(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0005455
(43) 공개일자 2017년01월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/02 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)
B01J 21/08 (2006.01) *B01J 23/42* (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01) *B01J 29/072* (2006.01)
B01J 29/76 (2006.01) *B01J 35/00* (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 37/0244 (2013.01)
B01D 53/9418 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7034204
(22) 출원일자(국제) 2015년05월08일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2016년12월06일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/029852
(87) 국제공개번호 WO 2015/172000
국제공개일자 2015년11월12일
(30) 우선권주장
61/990,963 2014년05월09일 미국(US)

(71) 출원인
존슨 맛쎄이 퍼블릭 리미티드 컴파니
영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링던 스트리트 25 5티에이치 플로어
(72) 발명자
페데이코 죠셉
미국 펜실베이니아 19342 글렌 밀스 체버스 드라이브 9308
첸 하이-잉
미국 펜실베이니아 19428 콘쇼호켄 아덴 로드 320
(74) 대리인
송봉식, 정삼영

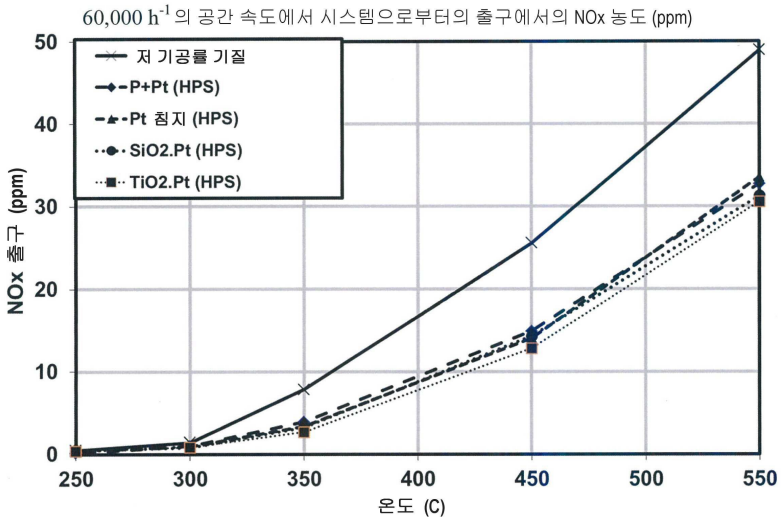
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 **고 기공률 기질에 침지된 백금을 가지는 암모니아 슬립 촉매**

(57) 요 약

백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물을 고 기공률 기질의 벽에 함유하는 고 기공률 기질 및 고 기공률 기질의 벽 위의 SCR 촉매 코팅을 포함하는 촉매 물품이 개시된다. 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물은 금속으로서, 또는 지지된 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물로서 고 기공률 지지체의 벽에 존재할 수 있다. 촉매 물품은 배기가스 중의 NOx의 선택적 촉매 환원 (SCR) 및 암모니아 슬립의 양의 감소에 유용하다. 그런 물품의 제조 방법이 기술된다. SCR 공정에 촉매 물품을 사용하는 방법, 그로써 암모니아 슬립의 양이 감소되는 방법이 또한 기술된다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
B01J 21/04 (2013.01)
B01J 21/063 (2013.01)
B01J 21/08 (2013.01)
B01J 23/42 (2013.01)
B01J 23/44 (2013.01)
B01J 29/072 (2013.01)
B01J 29/763 (2013.01)
B01J 35/0006 (2013.01)
B01J 35/04 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물을 고 기공률 기질의 벽에 포함하는 고 기공률 기질 및 (b) 고 기공률 기질의 벽 위의 SCR 촉매 코팅을 포함하는 촉매 물품으로서,

백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물은 금속으로서, 또는 지지된 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물로서 고 기공률 지지체의 벽에 존재하는 촉매 물품.

청구항 2

제 1항에 있어서, 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물, 또는 지지된 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물은 또한 고 기공률 지지체의 벽 위에 코팅으로서 존재하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, SCR 촉매 코팅은 고 기공률 기질의 벽의 적어도 일부의 양 측면에 존재하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물은 고 기공률 기질의 벽의 적어도 일부의 양 측면에 존재하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매 물품은 미처리된 고 기공률 기질의 배압과 비교하여 100% 이하의 배압의 증가를 가지는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서, 고 기공률 기질은 약 40% 내지 약 80%의 기공률을 가지는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 7

제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 있어서, SCR 촉매는 비금속의 산화물, 분자체, 금속 교환된 분자체 또는 그것들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 8

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 있어서, SCR 촉매는 바나듐 (V), 몰리브덴 (Mo) 및 텅스텐 (W), 크로뮴 (Cr), 세륨 (Ce), 망간 (Mn), 철 (Fe), 코발트 (Co), 니켈 (Ni) 및 구리 (Cu) 및 그것들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 비금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 9

제 1항 내지 제 7항에 있어서, SCR 촉매는 분자체 또는 금속 교환된 분자체를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 10

제 1항 내지 제 7항 및 제 9항에 있어서, 분자체 또는 금속 교환된 분자체는 소기공, 중간 기공, 대기공 또는 그것들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 11

제 1항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 있어서, 물품은 약 0.1 wt% 내지 약 1 wt%의 백금 또는 약 0.1 wt% 내지 약 2 wt%의 팔라듐을 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 12

제 1항 내지 제 8항 및 제 11항에 있어서, 적어도 하나의 비금속 촉진제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 13

제 13항에 있어서, 적어도 하나의 비금속 촉진제는 네오디뮴 (Nd), 바륨 (Ba), 세륨 (Ce), 란타늄 (La), 프라세오디뮴 (Pr), 마그네슘 (Mg), 칼슘 (Ca), 망간 (Mn), 아연 (Zn), 니오븀 (Nb), 지르코늄 (Zr), 몰리브덴 (Mo), 주석 (Sn), 탄탈룸 (Ta), 스트론튬 (Sr) 및 그것들의 산화물로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 14

제 9항에 있어서, 금속 교환된 분자체는 촉매의 총 중량에 대해 약 0.1 내지 약 20.0 wt%의 구리를 가지는 구리 (Cu) 지지된 소기공 분자체인 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 15

제 1항 내지 제 7항, 제 9항 내지 제 11항 및 제 14항에 있어서, SCR 촉매는 알루미노실리케이트 분자체, 금속-치환된 알루미노실리케이트 분자체, 알루미노포스페이트 (AlPO) 분자체, 금속-치환된 알루미노포스페이트 (MeAlPO) 분자체, 실리코-알루미노포스페이트 (SAPO) 분자체 및 금속 치환된 실리코-알루미노포스페이트 (MeSAPO) 분자체 및 그것들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 소기공 분자체를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 16

제 1항 내지 제 7항, 제 9항 내지 제 11항, 제 14항 및 제 15항에 있어서, SCR 촉매는 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 및 그것들의 혼합물 및/또는 호생으로 구성되는 프레임워크 유형들의 군으로부터 선택된 소기공 분자체를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 17

제 1항 내지 제 7항, 제 9항 내지 제 11항 및 제 14항 내지 제 16항에 있어서, SCR 촉매는 CHA, LEV, AEI, AFX, ERI, SFW, KFI, DDR 및 ITE로 구성되는 프레임워크 유형들의 군으로부터 선택된 소기공 분자체를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 18

제 1항 내지 제 7항, 제 9항 내지 제 11항 및 제 14항에 있어서, SCR 촉매는 AEL, AFO, AHT, BOF, BOZ, CGF, CGS, CHI, DAC, EUO, FER, HEU, IMF, ITH, ITR, JRY, JSR, JST, LAU, LOV, MEL, MFI, MFS, MRE, MTT, MVY, MWW, NAB, NAT, NES, OBW, -PAR, PCR, PON, PUN, RRO, RSN, SFF, SFG, STF, STI, STT, STW, -SVR, SZR, TER, TON, TUN, UOS, VSV, WEI 및 WEN 및 그것들의 혼합물 및/또는 호생으로 구성되는 프레임워크 유형들의 군으로부터 선택된 중간 기공 분자체를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 19

제 1항 내지 제 7항, 제 9항 내지 제 11항, 제 14항 및 제 18항에 있어서, SCR 촉매는 MFI, FER 및 STT로 구성되는 프레임워크 유형들의 군으로부터 선택된 중간 기공 분자체를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 20

제 1항 내지 제 7항, 제 9항 내지 제 11항 및 제 14항에 있어서, SCR 촉매는 AFI, AFR, AFS, AFY, ASV, ATO, ATS, BEA, BEC, BOG, BPH, BSV, CAN, CON, CZP, DFO, EMT, EON, EZT, FAU, GME, GON, IFR, ISV, ITG, IWR,

IWS, IWV, IWW, JSR, LTF, LTL, MAZ, MEI, MOR, MOZ, MSE, MTW, NPO, OFF, OKO, OSI, -RON, RWY, SAF, SAO, SBE, SBS, SBT, SEW, SFE, SFO, SFS, SFV, SOF, SOS, STO, SSF, SSY, USI, UWY 및 VET 및 그것들의 혼합물 및/또는 호생으로 구성되는 프레임워크 유형들의 군으로부터 선택된 대기공 분자체를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 21

제 1항 내지 제 7항, 제 9항 내지 제 11항, 제 14항 및 제 20항에 있어서, SCR 촉매는 MOR, OFF 및 BEA로 구성되는 프레임워크 유형들의 군으로부터 선택된 대기공 분자체를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 22

제 1항 내지 제 21항 중 어느 한 항에 있어서, 물품은 고 기공률 기질의 기공률보다 작은 기공률을 가지는 기질을 포함하는 비슷한 물품보다 더 큰 선택성으로 NOx를 N_2로 변환시키는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 23

NOx를 포함하는 배기가스를 제 1항 내지 제 22항 중 어느 한 항에 따르는 촉매 물품과 접촉시키는 단계를 포함하는, NOx를 포함하는 배기가스의 정제 방법.

