



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년08월04일
(11) 등록번호 10-2428707
(24) 등록일자 2022년07월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 29/70 (2006.01) B01D 53/94 (2006.01)
B01J 29/72 (2006.01) B01J 29/76 (2006.01)
B01J 29/78 (2006.01) B01J 35/00 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) B01J 35/04 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)
C01B 39/02 (2020.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 29/7049 (2013.01)
B01D 53/9418 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7012152
(22) 출원일자(국제) 2015년10월06일
심사청구일자 2020년09월17일
(85) 번역문제출일자 2017년05월02일
(65) 공개번호 10-2017-0067818
(43) 공개일자 2017년06월16일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/054140
(87) 국제공개번호 WO 2016/057456
국제공개일자 2016년04월14일
- (30) 우선권주장
62/060,903 2014년10월07일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020090123978 A*
KR1020130019372 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
존슨 맛셰이 퍼블릭 리미티드 컴파니
영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링던 스트리트 25
5티에이치 플로어
- (72) 발명자
페데이코 조셉
미국 펜실베이니아 19355 멜번 세이지우드 드라이브
126
리바스-카르도나 알레잔드라
미국 펜실베이니아 19462 폴리머스 미팅 아파트먼트
122 웨스트 저먼타운 파이크 777
첸 하이-잉
미국 펜실베이니아 19428 콘쇼호첸 아텐 로드 320
- (74) 대리인
양영준, 류현경

전체 청구항 수 : 총 14 항

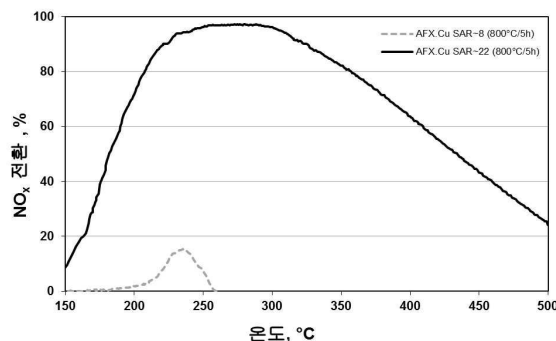
심사관 : 서대중

(54) 발명의 명칭 배기가스를 처리하기 위한 분자체 촉매

(57) 요약

배기가스의 NO_x를 처리하기 위한 새로운 촉매가 제공되며, 상기 촉매는 AFX 프레임워크를 가진 금속 촉진된 고 SAR 제올라이트를 포함한다.

대표도



(52) CPC특허분류

B01J 29/72 (2013.01)

B01J 29/76 (2013.01)

B01J 29/78 (2013.01)

B01J 35/0013 (2013.01)

B01J 35/023 (2013.01)

B01J 35/04 (2013.01)

B01J 37/0009 (2013.01)

B01J 37/0246 (2013.01)

C01B 39/026 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

AFX 프레임워크 및 15 내지 50의 실리카-대-알루미나 비율(SAR)을 가진 Cu-로딩된 제올라이트를 포함하고, 상기 제올라이트는 3 중량 퍼센트 미만의 합성 후 알칼리 함량 및 0.1 내지 15 μm 의 평균 결정 크기를 갖는, 배기가스를 처리하기 위한 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서, Cu-로딩된 제올라이트는 0.1 내지 8 중량 퍼센트 Cu를 함유하는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 3

제 2 항에 있어서, Cu-로딩된 제올라이트는 0.5 내지 5 중량 퍼센트 Cu를 함유하는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 Cu는 비-프레임워크 구리인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 5

제 1 항에 있어서, SAR은 20 내지 40인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 6

제 1 항에 있어서, SAR은 20 내지 30인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 제올라이트의 결정질 상은 AFX 프레임워크를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 8

삭제

청구항 9

제 1 항에 있어서, 촉매는 선택적으로 질소와 물을 형성하기 위한 NH_3 와 NO_x 의 반응을 촉진하는데 효과적인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 촉매는 허니콤 모노리스로 압출되는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 11

제 1 항의 촉매와 알루미나, 실리카, 세리아, 지르코니아, 티타니아 및 이들의 조합으로부터 선택된 하나 이상의 바인더를 포함하는 촉매 위시코트.

청구항 12

- a. 관통형 허니콤 모노리스 및 벽유동형 필터로부터 선택된 기관; 및
- b. 기관 상에 및/또는 내부에 배치된, 제 1 항에 따른 촉매를 포함하는 촉매 코팅을 포함하는 배기가스 처리 시스템.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 시스템은 촉매 코팅의 적어도 일부의 하류에 산화 촉매를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 배기가스 처리 시스템.

청구항 14

제 12 항에 있어서, 시스템은 촉매 코팅의 상류에 배치된 NO_x 포착 또는 NO_x 흡수 촉매를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 배기가스 처리 시스템.

