시, Cu/제올라이트 촉매에 대한 HC 종 첨가의 효과를 나타내는 그래프이며;

도 10은 300 ℃에서의 NH_3 SCR시, Cu/제올라이트 촉매에 대한 탄화수소 종 첨가에 이어지는 탄화수소 파괴를 나타내는 그래프이고;

도 11은 150 ℃에서 Cu 제올라이트 촉매로 유동-통과되는 n-옥탄의 흡착 프로필을 나타내는 그래프이며;

도 12는 150 ℃에서의 HC 흡착 후 Cu/제올라이트 촉매에 대한 HC 종의 온도 프로그래밍 탈착 (TPD)의 그래프이고;

도 13은 노화된 Cu/시그마-1, Cu-SAPO-34, Cu/SSZ-13 및 Cu/베타에 있어서의 NO_x 전환 활성을 비교하는, 도 6과 유사한 그래프이며;

도 14는 도 13의 노화된 Cu/제올라이트 촉매에 있어서의 N_2O 형성을 비교하는, 도 8과 유사한 그래프이고;

도 15는 노화된 Cu/ZSM-34, Cu/SAPO-34, Cu/SSZ-13 및 Cu/베타 촉매에 있어서의 NO_x 전환 활성을 비교하는, 도

13과 유사한 그래프이며;

도 16은 Cu-SAPO-34 및 Cu/SSZ-13 촉매의 새로운 것 및 노화된 것의 NO_x 전환 활성을 비교하는 그래프이고;

도 17은 Cu/SAPO-34의 새로운 샘플의 NO_x 전환 활성을 Cu/천연 발생 차바자이트 정형 물질과 비교하는 그래프이며;

도 18은 2개의 온도 데이터 지점에서 새로운 Cu/SAPO-34의 NO_x 전환 활성을 2종의 새로운 Cu/천연 발생 차바자이트 정형 물질의 그것과 비교하는 막대 차트이고;

도 19는 2개의 온도 데이터 지점에서 노화된 Cu/베타, Cu/SAPO-34, Fe/SAPO-34 및 Fe/SSZ-13 촉매의 NO_x 전환 활성을 비교하는 막대 차트이며;

도 20은 새로운 Fe/베타 및 Fe/SSZ-13 촉매에 있어서, 공급물 기체에의 n-옥탄 도입의 탄화수소 억제 효과를 비교하는 막대 차트이고;

도 21은 도 20 실험에서의 n-옥탄 도입에 이어지는 탄화수소 파괴를 나타내는 그래프이며;

도 22는 새로운 Fe/SSZ-13 촉매에 있어서, 공급물 기체 성분으로서 100% NO를 사용하는 것과 1:1 NO:NO_2를 사용하는 것의 NO_x 전환 활성에 대한 효과를 비교하는 막대 차트이고;

도 23은 본 발명에 따른 배출 시스템 구현예의 개략도이다.

도 23은 본 발명에 따른 배출 시스템 구현예의 개략도로서, 여기서 디젤 엔진 (12)은 배기관 (15)을 통하여 엔진으로부터 대기로 배출 기체를 전달하기 위한 배출 라인 (14)을 포함하는 본 발명에 따른 배출 시스템 (10)을 포함한다. 배출 기체의 유동 경로에는, 세라믹 유동-통과 일체형 기판 상에 코팅된 백금 또는 백금/팔라듐 NO 산화 촉매 (16)가 배치된다. 배출 시스템의 산화 촉매 (16) 하류에 위치된 것은 세라믹 벽류 필터 (18)이다.

역시 세라믹 유동-통과 일체형 기판 상에 코팅된 철/소형 세공 제올라이트 SCR 촉매 (20)는 벽류 필터 (18)의 하류에 배치된다. NH_3 산화 클린-업(clean-up) 또는 슬립 촉매 (21)가 SCR 촉매 일체형 기판의 하류 말단에 코팅된다. 다르게는, NH_3 슬립 촉매는 SCR 촉매의 하류에 위치된 별도의 기판 상에 코팅될 수 있다. 저장고 (24)로부터 배출 라인 (14)에서 운반되는 배출 기체로 질소 환원제 유체 (요소 (26))를 도입하기 위한 수단 (주입기 (22))이 제공된다. 주입기 (22)는 밸브 (28)를 사용하여 제어되며, 상기 밸브는 다시 전자 제어 장치 (30)에 의해 제어된다 (점선으로 표시되는 밸브 제어). 전자 제어 장치 (30)는 SCR 촉매의 하류에 위치된 NO_x 센서 (32)로부터 폐쇄 고리 피드백 제어 정보를 수신한다.

사용시에 산화 촉매 (16)는 NO를 NO_2로 약간만 산화시키며, 미립자 물질은 필터 (18)에 포획되어 NO_2 중에서 연소된다. 필터로부터 방출되는 NO_x는 주입기 (22)를 통하여 주입된 요소로부터 유래하는 암모니아의 존재하에 SCR 촉매 (20) 상에서 환원된다. SCR 촉매 상에서의 NO_x 환원에는, 그것이 더욱 용이하게 N_2로 환원되기 때문에, SCR 촉매로 진입하는 배출 기체의 총 NO_x 내용물 중 NO와 NO_2의 혼합물 (약 1:1)이 바람직하다는 것 역시 알고 있다. NH_3 슬립 촉매 (21)는 그렇게 하지 않을 경우 대기로 배출될 NH_3를 산화시킨다. 유사한 배열이 WO 99/39809호에 기술되어 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0092] <실시예>

[0093] **실시예 1 - 새로운 5 중량% Fe/베타베타 또는 SAPO-34, 또는 3 중량% SSZ-**13 제올라이트 촉매의 제조 방법

[0094] 시중에서 구입가능한 베타 제올라이트, SAPO-34 또는 SSZ-13을 NH_4NO_3 용액 중에서 NH_4^+ 이온교환한 다음, 여과하였다. 생성되는 물질을 교반하면서 $Fe(NO_3)_3$ 수용액에 첨가하였다. 상기 슬러리를 여과한 다음, 세척하여 건조하였다. 원하는 금속 적재량을 달성하기 위해서는, 본 절차를 반복할 수 있다. 최종 생성물을 소성하였다.

[0095] **실시예 2 - 새로운 3 중량% Cu/제올라이트의 제조 방법**

[0096] 시중에서 구입가능한 SAPO-34, SSZ-13, 시그마-1, ZSM-34, Nu-3, ZSM-5 및 베타 제올라이트를 NH_4NO_3 용액 중에서 NH_4^+ 이온교환한 다음, 여과하였다. 생성되는 물질을 교반하면서 $Cu(NO_3)_2$ 수용액에 첨가하였다. 상기 슬러리를 여과한 다음, 세척하여 건조하였다. 원하는 금속 적재량을 달성하기 위해서는, 본 절차를 반복할 수 있다. 최종 생성물을 소성하였다.

[0097] **실시예 3 - 희박 수열 노화**

[0098] 실시예 1 및 2에 의해 수득된 촉매를 4.5% H_2O/공기 혼합물 중에서 24시간 동안 750 ℃로 희박 수열 노화시켰다.

[0099] **실시예 4 - 심한 희박 수열 노화**

[0100] 실시예 1 및 2에 의해 수득된 촉매를 4.5% H_2O/공기 혼합물 중에서 1시간 동안 900 ℃로 심하게 희박 수열 노화시켰다.

[0101] **실시예 5 - 장기간의 심한 희박 수열 노화**

[0102] 실시예 1 및 2에 의해 수득된 촉매를 4.5% H_2O/공기 혼합물 중에서 3시간의 기간 동안 900 ℃로 심하게 희박 수열 노화시켰다.

[0103] **실시예 6 - 시험 조건**

[0104] 실시예 1에 따라 제조된 별도의 Fe/베타베타 샘플 및 실시예 2에 따라 제조된 Cu/베타베타, Cu/ZSM-5 및 Cu/SAPO-34를 실시예 3 및 4에 따라 노화시키고, 하기의 기체 혼합물을 사용하여 실험실 장치에서 시험하였다: 350 ppm NO, 350 ppm NH_3, 14% O_2, 4.5% H_2O, 4.5% CO_2, N_2 적량. 결과를 도 1 내지 4에 나타내었다.

[0105] 실시예 2에 따라 제조되고 실시예 3에 따라 노화된 Cu/베타베타, Cu/ZSM-5, Cu/SAPO-34 및 Cu/Nu-3 상에서도 시험을 수행하였는데, 12% O_2가 사용되었다는 것 이외에는 상기와 동일한 기체 혼합물을 사용하여 실험실 장치에서 시험하였다. 결과를 도 5 내지 8에 나타내었다.

[0106] **실시예 7 - n-옥탄 흡착 시험 조건**

[0107] 실험실 장치에 촉매가 적재된 상태에서, 300 ℃에서의 NH_3 SCR (350 ppm NO, 350 ppm NH_3, 12% O_2, 4.5% H_2O, 4.5% CO_2, 적량 N_2)시 1000 ppm (C1 당량으로서)의 프로펜, n-옥탄 또는 톨루엔을 주입하였다. 12% O_2, 4.5% H_2O, 4.5% CO_2, 적량 N_2에서, 10 ℃/분으로 온도에 경사를 줌으로써 탄화수소 탈착을 측정하였다.