청구항 24

제 23항에 있어서, NOx를 포함하는 배기가스는 약 150℃ 내지 약 550℃의 온도에서 제 1항 내지 제 23항의 촉매 물품과 접촉되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 25

제 23항 또는 제 24항에 있어서, 방법은 NOx를 N_2로 변환시키고 N_2 선택성은 고 기공률 기질의 기공률보다 작은 기공률을 가지는 기질을 포함하는 비슷한 물품으로부터의 N_2 선택성보다 큰 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 암모니아 슬립 촉매 (ASC)를 포함하는 물품 및 암모니아 슬립을 감소시키기 위한 그런 물품의 제조 및 사용 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 디젤 엔진, 정지 상태 가스터빈 및 다른 시스템에서의 탄화수소 연소는 NO (산화질소) 및 NO_2 (이산화질소)를 포함하는 질소 산화물 (NOx)을 제거하기 위해 처리되어야 하는 배기가스를 생성하고, 형성된 NOx의 대부분은 NO이다. NOx는 사람에서 많은 건강상의 문제를 유발할 뿐 아니라 스모그 형성 및 산성 비를 포함하여 많은 유해한 환경적 영향을 유발하는 것으로 알려져 있다. 배기가스 중의 NO_x로부터의 인간 및 환경적 영향 둘 다를 경감시키기 위하여, 이들 바람직하지 못한 성분들을, 바람직하게는 다른 유해하거나 독성인 물질을 생성하지 않는 공정에 의해 제거하는 것이 바람직하다.

[0003] 희박 연소 및 디젤 엔진에서 생성된 배기가스는 일반적으로 산화성이다. NOx는 NOx를 질소 원소 (N_2) 및 물로 변환시키는 선택적 촉매 환원 (SCR)으로서 알려져 있는 공정에서 촉매 및 환원제로 선택적으로 환원될 필요가 있다. SCR 공정에서, 배기가스가 촉매와 접촉하기 전에 가스상 (gaseous) 환원제, 전형적으로 무수 암모니아, 수성 암모니아 또는 우레아가 배기가스 스트림에 첨가된다. 환원제는 촉매 위로 흡수되고 NO_x는 촉매된 기질을 통하여 또는 촉매된 기질 위로 통과하는 가스로서 환원된다. NOx의 변환을 최대화하기 위하여, 자주 화학양론적 양보다 많은 양의 암모니아를 가스 스트림에 첨가하는 것이 필요하다. 그러나, 과잉 암모니아의 분위기로의 방출은 사람의 건강 및 환경에 해로울 것이다. 또한, 암모니아는 특히 수성 형태에서는 부식성이다. 배기가스 촉매의 하류의 배기 라인의 영역에서 암모니아와 물의 축합은 배기 시스템에 손상을 줄 수 있는 부식성 혼합물을 초래할 수 있다. 그러므로 배기가스에서 암모니아의 방출은 제거되어야 한다. 종래의 많은 배기 시스템에서, 암모니아 산화 촉매 (또한 암모니아 슬립 촉매 또는 "ASC"로서 알려져 있음)는 배기가스로부터 암모니아의 질소로

의 변환에 의해 암모니아를 제거하기 위해 SCR 촉매의 하류에 설치된다. 암모니아 슬립 촉매의 사용은 전형적인 디젤 구동 사이클에 대해 90%보다 큰 변환을 허용할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] SCR에 의한 NOx의 제거 및 질소로의 선택적인 암모니아 변환 둘 다를 제공하는 촉매 물품을 가지는 것이 바람직할 것이고, 이때 암모니아 변환은 광범위한 온도에 걸쳐서 차량 구동 사이클에서 일어나고, 최소한의 질소 산화물 부산물이 형성된다.

과제의 해결 수단

[0005] 한 측면으로, 발명은 하나 이상의 질소 산화물을 함유하는 가스를 처리하고 암모니아 슬립의 양을 감소시키기 위한 촉매 물품에 관련된다. 촉매 물품은: (a) 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물을 고 기공률 기질의 벽에 포함하는 고 기공률 기질 및 (b) 고 기공률 기질의 벽 위의 SCR 촉매 코팅을 포함하고, 이때 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물은 금속으로서 또는 지지된 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물로서 고 기공률 지지체의 벽에 존재한다.

[0006] 다른 측면으로, 발명은 질소 산화물의 선택적 촉매 환원에 유용한 촉매 물품의 제조 방법 및 그 방법을 사용하여 암모니아 슬립의 양을 감소시키는 방법에 관련된다.

[0007] 또 다른 측면으로, 발명은 환원제의 존재하에 질소 산화물을 포함하는 가스상 혼합물 중의 질소 산화물을 선택적으로 환원시키고 또한 본원에 기술된 촉매 물품을 사용함으로써 암모니아 슬립을 감소시키는 방법에 관련된다.

도면의 간단한 설명

[0008] 도 1은 60,000 h^{-1}의 공간 속도에서 실시예 1 내지 5의 물품을 사용하여 암모니아의 질소로의 퍼센트 변환율을 보여주는 그래프이다.

도 2는 60,000 h^{-1}의 공간 속도에서 실시예 1 내지 5의 물품을 사용하는 N_2 선택성을 보여주는 그래프이다.

도 3은 120,000 h^{-1}의 공간 속도에서 실시예 1 내지 5의 물품을 사용하여 암모니아의 질소로의 퍼센트 변환율을 보여주는 그래프이다.

도 4는 120,000 h^{-1}의 공간 속도에서 실시예 1 내지 5의 물품을 사용하는 N_2 선택성을 보여주는 그래프이다.

도 5는 60,000 h^{-1}의 공간 속도에서 실시예 1 내지 5의 물품의 사용으로부터 시험 시스템으로부터의 출구에서 N_2O 농도 (ppm)를 보여주는 그래프이다.

도 6은 120,000 h^{-1}의 공간 속도에서 실시예 1 내지 5의 물품의 사용으로부터 시험 시스템으로부터의 출구에서 N_2O 농도 (ppm)를 보여주는 그래프이다.

도 7은 60,000 h^{-1}의 공간 속도에서 실시예 1 내지 5의 물품의 사용으로부터 시험 시스템으로부터의 출구에서 NOx 농도 (ppm)를 보여주는 그래프이다.

도 8은 120,000 h^{-1}의 공간 속도에서 실시예 1 내지 5의 물품의 사용으로부터 시험 시스템으로부터의 출구에서 NOx 농도 (ppm)를 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 본 명세서 및 첨부된 청구범위에서 사용되는 바, 단일 형태를 나타내는 표현들은 맥락이 분명하게 다른 것을 나타내지 않는 한 다수의 지시대상을 포함한다. 그러므로, 예를 들어, "촉매"에 대한 언급은 둘 이상의 촉매의 혼합물을 포함하는 등의 식이다.

[0010] 본원에서 사용되는 용어 "암모니아 슬립"은 SCR 촉매를 통해 통과하는 미반응 암모니아의 양을 의미한다.

[0011] 본원에서 사용되는 용어 "하소하다" 또는 "하소"는 물질을 공기 또는 산소 중에서 가열하는 것을 의미한다. 이 정의는 하소의 IUPAC 정의와 일치한다. (IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: http://goldbook.iupac.org (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/ goldbook.) 하소는 금속 염을 분해하고 촉매 내에서의 금속 이온들의 교환을 촉진하며 또한 촉매를 기질에 부착시키기 위해 수행된다. 하소에 사용된 온도는 하소될 물질의 성분들에 좌우되고 일반적으로 대략 1 내지 8시간 동안 약 400℃ 내지 약 900℃이다. 일부 경우에, 하소는 약 1200℃의 온도까지 수행될 수 있다. 본원에 기술된 공정을 포함하는 용도에서, 하소는 일반적으로 대략 1 내지 8시간 동안 약 400℃ 내지 약 700℃의 온도에서, 바람직하게는 대략 1 내지 4시간 동안 약 400℃ 내지 약 650℃의 온도에서 수행된다.

[0012] 본원에서 사용되는 용어 "약"은 대략적인 것을 의미하고 그 용어가 관련된 값의 임의로 ± 25%, 바람직하게는 ± 10%, 보다 바람직하게는 ± 5% 또는 가장 바람직하게는 ± 1%인 범위를 나타낸다.

[0013] 다양한 숫자로 표시되는 엘레먼트들에 대한 범위 또는 범위들이 제공될 때, 그 범위 또는 범위들은 다르게 명시되지 않는 한 그 값들을 포함할 수 있다.

[0014] 본원에서 사용되는 용어 "N_2 선택성"은 암모니아의 질소로의 퍼센트 변환율을 의미한다.

[0015] 한 측면으로, 촉매 물품은: (a) 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물을 고 기공률 기질의 벽에 포함하는 고 기공률 기질 및 (b) 고 기공률 기질의 벽 위의 SCR 촉매 코팅을 포함하고, 이때 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물은 금속으로서 또는 지지된 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물로서 고 기공률 지지체의 벽에 존재한다. 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물 또는 지지된 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물은 또한 고 기공률 지지체의 벽에 코팅으로서 존재할 수 있다.

[0016] 고 기공률 기질

[0017] 촉매용 기질은 전형적으로 세라믹 벌집형 구조 또는 압출된 지지체를 포함하는 자동 촉매를 제조하기 위해 사용되는 어떠한 물질일 수 있다. 용어 "고 기공률 기질"은 약 40 내지 약 80%의 기공률을 가지는 기질을 나타낸다. 고 기공률 기질은 바람직하게 적어도 약 45%, 보다 바람직하게는 적어도 약 50%의 기공률을 가질 수 있다. 고 기공률 기질은 바람직하게 약 75% 미만, 보다 바람직하게는 약 70% 미만의 기공률을 가질 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 기공률은, 바람직하게는 수은 기공률측정으로 측정되는 바 총 기공률을 나타낸다.