청구항 15

AFX 프레임워크 및 15 내지 50의 실리카-대-알루미나 비율(SAR)을 가진 Cu-로딩된 제올라이트를 포함하는 촉매를 SCR 환원제와 NO_x 함유 배기가스의 혼합물과 접촉시키는 단계를 포함하며,

상기 제올라이트는 3 중량 퍼센트 미만의 합성 후 알칼리 함량 및 0.1 내지 15 μm의 평균 결정 크기를 갖고,

상기 접촉 단계는 NO_x의 적어도 일부를 질소 및 물로 환원시키는,

배기가스의 처리 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 연소 배기가스를 처리하기 위한 촉매 및 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 엔진에서 탄화수소계 연료의 연소는 배기가스를 생성하며, 이것은 대부분 비교적 무해한 질소(N₂), 수증기(H₂O) 및 이산화탄소(CO₂)를 함유한다. 그러나, 배기가스는 비교적 적은 부분이지만 유해한 및/또는 독성 물질, 예컨대 불완전 연소로부터의 일산화탄소(CO), 미연소 연료로부터의 탄화수소(HC), 과도한 연소 온도로부터의 질소산화물(NO_x), 및 미립자 물질(대부분 그을음)을 또한 함유한다. 대기로 배출되는 연도가스 및 배기가스의 환경상의 영향을 완화하기 위하여 바람직하게는 다른 유해한 또는 독성 물질을 생성하지 않는 과정에 의해 바람직하지 않은 성분을 양을 제거하거나 감소시키는 것이 바람직하다.

[0003] 전형적으로, 린번 가스 엔진으로부터의 배기가스는 탄화수소 연료의 충분한 연소를 보장하기 위하여 제공되는 높은 비율의 산소로 인해서 순 산화 효과를 가진다. 이러한 가스에서 제거하기 가장 번거로운 성분 중 하나는 NO_x이며, 이것은 산화질소(NO), 이산화질소(NO₂), 및 아산화질소(N₂O)를 포함한다. NO_x의 N₂로의 환원은 배기가스가 환원 대신 산화 반응에 유리한 충분한 산소를 함유하기 때문에 특히 문제가 된다. 그럼에도 불구하고, NO_x는 선택적 촉매 환원(SCR)이라고 통상 알려진 과정에 의해 환원될 수 있다. SCR 과정은 촉매의 존재하에 암모니아와 같은 환원제의 도움을 받아 NO_x를 원소 질소(N₂)와 물로 전환시키는 것을 수반한다. SCR 과정에서 암모니아와 같은 가스상 환원제는 배기가스가 SCR 촉매와 접촉되기 전에 배기가스 스트림에 첨가된다. 환원제는 촉매 위에 흡수되고, 가스가 촉매화된 기관을 통과하거나 지가감에 따라 NO_x 환원 반응이 일어난다. 암모니아를 사용한 화학량론적 SCR 반응의 화학 반응식은 다음과 같다:

[0004] $4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

[0005] $2\text{NO}_2 + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

[0006] $\text{NO} + \text{NO}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

[0007] 교환된 전이금속을 가진 제올라이트는 SCR 촉매로서 유용하다는 것이 알려져 있다. 구리로 교환된 종래의 소기공 제올라이트는 저온에서 높은 NO_x 전환을 달성하는데 특히 유용하다. AFX 프레임워크를 가진 제올라이트의 사용이 이미 설명되었다. 그러나, 이 제올라이트는 특히 350℃를 넘는 온도에서 불량한 열수 안정성을 가져온

다는 것이 보고되었다. 따라서, 350℃ 내지 550℃(디젤 엔진의 전형적인 배기 온도)에서 SCR로서 효과적으로 작동할 수 있는 개선된 SCR 촉매에 대한 필요성이 여전히 존재한다. 본 발명은 특히 이 필요성을 충족한다.