[0108] **실시예 8 - 도 1 내지 4에 나타낸 실험 결과**

[0109] 도 1은 온화한 노화 후 일련의 알루미노실리케이트 제올라이트 지지화된 전이 금속 촉매 (Cu/ZSM-5, Cu/베타 및 Fe/베타)에 대비하여 Cu/SAPO-34 촉매의 NO_x 환원 효율을 비교하고 있다. 결과는 Cu/SAPO-34가 NH_3를 사용한 NO_x의 SCR에 있어서 향상된 저온 활성을 가진다는 것을 분명하게 나타낸다.

[0110] 도 2는 촉매 상에서의 N_2O 형성을 비교하고 있다. Cu/SAPO-34 촉매가 다른 2종의 Cu-함유 촉매에 비해 더 낮은 농도의 N_2O를 생성시켰다는 것이 분명하다. Fe-함유 촉매 역시 낮은 N_2O 형성을 나타내나, 도 1에 나타낸 바와 같이, Fe 촉매는 저온에서 덜 활성이다.

[0111] 도 3은 더 높은 기체 시간당 공간 속도에서 시험하여 Cu/베타 촉매에 대비한 Cu/SAPO-34 촉매의 NO_x 환원 효율을 비교하고 있다. Cu/SAPO-34 촉매는 낮은 반응 온도에서 Cu-베타 촉매에 비해 상당히 더 활성이다.

[0112] 도 4는 심한 희박 수열 노화 후 Cu/SAPO-34 촉매와 일련의 알루미노실리케이트 제올라이트 지지화된 전이 금속 촉매 (Cu/ZSM-5, Cu/베타 및 Fe/베타)의 NO_x 환원 효율을 나타낸다. 결과는 Cu/SAPO-34 촉매가 뛰어난 수열 안정성을 가지고 있다는 것을 분명하게 나타낸다.

[0113] **실시예 9 - 도 5 내지 12에 나타낸 실험 결과**

[0114] 도 5에서는, 소형 세공 제올라이트 SAPO-34 및 Nu-3 상에 지지화된 새로운 (즉, 노화되지 않은) Cu의 NH_3 SCR

활성을 더 큰 세공의 제올라이트 상에 지지화된 Cu의 그것과 비교하였다. 심한 희박 수열 조건하에서 노화된 동일 촉매에 있어서의 상응하는 활성은 도 6에 나타내었다. 새로운 것 및 노화된 것의 활성 프로필 비교는 Cu가 소형 세공 제올라이트 상에 지지화되었을 경우에만 알루미노실리케이트 제올라이트에 대하여 수열 안정성이 달성된다는 것을 나타낸다.

[0115] 새로운 촉매 및 노화된 촉매에 대하여 측정된 N_2O 형성을 각각 도 7 및 8에 나타내었다. 결과는 큰 세공을 가지지 않는 제올라이트 상에 Cu를 지지화하는 것에 의해 N_2O 형성이 상당히 감소된다는 것을 분명하게 나타낸다.

[0116] 도 9는 소형 세공 제올라이트 물질의 예로서 SAPO-34 및 Nu-3이 사용되는 경우의 Cu/제올라이트 촉매에 대한 HC의 효과를 비교하고 있다. 비교를 위하여, ZSM-5 및 베타 제올라이트가 각각 중형 및 대형 세공 제올라이트의 예로서 사용되었다. 300 ℃에서의 NH_3 SCR 반응시에 상이한 HC 종들 (프로펜, n-옥탄 및 톨루엔)에 샘플을 노출시켰다. 도 10은 HC 첨가에 이어지는 상응하는 HC 파괴(breakthrough)를 나타낸다.

[0117] 도 11은 150 ℃에서 상이한 Cu/제올라이트 촉매로 유동-통과되는 n-옥탄의 흡착 프로필을 나타낸다. 소형 세공 제올라이트 SAPO-34 및 Nu-3 상에 지지화된 Cu에서는 거의 즉시 HC 파괴가 관찰되는 반면, 베타 제올라이트 및 ZSM-5 상의 Cu에서는 상당한 HC 흡입이 관찰된다. 도 12는 이후의 증가되는 온도의 함수로서의 HC 탈착 프로필을 나타내며, Cu가 더 큰 세공의 제올라이트 상에 지지화되는 경우 다량의 HC가 저장되는 반면, 소형 세공 제올라이트가 사용되는 경우에는 매우 적은 HC가 저장된다는 것을 확인하여 준다.

[0118] **실시예 10 - 도 13 및 14에 나타낸 실험 결과**

[0119] 실시예 2에 따라 제조된 Cu/SSZ-13, Cu/SAPO-34, Cu/시그마-1 및 Cu/베타를 실시예 4에 기술된 방식으로 노화시키고, 실시예 6에 따라 시험하였다. 결과는 도 13에 나타내었는데, 심하게 희박 수열 노화된 Cu/SSZ-13, Cu/SAPO-34 및 Cu/시그마-1 샘플 각각의 NO_x 전환 활성이 상응하는 대형-세공 제올라이트인 Cu/베타의 그것에 비해 상당히 더 우수하다는 것을 알 수 있다. 또한, 도 14에서, Cu/베타가 Cu/소형-세공 제올라이트 촉매에 비해 상당히 더 많은 N_2O를 생성시킨다는 것을 알 수 있다.

[0120] **실시예 11 - 도 15에 나타낸 실험 결과**

[0121] 실시예 2에 따라 제조된 Cu/ZSM-34, Cu/SAPO-34, Cu/SSZ-13 및 Cu/베타를 실시예 3에 기술된 방식으로 노화시키고, 실시예 6에 따라 시험하였다. 결과는 도 15에 나타내었는데, 희박 수열 노화된 Cu/SSZ-13, Cu/SAPO-34 및 Cu/ZSM-34 샘플 각각의 NO_x 전환 활성이 상응하는 대형-세공 제올라이트인 Cu/베타의 그것에 비해 상당히 더 우수하다는 것을 알 수 있다.

[0122] **실시예 12 - 도 16에 나타낸 실험 결과**

[0123] Cu/SSZ-13 및 Cu/SAPO-34의 새로운 샘플을 실시예 2에 따라 제조하고, 상기 샘플을 실시예 5에 기술된 방식으로 노화시켰다. 새로운 (즉, 노화되지 않은) 샘플 및 노화된 샘플을 실시예 6에 따라 시험하고, 결과를 도 16에 나타내었는데, Cu/SSZ-13의 NO_x 전환 활성이 장기간의 심한 희박 수열 노화 후에도 유지된다는 것을 알 수 있다.

[0124] **실시예 13 - 도 17 및 18에 나타낸 실험 결과**

[0125] Cu/SAPO-34 및 Cu/천연 발생 차바자이트 정형 물질 (약 4의 SAR를 가짐)을 실시예 2에 따라 제조하고, 상기 새로운 물질들을 실시예 6에 따라 시험하였다. 결과를 도 17에 나타내었는데, 천연 발생 Cu/차바자이트의 NO_x 전환 활성이 Cu/SAPO-34에 비해 상당히 더 낮다는 것을 알 수 있다. 도 18은 2개의 온도 데이터 지점 (200 ℃ 및 300 ℃)에서 실시예 2에 따라 제조된 2종의 새로운 Cu/천연 발생 차바자이트 정형 물질의 NO_x 전환 활성을 비교하는 막대 차트로서, 제1 차바자이트 물질은 약 4의 SAR를 가지며, 제2 차바자이트 물질은 약 7의 SAR를 가진다. SAR 7 차바자이트의 NO_x 전환 활성이 SAR 4 차바자이트 물질에서보다 더 우수하기는 하나, SAR 7 차바자이트 물질의 활성 역시 새로운 Cu/SAPO-34에 비해 상당히 더 낮다는 것을 알 수 있다.

[0126] **실시예 14 - 도 19에 나타낸 실험 결과**

[0127] 실시예 2에 따라 Cu/SAPO-34 및 Cu/베타를 제조하였다. 실시예 1에 따라 Fe/SAPO-34 및 Fe/SSZ-13을 제조하였다. 상기 샘플을 실시예 4에 따라 노화시키고, 노화된 샘플을 실시예 6에 따라 시험하였다. 350 ℃ 및 450 ℃

데이터 지점에서의 NO_x 활성을 도 19에 나타내었는데, Cu/SAPO-34, Fe/SAPO-34 및 Fe/SSZ-13 샘플이 Cu/베타 참조와 유사하거나 그보다 더 우수한 성능을 나타낸다는 것을 알 수 있다.