[0018] 어떠한 적합한 기질, 예컨대 모노리스 관통형 기질이 사용될 수 있다. 바람직하게 기질은 기질의 입구면으로부터 출구면으로 뻗어 있는 다수의 미세한, 평행한 가스 흐름 통로를 가져서 통로들이 유체 흐름에 대해 개방되어 있다. 그런 모노리스식 캐리어는 입방 인치의 단면당 약 700 이상의 흐름 통로 (또는 "셀")를 함유할 수 있지만, 훨씬 더 적은 수가 사용될 수도 있다. 예를 들어, 캐리어는 약 7 내지 600, 보다 통상적으로는 약 100 내지 400의 입방인치 당 셀 ("cpsi")을 가질 수 있다. 본질적으로 유체 입구로부터 유체 출구까지 직선 경로인 통로들은 그 위에 SCR 촉매가 "워시코트"로서 코팅되어서 통로들을 통해 흐르는 가스가 촉매 물질과 접촉하게 되는 벽들로 정의된다. 모노리스 기질의 흐름 통로들은 사다리꼴, 직사각형, 사각형, 삼각형, 사인 곡선형, 6각형, 타원형, 원형 등과 같은 어떠한 적합한 단면 형상의 것일 수 있는 얇은-벽 채널들이다. 발명은 특정한 기질 유형, 물질 또는 기하학적 구조에 한정되지 않는다.

[0019] 세라믹 기질은 어떠한 적합한 내화 물질, 예컨대 코어디어라이트, 코어디어라이트-α 알루미나, α-알루미나, 규소 탄화물, 규소 질화물, 지르코니아, 멀라이트, 스포두멘, 알루미나-실리카 마그네시아, 지르코늄 실리케이트, 실리마나이트, 마그네슘 실리케이트, 지르콘, 페탈라이트, 알루미노실리케이트 및 그것들의 혼합물로 만들어질 수 있다.

[0020] 벽 유동형 기질은 또한 세라믹 섬유 복합 물질, 예컨대 코어디어라이트 및 규소 카바이드로부터 형성된 것들로 형성될 수 있다. 그런 물질은 배기 스트림을 처리할 때 만나게 되는 환경, 특히 고온을 견딜 수 있다.

[0021] 고 기공률 기질은 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물을, 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물이 금속으로서 또는 지지된 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물로서 고 기공률 지지체의 벽에 존재하는 고 기공률 기질의 벽에 포함한다. 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물 또는 지지된 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물은 또한 고 기공률 지지체의 벽에 코팅으로서 존재할 수 있다. 물품은 약 0.1 wt% 내지 약 1 wt%의 백금 또는 약 0.1 wt% 내지

약 2 wt%의 팔라듐을 포함할 수 있다. 물품 중의 백금의 양은 약 0.1 wt%로부터, 약 0.2 wt%로부터, 약 0.3 wt%로부터 또는 약 0.4 wt%로부터일 수 있다. 물품 중의 백금의 양은 최대 약 1 wt%, 약 0.9 wt%, 약 0.8 wt%, 약 0.7 wt%, 약 0.6 wt% 또는 약 0.5 wt%일 수 있다. 물품 중의 팔라듐의 양은 약 0.1 wt%로부터, 약 0.2 wt%로부터, 약 0.3 wt%로부터, 약 0.4 wt%로부터, 약 0.5 wt%로부터, 약 0.6 wt%로부터, 약 0.7 wt%로부터, 약 0.8 wt%로부터, 약 0.9 wt%로부터 또는 약 1.0 wt%로부터일 수 있다. 물품 중의 팔라듐의 양은 최대 약 2 wt%, 약 1.8 wt%, 약 1.6 wt%, 약 1.4 wt%, 약 1.2 wt%, 약 1.0 wt% 또는 약 0.8 wt%일 수 있다. 백금 및 팔라듐이 둘 다 사용될 때, 각각의 금속의 양은 이들 금속 중 하나만 사용될 때 사용된 양으로부터 감소될 수 있다. 이들 금속이 각각 사용될 수 있는 양은 암모니아 슬립의 양 및 촉매의 작동 온도를 포함하여, 많은 인자들에 따라 좌우될 것이다.

[0022] SCR 촉매

[0023] SCR 촉매는 비금속 (base metal)의 산화물, 분자체, 금속 교환된 분자체 또는 그것들의 혼합물일 수 있다. 비금속은 바나듐 (V), 몰리브덴 (Mo) 및 텅스텐 (W), 크로뮴 (Cr), 세륨 (Ce), 망간 (Mn), 철 (Fe), 코발트 (Co), 니켈 (Ni) 및 구리 (Cu) 및 그것들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다. 알루미나, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 세리아 및 그것들의 조합과 같은 내화성 금속 산화물 상에 지지된 바나듐으로 구성되는 SCR 조성물이 잘 알려져 있고 자동차 용도에서 상업적으로 광범위하게 사용된다. 전형적인 조성물은 미국 특허 제 4,010,238호 및 제 4,085,193호 (전체 내용은 본원에 참조로 포함됨)에 기술되어 있다. 상업적으로, 특히 자동차 용도로 사용된 조성물들은 그것에 WO_3 및 V_2O_5가 각각 5 내지 20 wt.% 및 0.5 내지 6 wt.%의 범위의 농도로 분산되어 있는 TiO_2를 포함한다. 이들 촉매는 결합제 및 촉진제로서 작용하는 다른 무기 물질, 예컨대 SiO_2 및 ZrO_2를 함유할 수 있다.

[0024] SCR 촉매가 비금속일 때, 촉매 물품은 적어도 하나의 비금속 촉진제를 더 포함할 수 있다. 본원에서 사용되는 "촉진제"는 촉매에 첨가될 때 촉매의 활성을 증가시키는 물질을 의미하는 것으로 인지된다. 비금속 촉진제는 금속, 금속의 산화물 또는 그것들의 혼합물의 형태일 수 있다. 적어도 하나의 비금속 촉매 촉진제는 네오디뮴 (Nd), 바륨 (Ba), 세륨 (Ce), 란타늄 (La), 프라세오디뮴 (Pr), 마그네슘 (Mg), 칼슘 (Ca), 망간 (Mn), 아연 (Zn), 니오븀 (Nb), 지르코늄 (Zr), 몰리브덴 (Mo), 주석 (Sn), 탄탈룸 (Ta), 스트론튬 (Sr) 및 그것들의 산화물로부터 선택될 수 있다. 적어도 하나의 비금속 촉매 촉진제는 바람직하게는 MnO_2, Mn_2O_3, Fe_2O_3, SnO_2, CuO, CoO, CeO_2 및 그것들의 혼합물일 수 있다. 적어도 하나의 비금속 촉매 촉진제는 수용액 중의 염의 형태, 예컨대 니트레이트 또는 아세테이트의 형태로 촉매에 첨가될 수 있다. 적어도 하나의 비금속 촉매 촉진제 및 적어도 하나의 비금속 촉매, 예컨대 구리는 수용액으로부터 산화물 지지체 물질(들) 위로 스며들거나, 산화물 지지체 물질(들)을 포함하는 워시코트로 첨가되거나, 또는 워시코트로 이전에 코팅된 지지체 안으로 스며들 수 있다.

[0025] SCR 촉매는 분자체 또는 금속 교환된 분자체를 포함할 수 있다. 본원에서 사용되는 "분자체"는 가스 또는 액체용 흡착제로서 사용될 수 있는 정확하고 균일한 크기의 아주 작은 기공들을 함유하는 준안정 상태의 (metastable) 물질을 의미하는 것으로 인지된다. 기공들을 통과하기에 충분히 작은 분자들은 흡착되는 한편 더 큰 분자들은 그렇지 않다. 분자체는 제올라이트 분자체, 비-제올라이트 분자체 또는 그것들의 혼합물일 수 있다.

[0026] 제올라이트 분자체는 국제 제올라이트 협회 (IZA)에 의해 공개된 제올라이트 구조 데이터베이스에서 열거된 프레임워크 구조들 중 어느 하나를 가지는 미소공성 (microporous) 알루미노실리케이트이다. 프레임워크 구조는, 그것들에 한정되는 것은 아니지만, CHA, FAU, BEA, MFI, MOR 유형의 것들을 포함한다. 이들 구조를 가지는 제올라이트의 비-제한적 실례는 캐버자이트, 포우저사이트, 제올라이트 Y, 초안정성 제올라이트 Y, 베타 제올라이트, 모르데나이트, 실리칼라이트, 제올라이트 X 및 ZSM-5를 포함한다. 알루미노실리케이트 제올라이트는 적어도 약 5, 바람직하게는 적어도 약 20, 유용한 범위는 약 10 내지 200의, SiO_2/Al_2O_3로서 규정된 실리카/알루미나 몰비율 (SAR)을 가질 수 있다.

[0027] 본원에서 사용되는 용어 "비 제올라이트 분자체"는 사면체 부위들의 적어도 일부가 규소 또는 알루미늄 이외의 원소에 의해 차지된 코너 공유 사면체 프레임워크를 나타낸다. 비-제올라이트 분자체의 구체적인 비-제한적 실례는 실리코알루미노포스페이트, 예컨대 SAPO-34, SAPO-37 및 SAPO-44를 포함한다.

[0028] SCR 촉매는 소기공, 중간 기공 또는 대기공 분자체, 또는 그것들의 조합을 포함할 수 있다.

[0029] SCR 촉매는 알루미노실리케이트 분자체, 금속-치환된 알루미노실리케이트 분자체, 알루미노포스페이트 (AlPO)

분자체, 금속-치환된 알루미노포스페이트 (MeAlPO) 분자체, 실리코-알루미노포스페이트 (SAPO) 분자체 및 금속 치환된 실리코-알루미노포스페이트 (MeSAPO) 분자체 및 그것들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 소기공 분자체를 포함할 수 있다. SCR 촉매는 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 및 그것들의 혼합물 및/또는 호생 (intergrowth)으로 구성되는 프레임워크 유형들의 군으로부터 선택된 소기공 분자체를 포함할 수 있다. 바람직하게는 소기공 분자체는 CHA, LEV, AEI, AFX, ERI, SFW, KFI, DDR 및 ITE로 구성되는 프레임워크 유형들의 군으로부터 선택된 소기공 분자체이다.

[0030] SCR 촉매는 AEL, AFO, AHT, BOF, BOZ, CGF, CGS, CHI, DAC, EUO, FER, HEU, IMF, ITH, ITR, JRY, JSR, JST, LAU, LOV, MEL, MFI, MFS, MRE, MTT, MVY, MWW, NAB, NAT, NES, OBW, -PAR, PCR, PON, PUN, RRO, RSN, SFF, SFG, STF, STI, STT, STW, -SVR, SZR, TER, TON, TUN, UOS, VSV, WEI 및 WEN 및 그것들의 혼합물 및/또는 호생으로 구성되는 프레임워크 유형들의 군으로부터 선택된 중간 기공 분자체를 포함할 수 있다. 바람직하게, 중간 기공 분자체는 MFI, FER 및 STT로 구성되는 프레임워크 유형들의 군으로부터 선택된다.

[0031] SCR 촉매는 AFI, AFR, AFS, AFY, ASV, ATO, ATS, BEA, BEC, BOG, BPH, BSV, CAN, CON, CZP, DFO, EMT, EON, EZT, FAU, GME, GON, IFR, ISV, ITG, IWR, IWS, IWV, IWW, JSR, LTF, LTL, MAZ, MEI, MOR, MOZ, MSE, MTW, NPO, OFF, OKO, OSI, -RON, RWY, SAF, SAO, SBE, SBS, SBT, SEW, SFE, SFO, SFS, SFV, SOF, SOS, STO, SSF, SSY, USI, UWY 및 VET 및 그것들의 혼합물 및/또는 호생으로 구성되는 프레임워크 유형들의 군으로부터 선택된 대기공 분자체를 포함할 수 있다. 바람직하게, 대기공 분자체는 MOR, OFF 및 BEA로 구성되는 프레임워크 유형들의 군으로부터 선택된다.

[0032] 금속 교환된 분자체는 분자체의 외면의 프레임워크-외부 위치 위로 또는 채널, 공동 (cavities) 또는 케이지 내에 침착된 주기율표의 VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB 또는 IIB족의 하나로부터의 적어도 하나의 금속을 가질 수 있다. 금속은 그것들에 한정되는 것은 아니지만 0가의 금속 원자 또는 클러스터, 분리된 양이온, 단핵 또는 다핵 옥시양이온 (oxycation) 또는 연장된 금속 산화물을 포함하여, 여러 형태 중 한 가지일 수 있다. 바람직하게, 금속은 철, 구리 및 그것들의 혼합물 또는 조합물일 수 있다.

[0033] 금속은 적합한 용매 중의 금속 전구체의 혼합물 또는 용액을 사용하여 제올라이트와 조합될 수 있다. 용어 "금속 전구체"는 촉매적-활성 금속 성분을 제공하기 위해 제올라이트 상에 분산될 수 있는 어떠한 화합물 또는 착체를 의미한다. 바람직하게 용매는 다른 용매를 사용하는 경제적 및 환경적 측면 둘 다로 인해 물이다. 구리, 바람직한 금속이 사용될 때 적합한 착체 또는 화합물은, 그것들에 한정되는 것은 아니지만 무수 및 수화된 구리 설페이트, 구리 니트레이트, 구리 아세테이트, 구리 아세틸아세토네이트, 구리 옥사이드, 구리 하이드록사이드 및 구리 아민의 염 (예컨대 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$)을 포함한다. 발명은 특정 유형, 조성 또는 순도의 금속 전구체들에 제한되지 않는다. 분자체는 현탁액을 형성하기 위하여 금속 성분의 용액에 첨가될 수 있고, 그런 다음에 반응되어서 금속 성분이 제올라이트에 분포되는 것이 허용된다. 금속은 분자체의 외면에 뿐 아니라 기공 채널에도 분포될 수 있다. 금속은 이온 형태로 또는 금속 산화물로서 분포될 수 있다. 예를 들어 구리는 구리 (II) 이온, 구리 (I) 이온 또는 구리 산화물로서 분포될 수 있다. 금속을 함유하는 분자체는 현탁액의 액체 상으로부터 분리되고, 세척되고, 건조될 수 있다. 그 결과의 금속-함유 분자체는 그런 다음 분자체에 금속을 고정시키기 위해 하소될 수 있다.

[0034] 금속 교환된 분자체는 분자체의 외면상의 프레임워크 외부 위치에 또는 채널, 공동 또는 케이지 내에 위치한 VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB 또는 IIB족 금속을 약 0.10 중량% 내지 약 10 중량%의 범위로 함유할 수 있다. 바람직하게, 프레임워크 외부 금속은 약 0.2 중량% 내지 약 5 중량%의 범위의 양으로 존재할 수 있다.

[0035] 금속 교환된 분자체는 촉매의 총 중량의 약 0.1 내지 약 20.0 wt%의 구리를 가지는 구리 (Cu) 지지된 소기공 분자체일 수 있다. 바람직하게 구리는 촉매의 총 중량의 약 1 wt% 내지 약 6 wt%, 보다 바람직하게는 촉매의 총 중량의 약 1.8 wt% 내지 약 4.2 wt%로 존재한다.

[0036] 금속 교환된 분자체는 촉매의 총 중량의 약 0.1 내지 약 20.0 wt%의 철을 가지는 철 (Fe) 지지된 소기공 분자체일 수 있다. 바람직하게 철은 촉매의 총 중량의 약 1 wt% 내지 약 6 wt%, 보다 바람직하게는 촉매의 총 중량의 약 1.8 wt% 내지 약 4.2 wt%로 존재한다.

[0037] 촉매 물품은 200 cfm 이상의 흐름에서 SuperFlow SF-1020을 사용하여 시험될 때 미처리된 고 기공률 기질의 배압과 비교하여 미처리된 고 기공률 기질의 배압의 100% 이하인 배압의 증가를 가질 수 있다. 배압의 증가는 적

어도 약 75%, 적어도 약 80%, 적어도 약 85%, 적어도 약 90% 또는 적어도 약 95%일 수 있다.

[0038] 물품이 90 psi의 압력에서 AirTX 고정 흐름 노즐로부터의 공기 스트림을 받을 때, 그 경우 물품이 노즐면으로부터 12.7 ㎜에 위치해 있고 노즐이 6.7 ㎜/s의 속도로 물품을 가로질러 통과하게 되고, 촉매 물품은 고 기공률 지지체의 벽 상의 SCR 촉매 코팅의 2% 미만의 손실을 가질 수 있다. 3.1 ㎜ 떨어져서, 일련의 통로가 촉매 물품을 가로질러 만들어질 수 있다. 고 기공률 지지체의 벽 상의 SCR 촉매 코팅의 손실은 약 1%, 약 0.5%, 약 0.4%, 약 0.3%, 약 0.2%, 약 0.1%, 약 0.05% 또는 약 0.01%일 수 있다.

[0039] 고 기공률 촉매 물품은 고 기공률 기질보다 작은 기공률을 가지는 기질을 포함하는 비슷한 물품에 비교하여 N_2 선택성이 증가될 수 있다. 비슷한 물품의 기공률은 약 40%보다 작을 수 있고, 바람직하게는 35% 이하일 수 있다. 기술분야에 통상적인 지식을 가진 사람은 증가량이 사용된 SCR 촉매 및 시험 조건에 따라 좌우될 수 있을 것임을 인지할 것이다.

[0040] 다른 측면으로, 촉매 물품의 제조 방법은: (a) 백금, 팔라듐, 지지된 백금, 지지된 팔라듐 또는 그것들의 혼합물을 고 기공률 기질에 적용하는 단계 및 (b) 백금, 팔라듐, 지지된 백금, 지지된 팔라듐 또는 그것들의 혼합물을 함유하는 고 기공률 기질에 워시코트 층의 SCR 촉매를 적용하는 단계를 포함한다.

[0041] 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물은 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물의 염의 용액, 바람직하게는 수용액으로 고 기공률 기질을 침지함으로써 고 기공률 지지체에 적용될 수 있다. 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물은 현탁액으로 고 기공률 기질에 적용될 수 있다. 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물은 또한 지지된 백금, 지지된 팔라듐 또는 그것들의 혼합물로서 고 기공률 지지체에 적용될 수 있다. 백금 또는 팔라듐은 백금 또는 팔라듐 전구체로서 적용될 수 있다. 용어 "백금 전구체"는 하소 또는 가열시 촉매적 활성 형태로 분해되거나 그렇지 않으면 변환되는 어떠한 화합물 또는 착체를 의미한다. 적합한 백금 착체 또는 화합물은, 그것들에 한정되는 것은 아니지만 백금 염화물 (예컨대 $[PtCl_4]^{2-}$, $[PtCl_6]^{2-}$의 염), 백금 하이드록사이드 (예컨대 $[Pt(OH)_6]^{2-}$의 염), 백금 아민 (예컨대 $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, $[Pt(NH_3)_4]^{4+}$의 염), 백금 수화물 (예컨대 $[Pt(OH_2)_4]^{2+}$의 염), 백금 비스(아세틸아세토네이트) 및 혼합된 화합물 또는 착체 (예컨대 $[Pt(NH_3)_2(Cl)_2]$)를 포함한다. 용어 "팔라듐 전구체"는 상기에서 용어 "백금 전구체"에 대해 기술된 것과 동일한 방식으로 사용된다. 본 발명은 특정 유형, 조성 또는 순도의 백금 또는 팔라듐 전구체에 한정되지 않는다.

[0042] 용어 "지지된 백금" 및 "지지된 팔라듐"은 지지체 상의 백금, 팔라듐 또는 그것들의 전구체를 포함하는 조성물을 의미한다. 다양한 유형의 지지체가 기술분야에 공지되어 있는데, 예컨대 알루미나, 티타니아, 실리카, 지르코니아, 세리아, 분자체 및 그것들의 혼합물을 예로 들 수 있다. 백금 또는 팔라듐 전구체의 혼합물 또는 용액은 백금 또는 팔라듐 전구체의 지지체로의 침지에 의해 또는 공동침전에 의해 지지체에 첨가될 수 있다.