[0128] **실시예 15 - 도 20 및 21에 나타낸 실험 결과**

[0129] 실시예 1에 따라 제조된 Fe/SSZ-13 및 Fe/베타를 새로운 상태에서 실시예 7에 기술된 바와 같이 시험하였는데, 여기서 n-옥탄 (배출 기체 중 미연소 디젤 연료의 효과를 모방한 것임)은 8분차에 시험에 도입되었다. 도 20에 나타낸 결과는 시험 8분차, 그러나 n-옥탄이 공급물 기체에 도입되기 전 (HC-)과 n-옥탄이 공급물 기체에 도입된 8분 후 (HC+)에서의 NO_x 전환 활성을 비교하고 있다. Fe/SSZ-13에 비해 Fe/베타 활성이 n-옥탄 도입 후 급격히 감소된다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 효과는 촉매의 코크스화에 기인하는 것으로 여겨진다.

[0130] Fe/베타 촉매의 코크스화가 NO_x 전환 활성의 급격한 감소의 원인이라는 가정은 n-옥탄이 8분차에 공급물 기체로 도입된 후 Fe/SSZ-13 촉매의 하류에서 거의 즉시 C1 탄화수소가 검출되는 도 21에 나타낸 결과에 의해 강화된다. 비교하자면, Fe/베타 샘플의 유출물에서는 상당히 더 적은 양의 C1 탄화수소가 관찰된다. Fe/베타 샘플의 유출물에 상당히 적은 C1 탄화수소가 존재하며, n-옥탄은 어디론가 갔을 것이기 때문에, 상기 결과는 그것이 Fe/베타 촉매 상에 코크스화됨으로써 NO_x 전환 활성의 손실에 기여한다는 것을 암시한다.

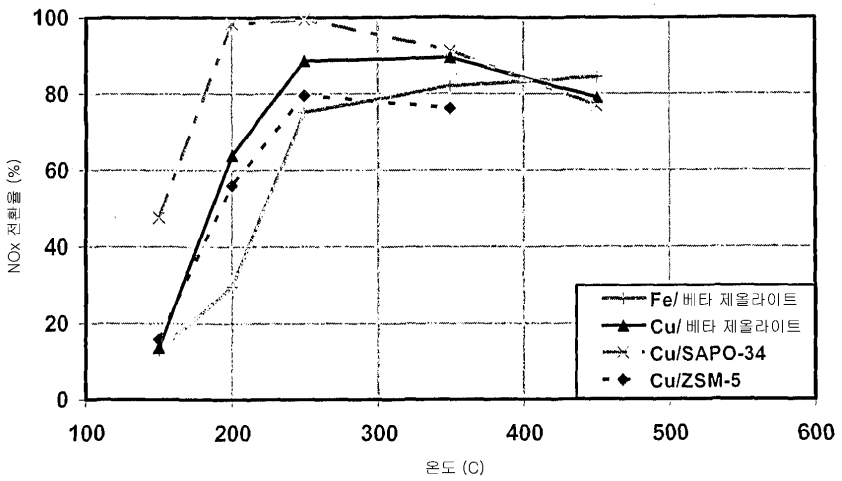
[0131] **실시예 16 - 도 22에 나타낸 실험 결과**

[0132] 실시예 1에 따라 제조된 Fe/SSZ-13을 새로운 상태에서, 즉 노화 없이 실시예 6에 기술된 방식으로 시험하였다. 다음에, 350 ppm NO를 175 ppm NO 및 175 ppm NO_2의 혼합물, 즉 350 ppm의 총 NO_x로 대치한 것 이외에는 동일한 조건을 사용하여 시험을 반복하였다. 양 시험의 결과를 도 22에 나타내었는데, 공급물 기체의 NO_x 중 NO_2 함량을 1:1로 증가시키는 것에 의해 얻어지는 상당한 향상을 알 수 있다. 실행시, NO:NO_2 비는 NH_3-SCR 촉매의 상류에 위치한 적합한 산화 촉매를 사용하여 예컨대 디젤 엔진의 배출 기체 중 NO를 산화시킴으로써 조정될 수 있다.

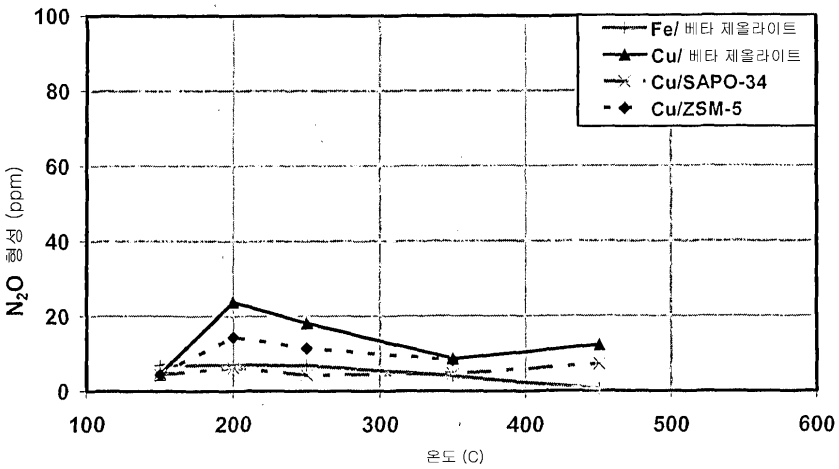
[0133] 어떠한 의심도 피하도록, 본원에서 언급되는 임의의 모든 선행 기술 문헌의 전체 내용은 본원에 참조로써 개재된다.

도면

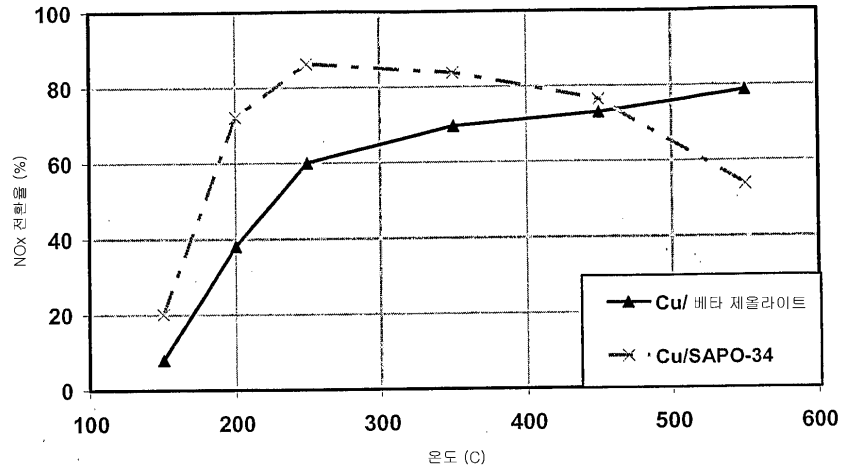
도면1



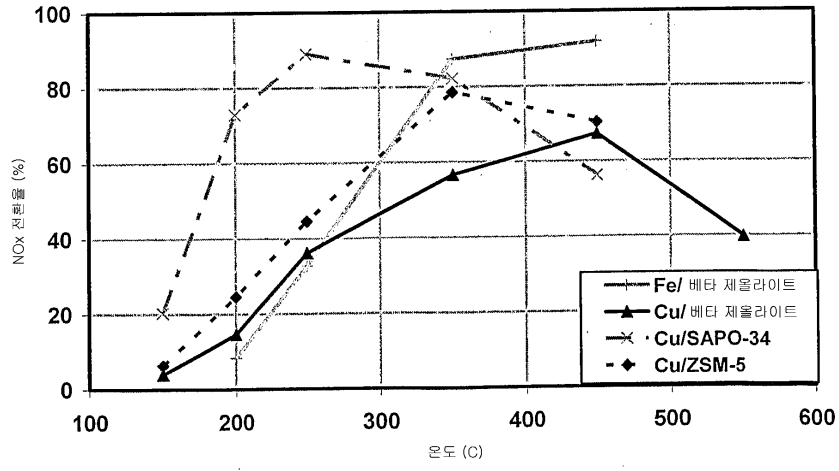
도면2


Fe/ 베타 제올라이트
Cu/ 베타 제올라이트
Cu/SAPO-34
Cu/ZSM-5
N2O 형성 (ppm)
온도 (C)

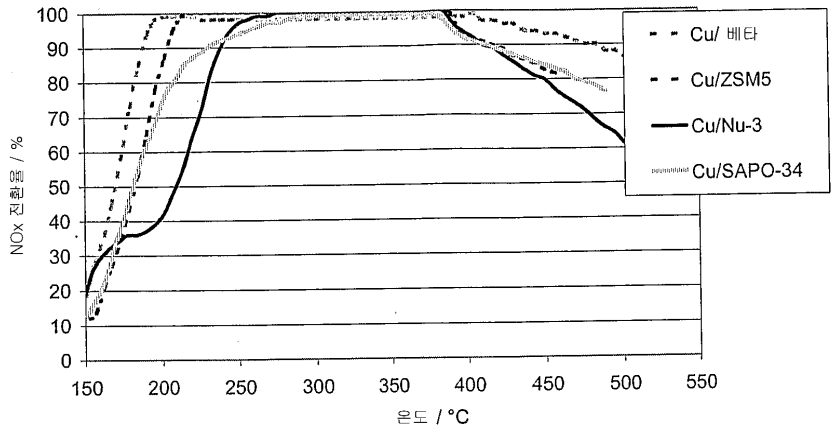
도면3


Cu/ 베타 제올라이트
Cu/SAPO-34
NOx 전환율 (%)
온도 (C)