[0043] 지지된 백금, 지지된 팔라듐 또는 그것들의 혼합물은 워시코트의 고 기공률 기질에 적용될 수 있다. 워시코트는 촉매, 첨가제 및 용매를 포함하는 현탁액, 바람직하게는 물이다. 워시코트는 바람직하게 20 내지 60 wt.%, 보다 바람직하게는 25 내지 50 wt.%, 가장 바람직하게는 30 내지 40 wt.%의 범위 내의 고체 함량을 가진다. 물은 바람직하게 40 내지 80 wt.%, 보다 바람직하게는 50 내지 75 wt.%, 가장 바람직하게는 60 내지 70 wt.%로 존재한다. 고체 함량은 촉매 및 어떠한 첨가제를 포함한다. 통상적으로, 고체는 50 내지 99 wt.%, 보다 바람직하게는 60 내지 95 wt.%, 그리고 가장 바람직하게는 75 내지 85 wt.%의 촉매를 포함한다. 유리 입자, 알루미나, 실리카, 실리카-알루미나, 세라믹, 분자체, 제올라이트, 클레이, 무기 산화물, 미네랄, 중합체 또는 다른 물질들을 포함할 수 있는 첨가제는 고체 함량의 나머지를 구성한다. 바람직하게, 고체는 1 내지 50 wt.%, 보다 바람직하게는 5 내지 40 wt.%, 가장 바람직하게는 15 내지 25 wt.%의 첨가제를 포함한다. 워시코트 성분은 어떠한 원하는 순서로 조합되고 균일한 현탁액이 만들어질 때까지 혼합된다. 바람직하게 고전단 혼합이 사용된다.

[0044] 지지된 백금, 지지된 팔라듐 또는 그것들의 혼합물이 워시코트의 고 기공률 기질에 적용될 때, 지지된 백금, 지지된 팔라듐 또는 그것들의 혼합물의 일부는 고 기공률의 벽 내에 위치할 수 있고 일부는 고 기공률 기질의 벽 위에 위치할 수 있다.

[0045] 촉매 물품은 고 기공률 기질의 한 측면의 적어도 일부 위에, 또는 적어도 일부에 존재하는 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물을 가질 수 있다. 바람직하게, 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물은 고 기공률 기질의 한 측면의 적어도 절반 위에, 또는 적어도 절반에 존재하고, 보다 바람직하게는 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물은 고 기공률 기질의 한 측면의 실질적으로 전부 위에 존재한다. 본원에 사용되는 용어 "실질적으로 전부"는 적어도 90%, 바람직하게는 적어도 95%, 보다 바람직하게는 적어도 99%를 의미한다. 촉매 물품은 고 기공률 기질의

양 측면의 적어도 일부 위에, 또는 적어도 일부에 존재하는 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물을 가질 수 있다. 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물이 기질의 양 측면 위에, 또는 양 측면에 존재할 때, 그것은 고 기공률 기질의 적어도 한 측면의 적어도 절반에 존재할 수 있다. 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물이 기질의 양 측면 위에, 또는 양 측면에 존재할 때, 그것은 고 기공률 기질의 양 측면의 적어도 절반에 존재할 수 있다.

[0046] SCR 촉매 코팅은 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물을 함유하는 고 기공률 기질의 벽의 적어도 부분들에 걸쳐 존재한다. 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물이 기질의 벽의 양 측면 위에 위치할 때, SCR 촉매 코팅은 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물을 함유하는 고 기공률 기질의 벽의 적어도 부분들에 걸쳐 양 벽 위에 위치한다. 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물이 기질의 벽의 한 측면 위에만 위치할 때, SCR 촉매 코팅은 고 기공률 기질의 양 벽 위에 위치할 수 있고, 이때 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물을 함유하는 벽의 적어도 일부는 SCR 촉매에 의해 코팅된다.

[0047] 백금, 팔라듐, 지지된 백금, 지지된 팔라듐 또는 그것들의 혼합물을 가지는 고도로 다공성인 기질은, 그런 다음 건조되고 400℃ 내지 1200℃, 바람직하게는 450℃ 내지 700℃, 보다 바람직하게는 500℃ 내지 650℃ 범위 내의 온도에서 하소될 수 있다. 하소는 바람직하게는 건조 조건하에서 수행되지만, 하소는 또한 열수적으로, 즉 약간의 습기 함량의 존재하에 수행될 수도 있다. 하소는 약 30분 내지 약 4시간, 바람직하게는 약 30분 내지 약 2시간, 보다 바람직하게는 약 30분 내지 약 1시간의 시간 동안 수행될 수 있다.

[0048] SCR 촉매는 그런 다음 워시코트 층으로 백금, 팔라듐, 지지된 백금, 지지된 팔라듐 또는 그것들의 혼합물을 함유하는 고 기공률 기질 위로 적용된다. SCR 촉매를 함유하는 워시코트의 하나 이상의 용도는 고 기공률 기질에 대해 이루어진다. 워시코트 층(들)은 상기에서 기술된 것과 같이 건조되고 하소된다.

[0049] 또 다른 측면으로, NOx를 포함하는 배기가스의 정제 방법은 NOx를 포함하는 배기가스를: (a) 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물을 고 기공률 기질의 벽에 포함하는 고 기공률 기질 및 (b) 고 기공률 기질의 벽의 SCR 촉매 코팅을 포함하고, 이때 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물은 금속으로서 또는 지지된 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물로서 고 기공률 지지체의 벽에 존재하는 촉매 물품과 접촉시키는 단계를 포함한다. 배기가스는 암모니아 또는 암모니아 전구체, 예컨대 예를 들면 우레아, 암모늄 카보네이트, 암모늄 카바메이트, 암모늄 하이드로겐 카보네이트 및 암모늄 포르메이트를 포함한다. 암모니아 및 우레아가 바람직하고 암모니아가 특히 바람직하다. 고 기공률 기질은 약 40% 내지 약 80%의 기공률을 가질 수 있다. 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물, 또는 지지된 백금, 팔라듐 또는 그것들의 혼합물은 또한 고 기공률 지지체의 벽 위에 코팅으로서 존재할 수 있다. 물품은 약 0.1 wt% 내지 약 1 wt%의 백금 또는 약 0.1 wt% 내지 약 2 wt%의 팔라듐을 포함할 수 있다.

[0050] SCR 촉매는 비금속의 산화물, 분자체, 금속 교환된 분자체 또는 그것들의 혼합물일 수 있다. SCR 촉매는 바나듐 (V), 몰리브덴 (Mo) 및 텅스텐 (W), 크로뮴 (Cr), 세륨 (Ce), 망간 (Mn), 철 (Fe), 코발트 (Co), 니켈 (Ni) 및 구리 (Cu) 및 그것들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 비금속을 포함할 수 있다. SCR 촉매는 분자체 또는 금속 교환된 분자체를 포함할 수 있다. 분자체 또는 금속 교환된 분자체는 소기공, 중간 기공, 대기공 또는 그것들의 혼합물일 수 있다.

[0051] 촉매 물품은 추가로 적어도 하나의 비금속 촉진제를 포함할 수 있다. 적어도 하나의 비금속 촉진제는 네오디뮴 (Nd), 바륨 (Ba), 세륨 (Ce), 란타늄 (La), 프라세오디뮴 (Pr), 마그네슘 (Mg), 칼슘 (Ca), 망간 (Mn), 아연 (Zn), 니오븀 (Nb), 지르코늄 (Zr), 몰리브덴 (Mo), 주석 (Sn), 탄탈룸 (Ta), 스트론튬 (Sr) 및 그것들의 산화물로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다. 금속 교환된 분자체는 촉매의 총 중량에 대해 약 0.1 내지 약 20.0 wt%의 구리를 가지는 구리 (Cu) 지지된 소기공 분자체일 수 있다.

[0052] SCR 촉매는 알루미노실리케이트 분자체, 금속-치환된 알루미노실리케이트 분자체, 알루미노포스페이트 (AlPO) 분자체, 금속-치환된 알루미노포스페이트 (MeAlPO) 분자체, 실리코-알루미노포스페이트 (SAPO) 분자체 및 금속 치환된 실리코-알루미노포스페이트 (MeSAPO) 분자체 및 그것들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 소기공 분자체를 포함할 수 있다.

[0053] SCR 촉매는 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 및 그것들의 혼합물 및/또는 호생으로 구성되는 프레임워크 유형들의 군으로부터 선택된 소기공 분자체를 포함할 수 있다. SCR 촉매는 바람직하게는 CHA, LEV, AEI, AFX, ERI, SFW, KFI, DDR 및 ITE로 구성되는 프레임워크 유형들의 군으로부터 선택된 소기공 분자체를 포함할 수 있다.

[0054] SCR 촉매는 AEL, AFO, AHT, BOF, BOZ, CGF, CGS, CHI, DAC, EUO, FER, HEU, IMF, ITH, ITR, JRY, JSR, JST,

LAU, LOV, MEL, MFI, MFS, MRE, MTT, MVY, MWW, NAB, NAT, NES, OBW, -PAR, PCR, PON, PUN, RRO, RSN, SFF, SFG, STF, STI, STT, STW, -SVR, SZR, TER, TON, TUN, UOS, VSV, WEI 및 WEN 및 그것들의 혼합물 및/또는 호생으로 구성되는 프레임워크 유형들의 군으로부터 선택된 중간 기공 분자체를 포함할 수 있다. SCR 촉매는 바람직하게는 MFI, FER 및 STT로 구성되는 프레임워크 유형들의 군으로부터 선택된 중간 기공 분자체를 포함한다.

[0055] SCR 촉매는 AFI, AFR, AFS, AFY, ASV, ATO, ATS, BEA, BEC, BOG, BPH, BSV, CAN, CON, CZP, DFO, EMT, EON, EZT, FAU, GME, GON, IFR, ISV, ITG, IWR, IWS, IWV, IWW, JSR, LTF, LTL, MAZ, MEI, MOR, MOZ, MSE, MTW, NPO, OFF, OKO, OSI, -RON, RWY, SAF, SAO, SBE, SBS, SBT, SEW, SFE, SFO, SFS, SFV, SOF, SOS, STO, SSF, SSY, USI, UWY 및 VET 및 그것들의 혼합물 및/또는 호생으로 구성되는 프레임워크 유형들의 군으로부터 선택된 대기공 분자체를 포함할 수 있다. SCR 촉매는 바람직하게는 MOR, OFF 및 BEA로 구성되는 프레임워크 유형들의 군으로부터 선택된 대기공 분자체를 포함한다.

[0056] 배기가스의 정제 방법은 200 cfm 이상의 흐름에서 SuperFlow SF-1020을 사용하여 시험할 때 미처리 고 기공률 기질의 배압의 100% 이하인, 고 기공률 지지체를 가로지르는 배압의 증가를 초래할 수 있다. 배압의 증가는 적어도 약 75%, 적어도 약 80%, 적어도 약 85%, 적어도 약 90% 또는 적어도 약 95%일 수 있다.

[0057] 배기가스의 정제 방법은 90 psi의 압력에서 AirTX 고정 흐름 노즐로부터의 공기 스트림을 받을 때, 그 경우 물품은 노즐면으로부터 12.7 ㎜에 위치해 있고 노즐은 6.7 ㎜/s의 속도로 물품을 가로질러 통과하게 될 때, 고 기공률 지지체의 벽 상의 SCR 촉매 코팅의 2% 미만의 손실을 가질 수 있다. 3.1 ㎜ 떨어져서, 일련의 통로가 촉매 물품을 가로질러 만들어질 수 있다. 고 기공률 지지체의 벽 상의 SCR 촉매 코팅의 손실은 ≤ 1%, ≤ 0.5%, ≤ 0.4%, ≤ 0.3%, ≤ 0.2%, ≤ 0.1%, ≤ 0.05% 또는 ≤ 0.01%일 수 있다.

[0058] 방법은 350℃ 내지 450℃의 온도에서 암모니아의 질소로의 90%를 넘는 변환율 (N_2 선택성)을 제공할 수 있고 550℃에서 암모니아의 질소로의 80%를 넘는 변환율을 제공할 수 있다. 방법은 고 기공률 기질보다 작은 기공률을 가지는 기질을 포함하는 비슷한 물품에 비교하여, 약 250℃ 내지 약 550℃의 범위의 온도에 걸쳐 암모니아의 질소로의 증가된 변환율을 제공할 수 있다. 비슷한 물품의 기공률은 약 40% 미만, 바람직하게는 35% 이하이다. 암모니아의 질소로의 증가된 변환율의 양 (N_2 선택성)은 적어도 약 2.5, 바람직하게는 적어도 약 5%, 보다 바람직하게는 적어도 약 7.5%일 수 있다.

[0059] NOx를 포함하는 배기가스는 상기 기술된 촉매 물품과 약 150℃ 내지 약 550℃의 온도, 바람직하게는 약 200℃ 내지 약 550℃의 온도, 보다 바람직하게는 약 250℃ 내지 약 550℃의 온도에서 접촉될 수 있다.

[0060] 다음의 실시예는 단순히 발명을 예시한다; 숙련된 사람은 발명의 사상 및 청구범위의 범주 내에 있는 많은 변화를 인지할 것이다.

[0061] **실시예**

[0062] 각각 상부 및 바닥 층을 가지는 5개의 상이한 촉매 물품을 하기 기술하는 것과 같이 제조하였다. 실시예 1은 저 기공률 (35%)의 벌집형 벽 유동형 기질 ("LP 필터")을 사용하였고 실시예 2 내지 5는 고 기공률 (50%)의 벌집형 벽 유동형 기질 ("HP 필터")을 사용하였다.

[0063] 실시예 1: 저 기공률 기질 - 비교예

[0064] 촉매 물품을 먼저, 알루미나, 석신산 및 백금 니트레이트 용액을 포함하는 워시코트 슬러리를 저 기공률 벌집형 벽 유동형 기질 위에 적용한 후 진공을 사용하여 워시코트를 기질 안으로 밀어넣음으로써 기질 위에 코팅함으로써 저 기공률 기질 (Corning 300/5, 35% 기공률) 위에 바닥 층을 형성함으로써 제조하였다. 워시코트 슬러리는 7.20 중량%의 고체를 함유하였고 약 6.0 μm의 입자 크기 분포 d50을 가졌다. 물품 상의 백금은 1.99 g/ft^3이었다. 기질을 건조시켜서 습기를 제거한 후, 약 500℃에서 약 1시간 동안 하소하였다.

[0065] 알루미나, 하이드록시에틸 셀룰로오스 및 구리 함유 CHA 제올라이트 (3.33% CU)를 포함하는 워시코트 슬러리를 백금 침지된 기질 위에 상부 층으로서, 그 워시코트를 기질 위에 적용한 후 진공을 사용하여 워시코트를 기질 안으로 밀어넣음으로써 적용하였다. 워시코트 슬러리는 31.21 중량%의 고체를 함유하였고 약 6.0 μm의 입자 크기 분포 d50을 가졌다. 슬러리를 2.48 g/in^3의 로딩으로 적용하였고, 결과적으로 구리 로드는 124 g/ft^3이었다.

[0066] 상부 코트를 적용한 후, 물품을 건조시키고 약 500℃에서 약 1시간 동안 하소하였다.

[0067] 실시예 2: 표준 고 기공률 기질

[0068] 촉매 물품을 먼저, 고 기공률 벌집형 벽 유동형 기질 ("HP 기질")(NGK 300/6.5 Material D, 약 50%의 기공률을 가짐)(이 기질은 실시예 2 내지 5에서 사용함) 위에, 알루미나, 석신산 및 백금 니트레이트를 포함하는 워시코트 슬러리를 HP 기질 위에 딥 코팅함으로써 바닥 층을 형성함으로써 제조하였다. 워시코트 슬러리는 8.61 중량%의 고체를 함유하였다. 바닥 층을 가진 고 기공률 벌집형 벽 유동형 기질 ("HP 기질")을 약 500℃에서 약 1시간 동안 하소하였다.

[0069] 상부 층을 실시예 1에서 기술한 것과 같이 기질에 적용하였다.

[0070] 물품은 바닥 층에 1.97 g/ft^{3}의 백금 로드를 가졌고 상부 층에 125.5 g/ft^{3}의 구리 로드를 가졌다.

[0071] 워시코트를 적용한 후, 물품을 상기 실시예 1에서 기술한 것과 같이 건조시키고 하소하였다.

[0072] 실시예 3: 기질에 침지된 백금 - 바닥 층 없음

[0073] 촉매 물품을 먼저 백금 니트레이트 용액으로 1.97 g/ft^{3}의 물품 상의 백금 로드를 유발하도록 고 기공률 벌집형 벽 유동형 기질을 침지함으로써 제조하였다. 기질을 건조시켜서 습기를 제거한 후, 약 500℃에서 약 30 분 내지 약 1시간 동안 하소하였다.

[0074] 상부 층을 실시예 1에서 기술한 것과 같이 기질에 적용하였다.

[0075] 슬러리를 2.48 g/in^{3}의 로딩으로 적용하였고, 그 결과 125 g/ft^{3}의 구리 로드를 유발하였다.

[0076] 워시코트를 적용한 후, 물품을 상기 실시예 1에서 기술한 것과 같이 건조시키고 하소하였다.

[0077] 실시예 4: 바닥 층의 SiO_2 상의 백금

[0078] 촉매 물품을 먼저, 고 기공률 벌집형 벽 유동형 기질 ("HP 기질") 위에, 이산화규소 및 백금 니트레이트를 포함하는 워시코트 슬러리를 HP 기질 위에 딥 코팅함으로써 바닥 층을 형성함으로써 제조하였다. 워시코트 슬러리는 8.61 중량%의 고체를 함유하였다. 물품은 1.99 g/ft^{3}의 백금 로드를 가졌다.

[0079] 상부 층을 실시예 1에서 기술한 것과 같이 기질에 적용하였다. 슬러리를 2.52 g/in^{3}의 로딩으로 적용하였고, 그 결과 127 g/ft^{3}의 구리 로드를 유발하였다.

[0080] 워시코트를 적용한 후, 물품을 상기 실시예 1에서 기술한 것과 같이 건조시키고 하소하였다.

[0081] 실시예 5: 바닥 층의 SiO_2-TiO_2 상의 백금

[0082] 촉매 물품을 먼저, 고 기공률 벌집형 벽 유동형 기질 ("HP 기질") 위에, 이산화규소 및 백금 니트레이트를 포함하는 워시코트 슬러리를 HP 기질 위에 딥 코팅함으로써 바닥 층을 형성함으로써 제조하였다. 워시코트 슬러리는 8.61 중량%의 고체를 함유하였다. 물품은 2.01 g/ft^{3}의 백금 로드를 가졌다.

[0083] 상부 층을 실시예 1에서 기술한 것과 같이 기질에 적용하였다. 슬러리를 2.52 g/in^{3}의 로딩으로 적용하였고, 그 결과 127 g/ft^{3}의 구리 로드를 유발하였다.

[0084] 워시코트를 적용한 후, 물품을 상기 실시예 1에서 기술한 것과 같이 건조시키고 하소하였다.

[0085] 실시예 6

[0086] 실시예 1 내지 5의 각 물품의 촉매 활성을 다음의 가스 조성을 사용하여 150, 200, 250, 300, 350, 450 및 550℃에서 각 물품의 정지-상태 NH_3 산화 활성을 측정함으로써 평가하였다:

[0087]

가스	O_2	NH_3	CO	C_3H_6	H_2O	CO_2	N_2
농도	10%	200 ppm	0 ppm	0 ppm	4.5%	4.5%	나머지

[0088] 암모니아, NO, NO_2 및 N_2O의 농도를 FTIR을 사용하여 측정하였다. 60,000 h^{-1} 및 120,000 h^{-1}의 공간 속도를 평가하였다.