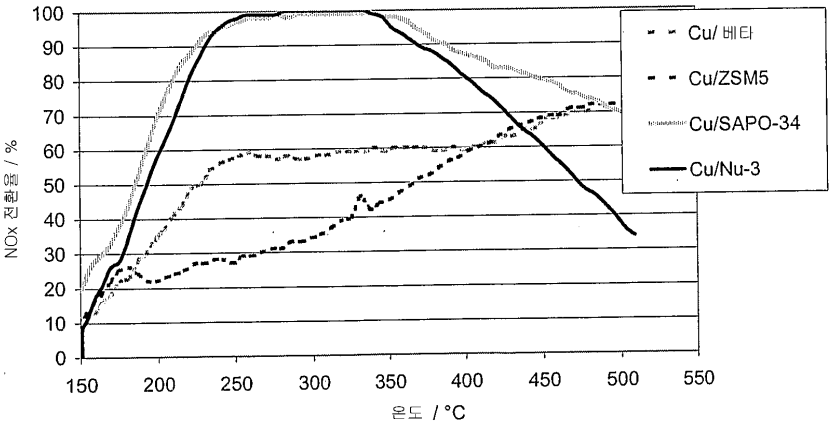
도면4


Fe/ 베타 제올라이트
Cu/ 베타 제올라이트
Cu/SAPO-34
Cu/ZSM-5
NOx 전환율 (%)
온도 (C)

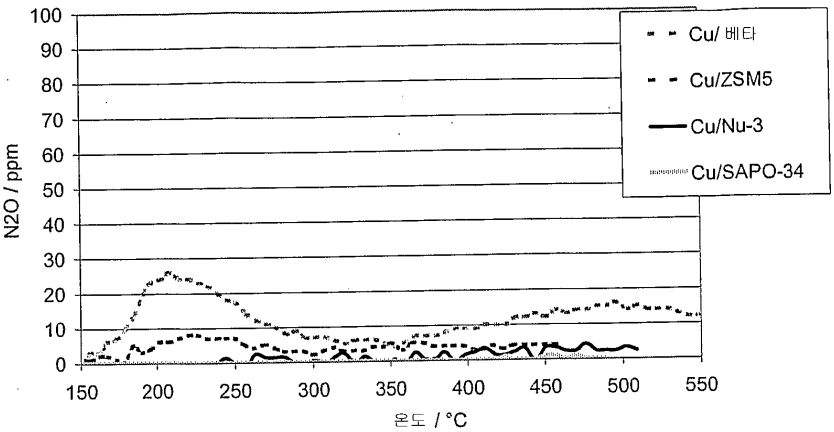
도면5


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
NOx 전환율 / %
150
200
250
300
350
400
450
500
550
온도 / °C
Cu/ 베타
Cu/ZSM5
Cu/Nu-3
Cu/SAPO-34

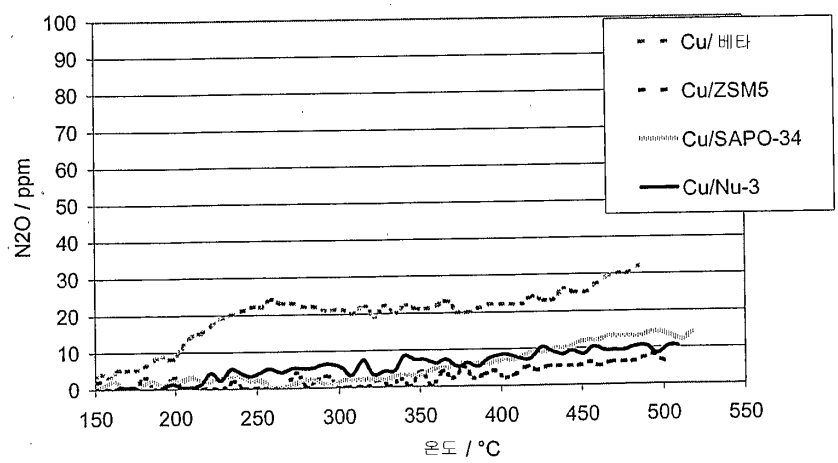
도면6


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
NOx 전환율 / %
150
200
250
300
350
400
450
500
550
온도 / °C
Cu/ 베타
Cu/ZSM5
Cu/SAPO-34
Cu/Nu-3

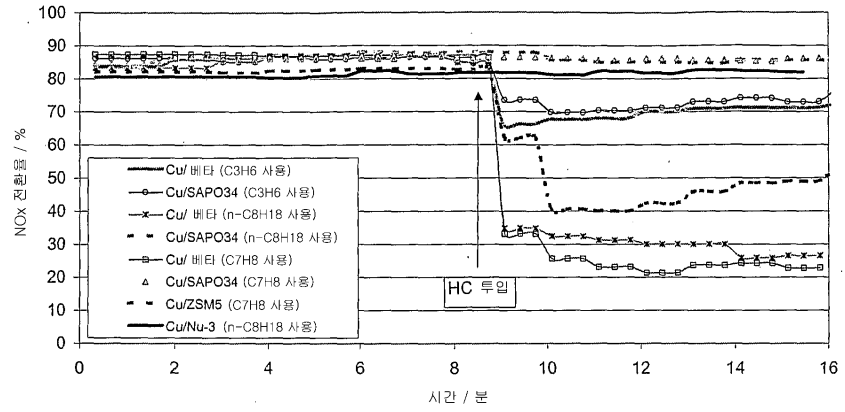
도면7


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
N2O / ppm
150
200
250
300
350
400
450
500
550
온도 / °C
Cu/ 베타
Cu/ZSM5
Cu/Nu-3
Cu/SAPO-34

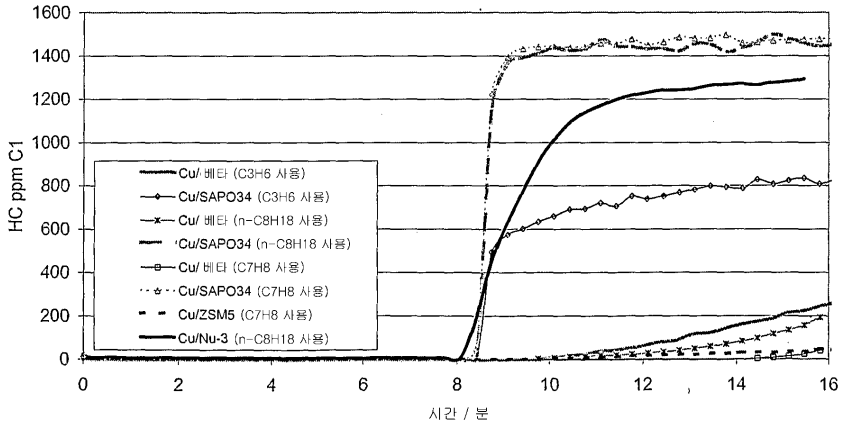
도면8


N2O / ppm
온도 / °C
Cu/ 베타
Cu/ZSM5
Cu/SAPO-34
Cu/Nu-3

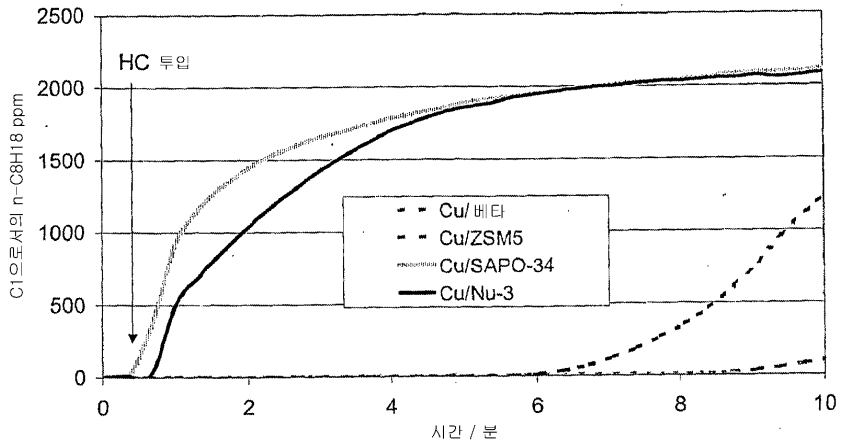
도면9


NOx 전환율 / %
시간 / 분
HC 투입
Cu/ 베타 (C3H6 사용)
Cu/SAPO34 (C3H6 사용)
Cu/ 베타 (n-C8H18 사용)
Cu/SAPO34 (n-C8H18 사용)
Cu/ 베타 (C7H8 사용)
Cu/SAPO34 (C7H8 사용)
Cu/ZSM5 (C7H8 사용)
Cu/Nu-3 (n-C8H18 사용)