[0089] 도 1은 60,000 h^{-1}의 공간 속도에서 실시예 1 내지 5의 물품에 대한 암모니아의 질소로의 퍼센트 변환율을 보여

주는 그래프이다. 300℃ 내지 550℃의 온도에서 암모니아의 변환율은 모든 5개의 물품에 대해 동일하였다. 실시예 1 내지 5의 물품들은 250℃의 온도에서 약 88% 내지 약 96%의 암모니아 변환율을 나타냈고 실시예 1 내지 4의 물품들은 90% 내지 96%의 암모니아 변환율을 나타냈다.

[0090] 도 2는 60,000 h^{-1}의 공간 속도에서 실시예 1 내지 5에 대한 N_2 선택성을 보여주는 그래프이다. 저 기공률 기질은 각각의 고 기공률 물품에 비해 250℃ 내지 550℃의 온도 범위 전체를 통해 암모니아의 질소로의 작은 변환율(N_2 선택성)을 나타냈다. 각각의 고 기공률 기질은 저 기공률 기질에 비해 증가된 N_2 선택성을 나타냈는데, 물품 및 온도에 따라 약 4% 내지 약 10% 더 많은 선택성을 보였고, 실리카 지지체 상의 백금이 약 5% 내지 10%의 증가된 선택성을 일관되게 나타냈다.

[0091] 도 3은 120,000 h^{-1}의 공간 속도에서 실시예 1 내지 5에 대한 암모니아의 질소로의 퍼센트 변환율을 보여주는 그래프이다. 고 기공률 기질은 300℃ 내지 550℃의 온도에서 암모니아의 질소로의 동일하거나 더 나은 변환율을 나타냈다.

[0092] 도 4는 120,000 h^{-1}의 공간 속도에서 실시예 1 내지 5에 대한 N_2 선택성을 보여주는 그래프이다. 저 기공률 기질은 각각의 고 기공률 물품에 비해 250℃ 내지 550℃의 온도 범위 전체를 통해 암모니아의 질소로의 작은 변환율(N_2 선택성)을 나타냈다. 고 기공률 기질을 함유한 물품은 저 기공률 기질에 의해 나타난 것보다 약 8%까지 더 높은 변환율을 나타냈다.

[0093] 도 5는 60,000 h^{-1}의 공간 속도에서 시스템으로부터의 출구에서 N_2O의 농도를 보여주는 그래프이다. 저 기공률 기질은 각각의 고 기공률 물품에 비해 250℃ 내지 약 350℃의 온도로부터 고농도의 N_2O를 제공하였다. 고 기공률 물품, 특히 실리카 상의 백금을 가진 물품은 저 기공률 기질에 의해 제공된 것보다 적은 N_2O 형성을 보였다.

[0094] 도 6은 120,000 h^{-1}의 공간 속도에서 시스템으로부터의 출구에서 N_2O의 농도를 보여주는 그래프이다. 저 기공률 기질은 각각의 고 기공률 물품에 비해 250℃ 내지 약 350℃의 온도로부터 고농도의 N_2O를 제공하였다. 고 기공률 물품, 특히 실리카 상의 백금을 가진 물품은 저 기공률 기질에 의해 제공된 것보다 적은 N_2O 형성을 보였다.

[0095] 도 7은 60,000 h^{-1}의 공간 속도에서 시스템으로부터의 출구에서 NOx 농도를 보여주는 그래프이다. 저 기공률 기질은 각각의 고 기공률 물품에 비해 약 300℃보다 높은 온도에서 고농도의 NOx를 제공하였다. 고 기공률 물품은 약 400℃ 내지 약 550℃의 온도에서 저 기공률 기질에 의해 제공된 것보다 약 10 ppm 적은 NOx를 제공하였다.

[0096] 도 8은 120,000 h^{-1}의 공간 속도에서 시스템으로부터의 출구에서 NOx 농도를 보여주는 그래프이다. 저 기공률 기질은 각각의 고 기공률 물품에 비해 약 300℃보다 높은 온도에서 고농도의 NOx를 제공하였다. 고 기공률 물품은 약 450℃ 내지 약 550℃의 온도에서 저 기공률 기질에 의해 제공된 것보다 약 10 ppm 적은 NOx를 제공하였고, 약 400℃의 온도에서 저 기공률 기질에 의해 제공된 것보다 약 5 ppm 적은 NOx를 제공하였다.

[0097] 실시예 7

[0098] 촉매 물품, 미처리된 저 기공률 기질 및 미처리된 고 기공률 기질의 각각의 배압을 200 cfm의 흐름에서 SuperFlow SF-1020을 사용하여 측정하였다. 미처리된 해당 기질에 비교한 배압의 퍼센트 증가를 표 1에 나타낸다.

표 1

[0099]

실시예	배압의 % 증가
1	110.8
2	81.9
3	75.8
4	88.1
5	81.0

[0100] 고 기공률 물품은 배압의 110% 증가를 보인 저 기공률 기질에 비해 100%보다 적은 배압의 증가를 보였다. 고 기

공률 물품에서의 배압의 증가는 또한 95% 미만 및 90% 미만이었다. 일부 실시예에서, 배압의 증가는 85% 미만 및 80% 미만이었다.

[0101] 실시예 8

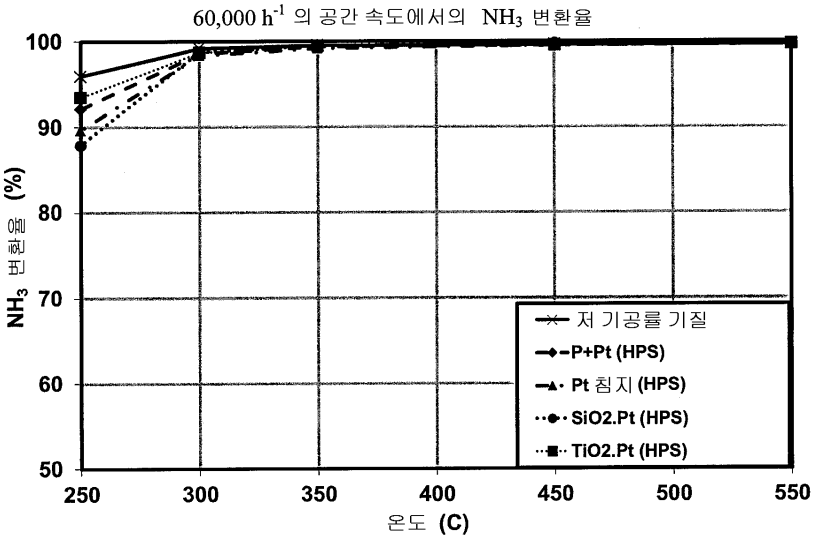
[0102] 촉매 물품의 벽 상의 SCR 촉매 코팅의 손실은 각각의 물품에 90 psi의 압력에서 AirTX 고정 흐름 노즐로부터의 공기 스트림을 받게 함으로써 측정할 수 있는데, 이때 물품은 노즐면으로부터 12.7 mm에 위치해 있고 노즐은 6.7 mm/s의 속도로 물품을 가로질러 통과한다. 촉매 물품을 가로질러 3.1 mm 떨어져서 일련의 통로를 만들 수 있다.

[0103] 고 기공률 기질 상의 각각의 촉매 물품은 ≤ 1%, ≤ 0.5%, ≤ 0.4%, ≤ 0.3%, ≤ 0.2%, ≤ 0.1%, ≤ 0.05% 또는 ≤ 0.01%의 손실을 가질 수 있다.

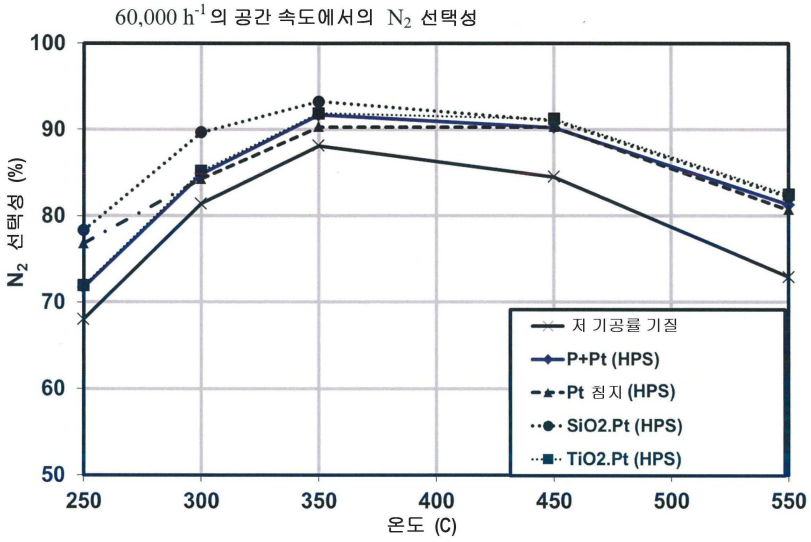
[0104] 전술한 실시예들은 단지 예시로서 의도된 것이다; 다음의 청구범위가 발명의 범주를 규정한다.