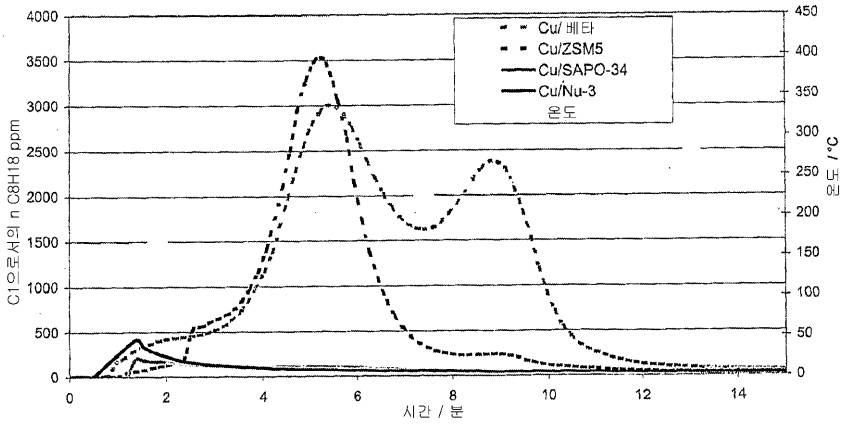
도면10


HC ppm C1
시간 / 분
Cu/ 베타 (C3H6 사용)
Cu/SAPO34 (C3H6 사용)
Cu/ 베타 (n-C8H18 사용)
Cu/SAPO34 (n-C8H18 사용)
Cu/ 베타 (C7H8 사용)
Cu/SAPO34 (C7H8 사용)
Cu/ZSM5 (C7H8 사용)
Cu/Nu-3 (n-C8H18 사용)

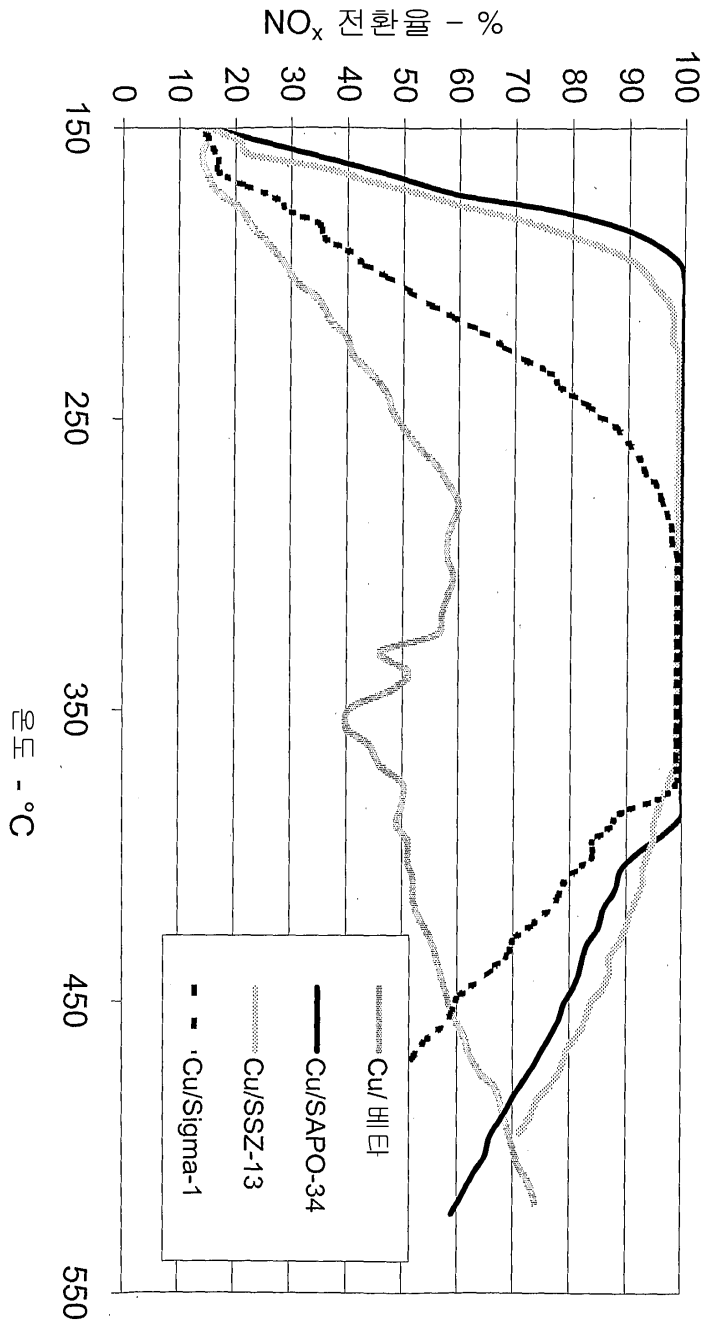
도면11


HC 투입
C1으로서의 n-C8H18 ppm
2500
2000
1500
1000
500
0
0
2
4
6
8
10
시간 / 분
Cu/베타
Cu/ZSM5
Cu/SAPO-34
Cu/Nu-3

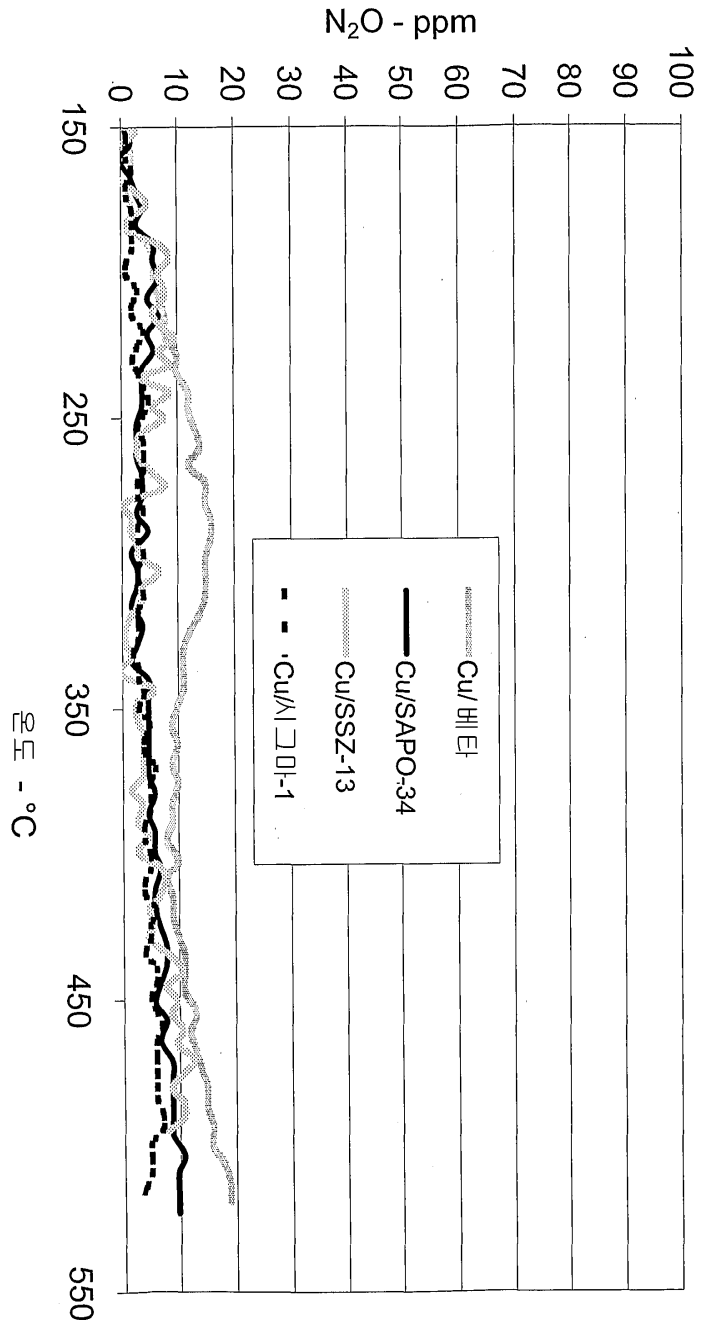
도면12


C1으로서의 n C8H18 ppm
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
0
2
4
6
8
10
12
14
시간 / 분
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
온도 / °C
Cu/베타
Cu/ZSM5
Cu/SAPO-34
Cu/Nu-3
온도

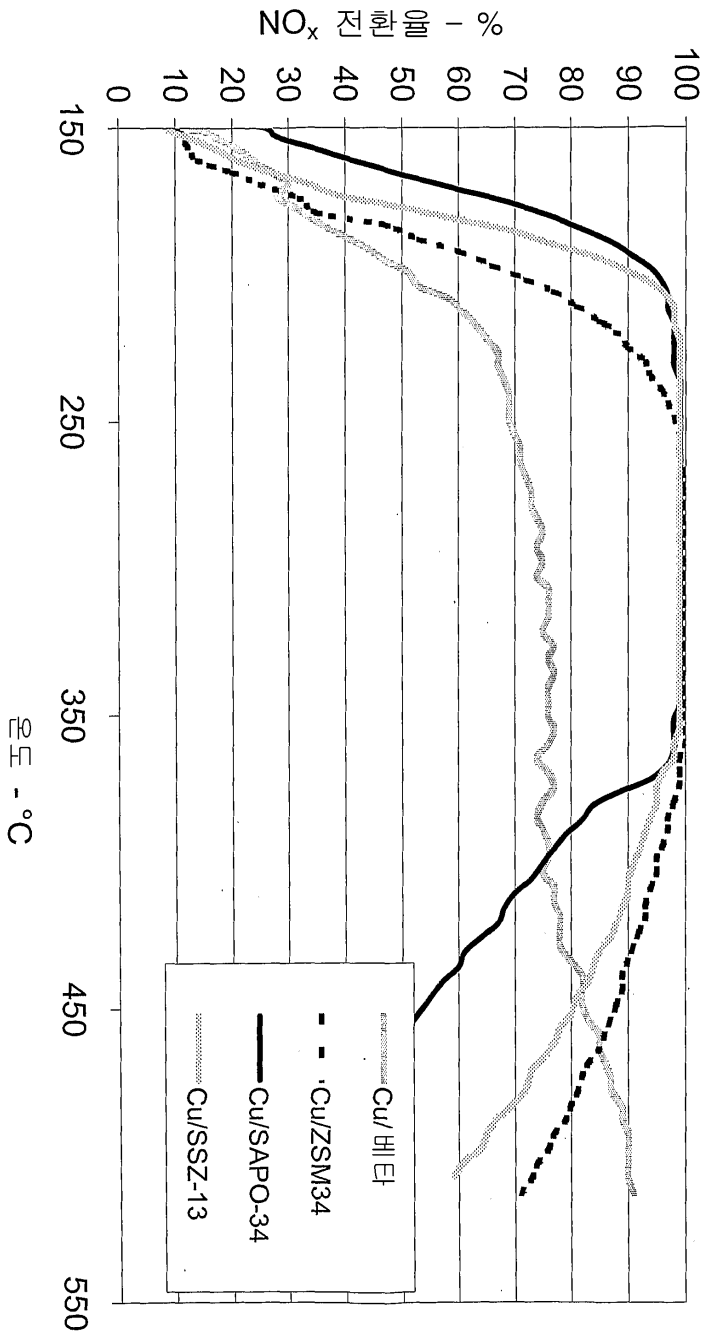
도면13


NOx 전환율 - %
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
150
250
350
450
550
온도 - °C
Cu/ 베타
Cu/SAPO-34
Cu/SSZ-13
Cu/Sigma-1

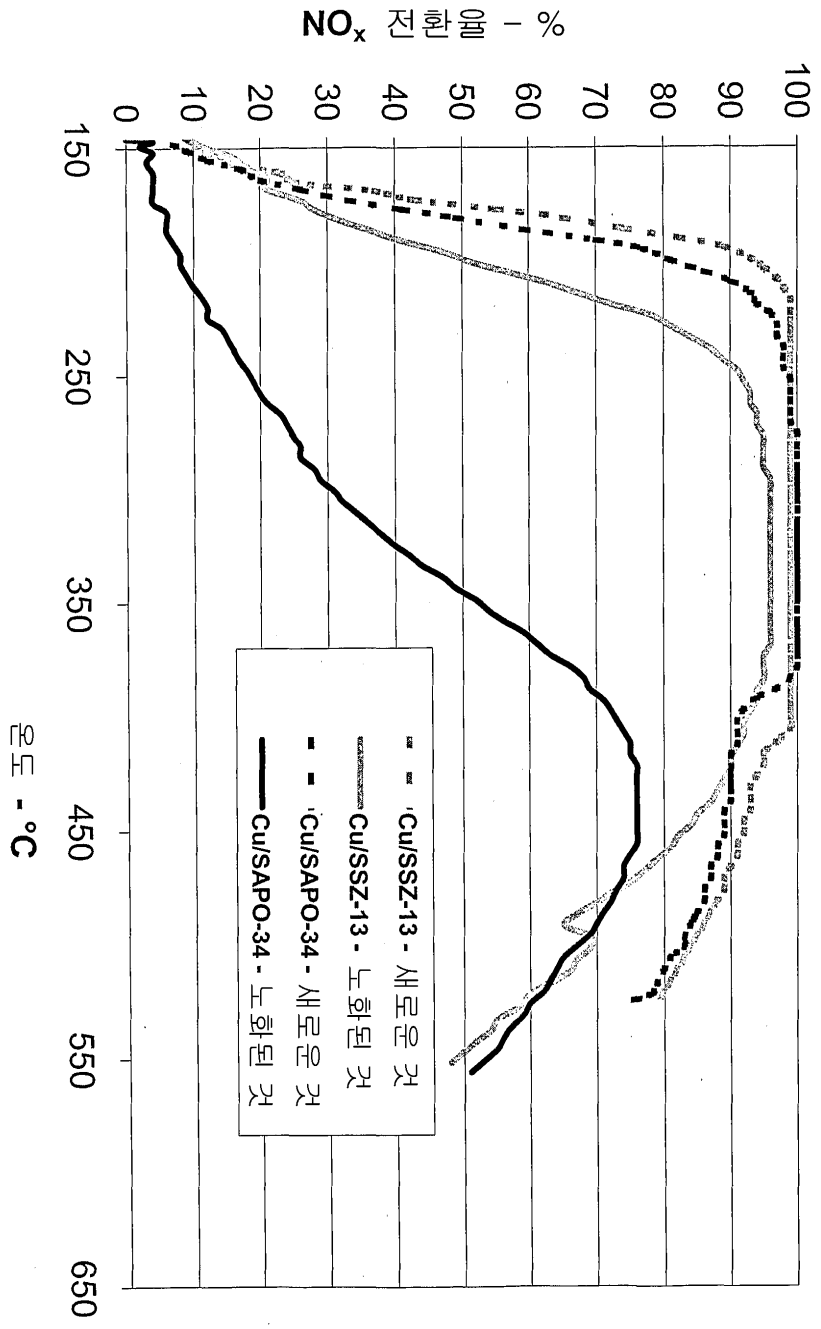
도면14


N2O - ppm
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
150
250
350
450
550
온도 - °C
Cu/베타
Cu/SAPO-34
Cu/SSZ-13
Cu/시그마-1

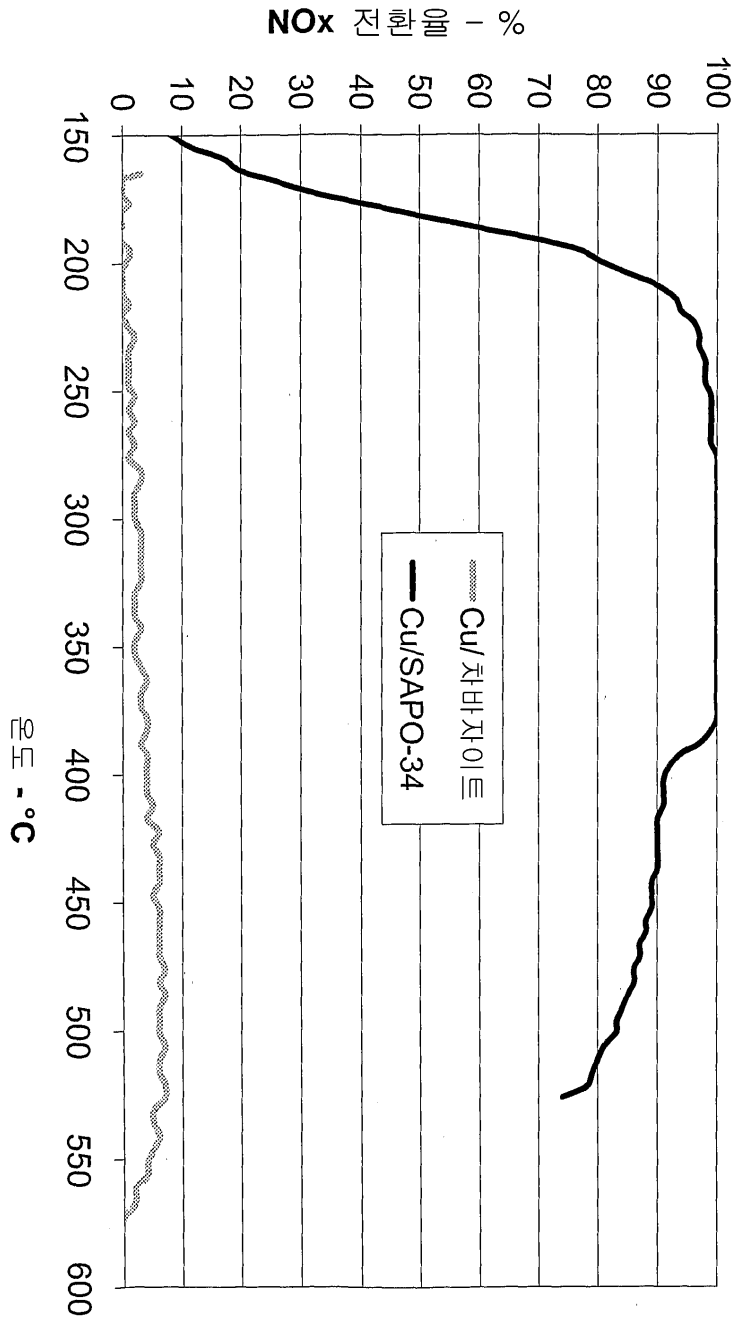
도면15


NOx 전환율 - %
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
온도 - °C
150
250
350
450
550
Cu/ 베타
Cu/ZSM34
Cu/SAPO-34
Cu/SSZ-13