도면

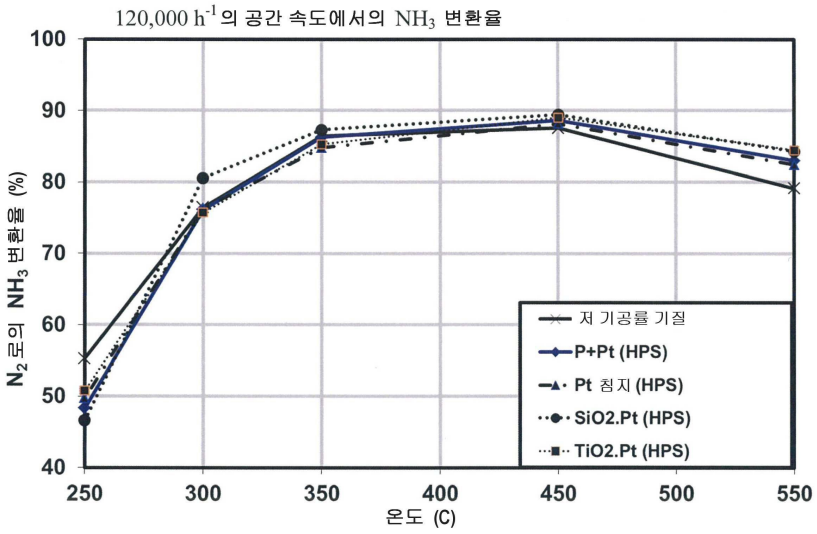
도면1



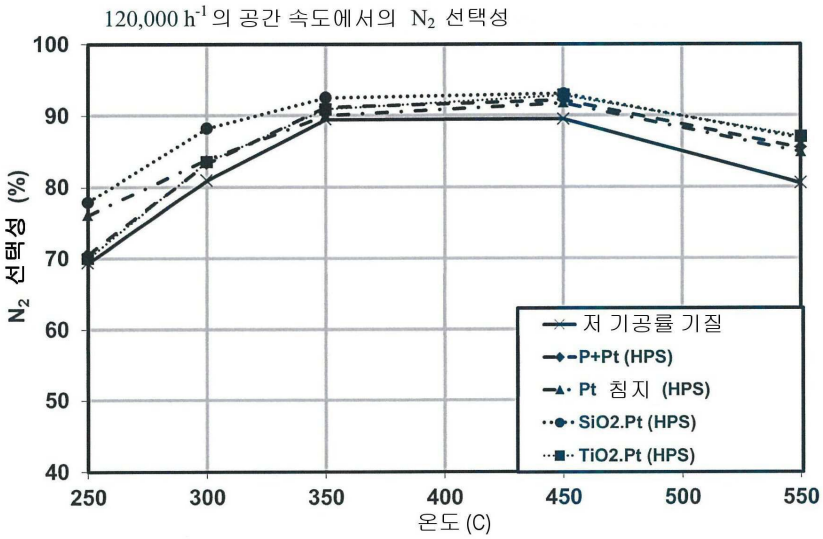
도면2



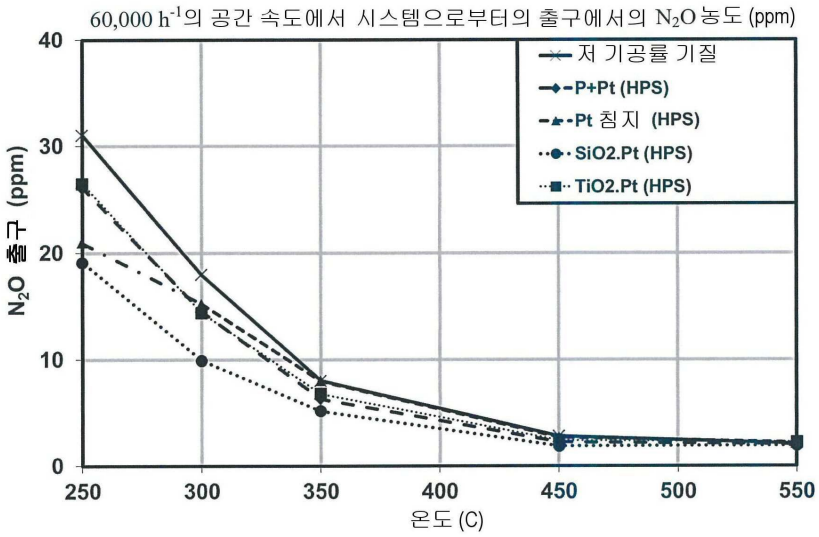
도면3


120,000 h-1의 공간 속도에서의 NH3 변환율
N2로의 NH3 변환율 (%)
온도 (C)
저 기공률 기질
P+Pt (HPS)
Pt 침지 (HPS)
SiO2.Pt (HPS)
TiO2.Pt (HPS)

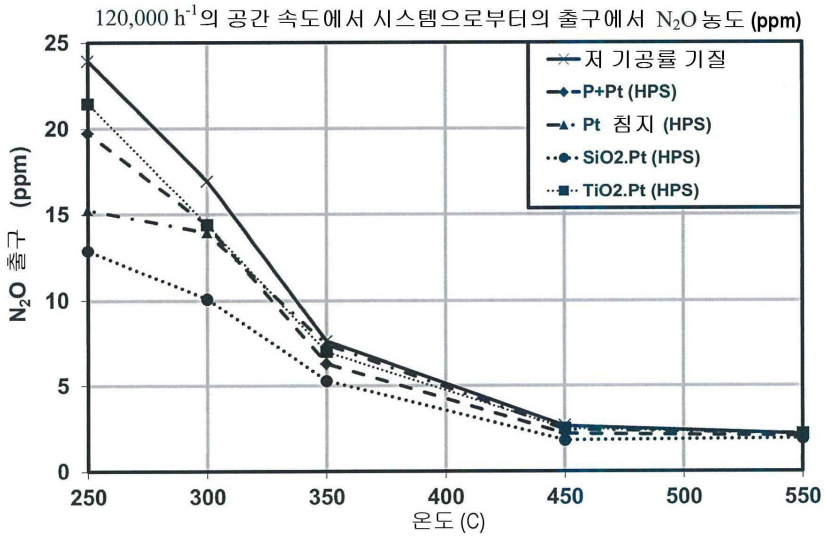
도면4


120,000 h-1의 공간 속도에서의 N2 선택성
N2 선택성 (%)
온도 (C)
저 기공률 기질
P+Pt (HPS)
Pt 침지 (HPS)
SiO2.Pt (HPS)
TiO2.Pt (HPS)

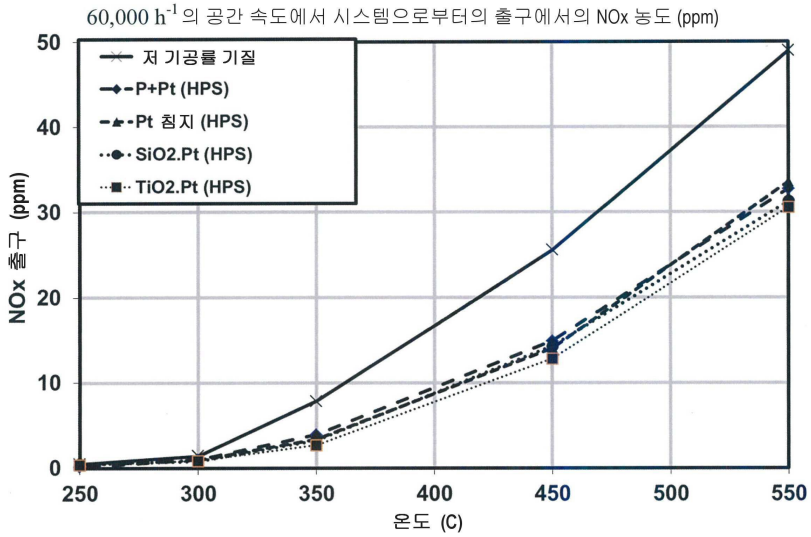
도면5


60,000 h-1의 공간 속도에서 시스템으로부터의 출구에서의 N2O 농도 (ppm)
N2O 출구 (ppm)
온도 (C)
저 기공률 기질
P+Pt (HPS)
Pt 침지 (HPS)
SiO2.Pt (HPS)
TiO2.Pt (HPS)

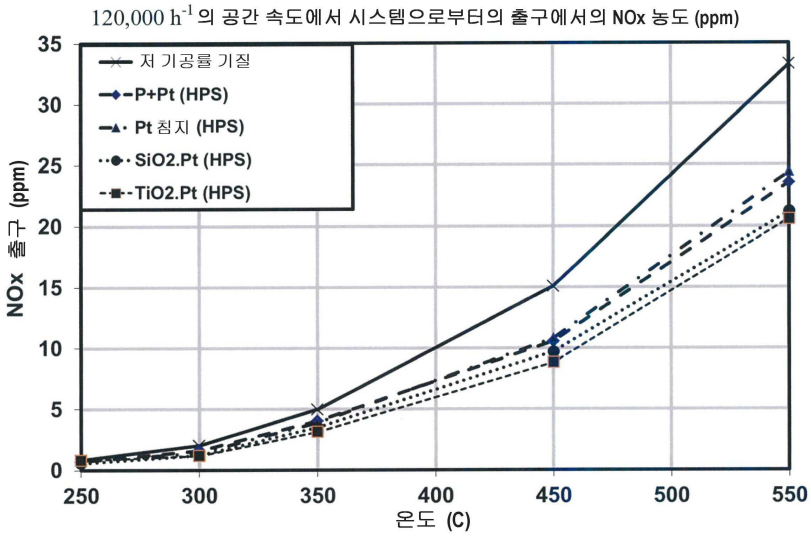
도면6


120,000 h-1의 공간 속도에서 시스템으로부터의 출구에서 N2O 농도 (ppm)
N2O 출구 (ppm)
온도 (C)
저 기공률 기질
P+Pt (HPS)
Pt 침지 (HPS)
SiO2.Pt (HPS)
TiO2.Pt (HPS)

도면7


60,000 h-1의 공간 속도에서 시스템으로부터의 출구에서의 NOx 농도 (ppm)
NOx 출구 (ppm)
온도 (C)
저 기공률 기질
P+Pt (HPS)
Pt 침지 (HPS)
SiO2.Pt (HPS)
TiO2.Pt (HPS)

도면8


120,000 h-1의 공간 속도에서 시스템으로부터의 출구에서의 NOx 농도 (ppm)
NOx 출구 (ppm)
온도 (C)
저 기공률 기질
P+Pt (HPS)
Pt 침지 (HPS)
SiO2.Pt (HPS)
TiO2.Pt (HPS)