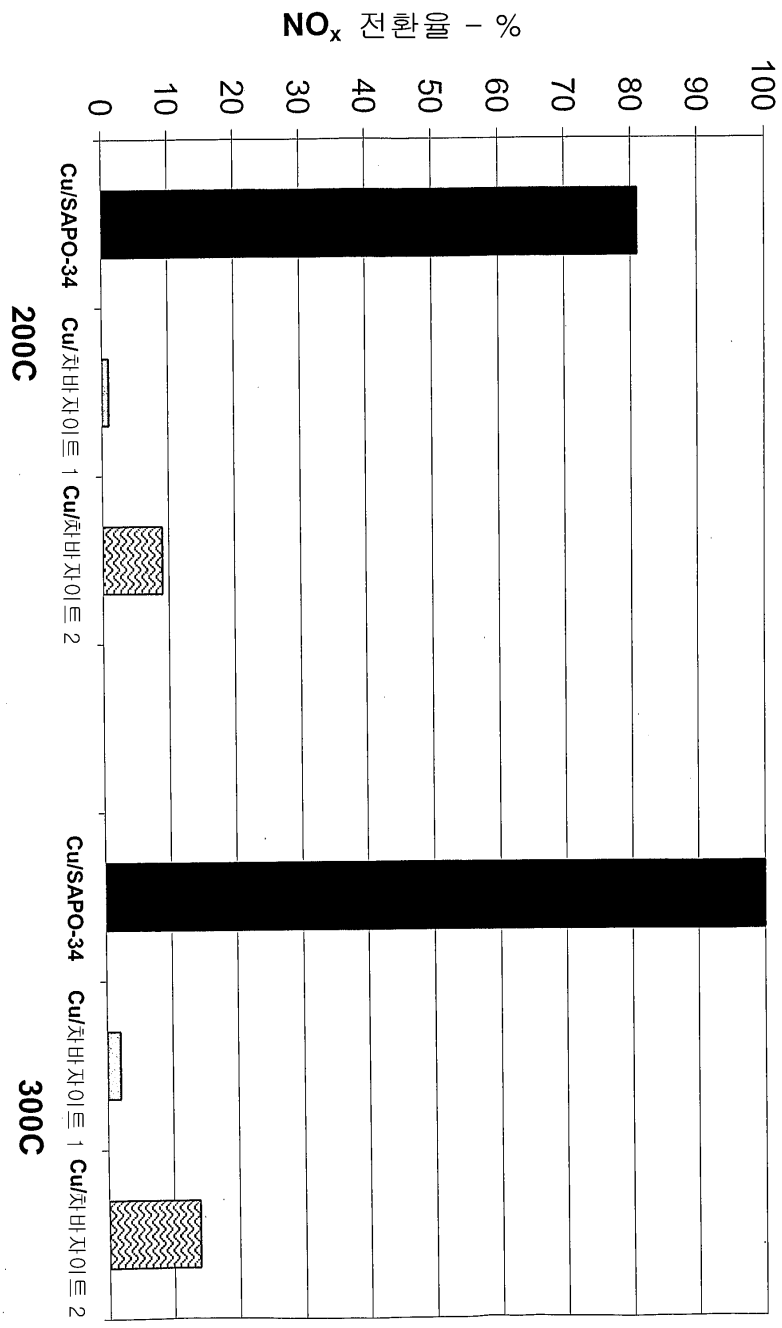
도면16


NOx 전환율 - %
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
150
250
350
450
550
650
온도 - °C
'Cu/SSZ-13 - 새로운 것
Cu/SSZ-13 - 노화된 것
'Cu/SAPO-34 - 새로운 것
Cu/SAPO-34 - 노화된 것

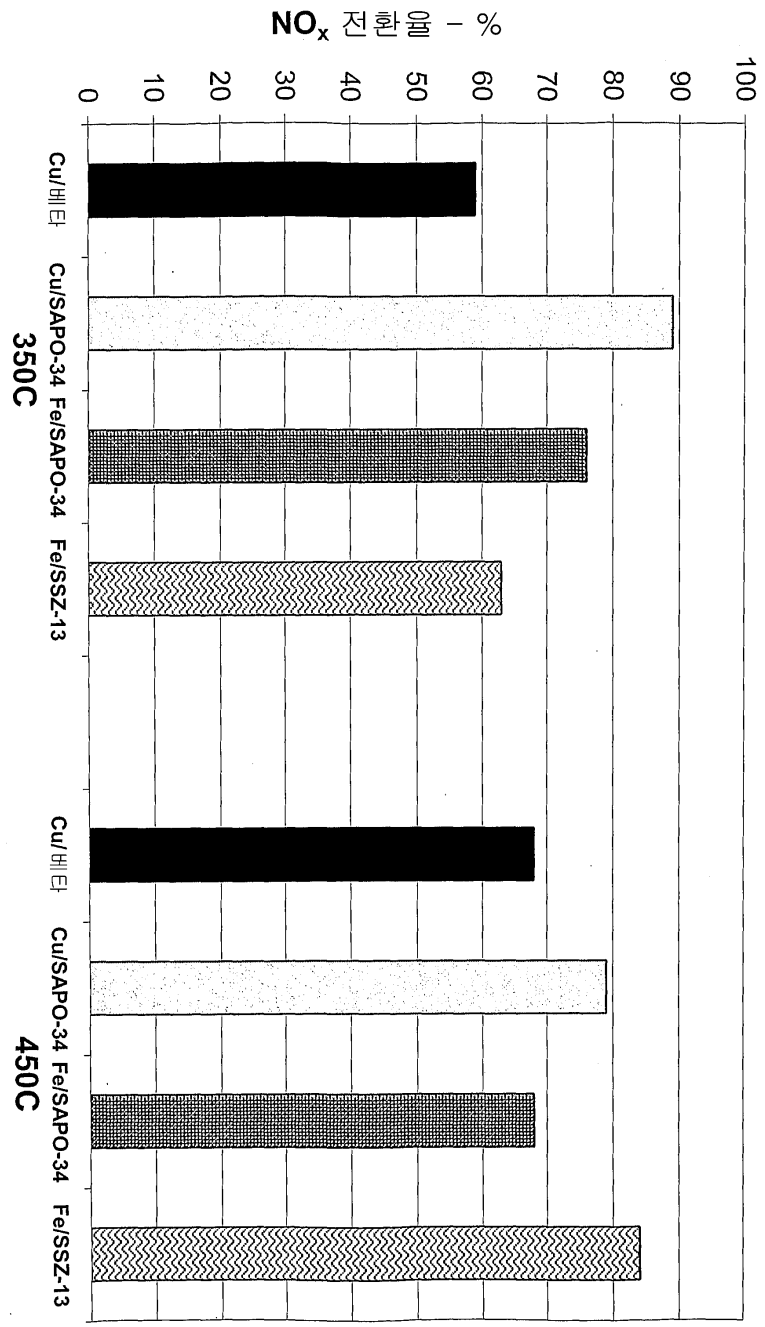
도면17


NOx 전환율 - %
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
600
온도 - °C
Cu/차바자이트
Cu/SAPO-34

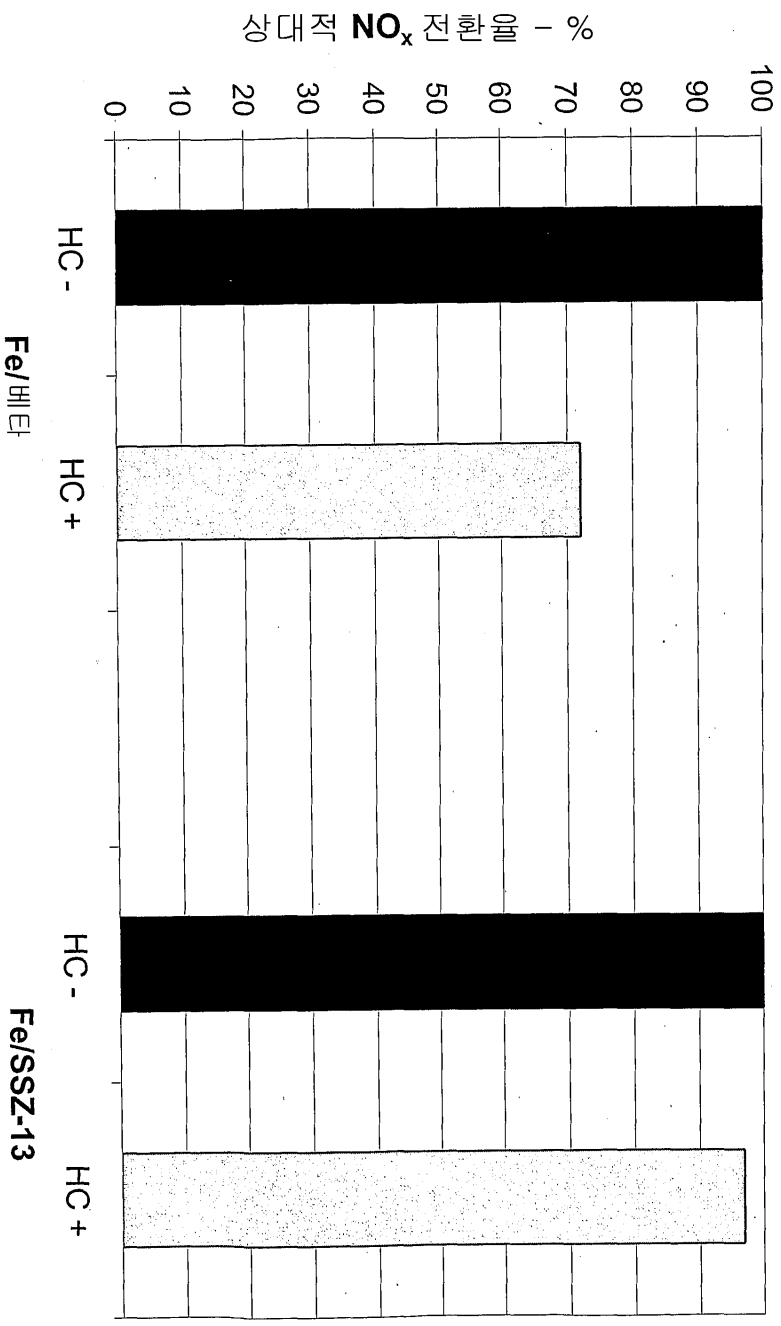
도면18


NOx 전환율 - %
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
200C
300C
Cu/SAPO-34
Cu/차바자이트 1
Cu/차바자이트 2
Cu/SAPO-34
Cu/차바자이트 1
Cu/차바자이트 2

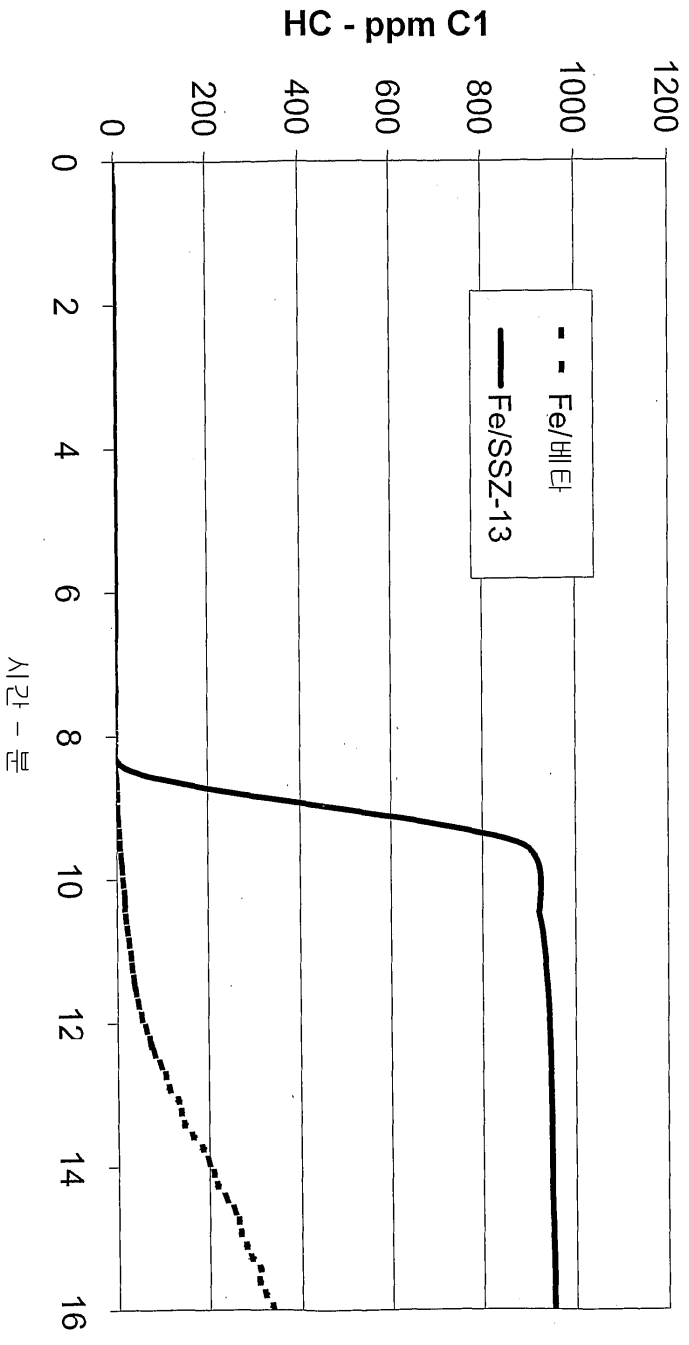
도면19


NOx 전환율 - %
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Cu/베타
Cu/SAPO-34
Fe/SAPO-34
Fe/SSZ-13
350C
Cu/베타
Cu/SAPO-34
Fe/SAPO-34
Fe/SSZ-13
450C

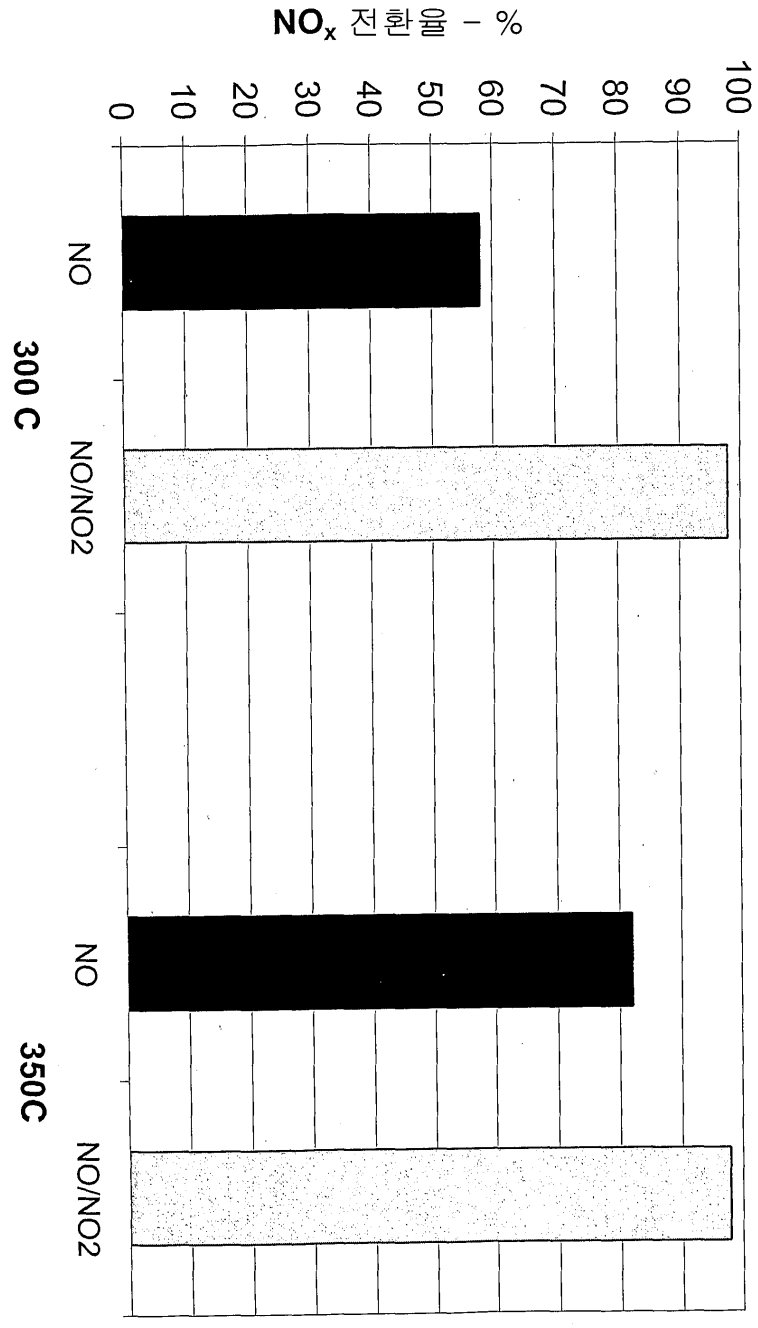
도면20


상대적 NO_x 전환율 - %
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Fe/베타
HC -
HC +
Fe/SSZ-13
HC -
HC +

도면21


HC - ppm C1
0
200
400
600
800
1000
1200
0
2
4
6
8
10
12
14
16
시간 - 분
Fe/베타
Fe/SSZ-13

도면22


NOx 전환율 - %
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
300 C
NO
NO/NO2
350C
NO
NO/NO2

도면23