발명의 내용

- [0008] 출원인은 AFX 프레임워크 및 높은 SAR을 가진 분자체가 선택적 촉매 환원 과정을 통해서 NO_x 를 처리하는데 유용하다는 것을 발견했다. 예를 들어, 적어도 15의 SAR을 가진 AFX 제올라이트는 특히 공지된 AFX 제올라이트 촉매와 비교하여 월등한 열수 안정성과 뛰어난 SCR 성능을 나타냈다. 이에 더하여, 본 발명의 AFX 제올라이트는 공지된 AFX 제올라이트에 비해 비교적 적은 N_2O 부산물을 산출했다.
- [0009] 따라서, 한 양태에서, AFX 프레임워크 및 약 15 내지 약 50의 실리카-대-알루미나 비율(SAR)을 가진 금속 로딩된 제올라이트를 포함하는 배기가스를 처리하기 위한 촉매가 제공된다.
- [0010] 본 발명의 다른 양태에서, AFX 프레임워크 및 약 15 내지 약 50의 실리카-대-알루미나 비율(SAR)을 가진 금속 로딩된 제올라이트와 알루미나, 실리카, 세리아, 지르코니아, 티타니아 및 이들의 조합으로부터 선택된 하나 이상의 바인더를 포함하는 촉매 위시코트가 제공된다.
- [0011] 본 발명의 다른 양태에서, (a) 관통형 허니콤 모노리스 및 벽유동형 필터로부터 선택된 기판; 및 (b) 기판 상에 및/또는 내부에 배치된 촉매 코팅을 포함하는 배기가스 처리 시스템이 제공되며, 여기서 상기 촉매 코팅은 AFX 프레임워크 및 약 15 내지 약 50의 실리카-대-알루미나 비율(SAR)을 가진 금속 로딩된 제올라이트를 포함하는 배기가스를 처리하기 위한 촉매를 포함한다.
- [0012] 본 발명의 다른 양태에서, SCR 환원제와 NO_x 함유 배기가스의 혼합물을 AFX 프레임워크 및 약 15 내지 약 50의 실리카-대-알루미나 비율(SAR)을 가진 금속 로딩된 제올라이트를 포함하는 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하는 배기가스를 처리하는 방법이 제공되며, 여기서 상기 접촉 단계는 NO_x 의 적어도 일부를 질소와 물로 환원시킨다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은 본 발명의 비교용 NO_x 전환 성능을 도시한 그래프이다.
- 도 2는 본 발명의 비교용 N_2O 부산물 생성을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 환경상의 공기 질을 개선하며, 특히 파워 플랜트, 가스 터빈, 린번 내연 엔진 등에 의해 생성되는 배기가스 배출물을 처리하기 위한 촉매, 배기가스 처리 시스템, 및 방법이 제공된다. 배기가스 배출물은 넓은 작동 온도 범위에 걸쳐서 NO_x 농도를 감소시킴으로써 적어도 부분적으로 개선된다. NO_x 의 전환은 AFX 프레임워크를 가진 금속 로딩된 제올라이트 촉매와 배기가스를 접촉시킴으로써 달성된다.
- [0015] 바람직한 촉매는 우세한 결정질상으로서 AFX 프레임워크를 가진 분자체를 포함한다. 여기 사용된 용어 "AFX"는 국제 제올라이트 협회(IZA) 구조 위원회에 의해서 인정되는 AFX 프레임워크 타입을 말한다. 알루미노실리케이트 제올라이트 구조의 대부분은 알루미나와 실리카로 구성되지만, 알루미늄 이외의 다른 프레임워크 금속을 포함할 수 있다(즉, 금속-치환된 제올라이트). 제올라이트와 관련하여 여기 사용된 용어 "금속 치환된"은 하나 이상의 알루미늄 또는 규소 프레임워크 원자가 치환 금속에 의해 대체된 제올라이트 프레임워크를 의미한다. 반면, 용어 "금속 교환된"은 프레임워크 외 또는 프레임워크 구조와 회합된 자유 금속 이온을 갖지만 프레임워크 자체의 일부분을 형성하지 않는 제올라이트를 의미한다. 금속-치환된 AFX 프레임워크의 예들은 프레임워크 철 및/또는 구리 원자를 포함하는 것들을 포함한다. AFX의 임의의 알루미노실리케이트 이소타입이 본 발명에 적합하다.
- [0016] 바람직하게, 분자체의 주 결정질상은 AFX이지만 다른 결정질상도 또한 존재할 수 있다. 특정 구체예에서, 주 결정질상은 적어도 약 90 중량 퍼센트 AFX, 바람직하게 적어도 약 95 중량 퍼센트 AFX, 더욱더 바람직하게 적어도 약 98 또는 적어도 약 99 중량 퍼센트 AFX를 포함한다. 특정 구체예에서, AFX 분자체는 다른 결정질상을 실질적으로 갖지 않고, 특정 구체예에서는 둘 이상의 프레임워크 타입의 호생체가 아니다. 다른 구체예에서, 제올라이트 결정은 AFX와 적어도 하나의 다른 프레임워크 상의 호생체이다. 다른 결정질상과 관련하여 "실질적으로 갖지 않는"은 분자체가 적어도 99 중량 퍼센트 AFX를 함유한다는 것을 의미한다.

- [0017] 바람직한 제올라이트는 약 15 초과, 예를 들어 약 15 내지 약 50, 약 20 내지 약 50, 약 20 내지 약 30, 또는 약 20 내지 약 26의 몰 실리카-대-알루미나 비율(SAR)을 가진다. 제올라이트의 실리카-대-알루미나 비율은 종래의 분석에 의해 결정될 수 있다. 이 비율은 제올라이트 결정의 견고한 원자 프레임워크 내의 비율을 가능한 가깝게 표시하고 바인더 내의 또는 채널 내부의 양이온 형태나 다른 형태의 규소 또는 알루미늄을 배제하는 것을 의미한다. 바인더 재료, 특히 알루미나 바인더와 조합된 후 제올라이트의 실리카 대 알루미나 비율을 직접 측정하는 것은 어려울 수 있으므로, 이들 실리카-대-알루미나 비율은 제올라이트 자체의, 즉 제올라이트와 나머지 촉매 성분의 조합 전에 SAR의 항목으로 표시된다.
- [0018] AFX 제올라이트에 더하여, 촉매 조성물은 프레임워크 외 금속으로서 제올라이트 물질 상에 및/또는 내부에 배치된 적어도 하나의 촉진제 금속을 포함한다. 여기 사용된 "프레임워크 외 금속"은, 바람직하게 이온종으로서, 분자체 내부에 및/또는 분자체 표면의 적어도 일부 위에 잔류하며 알루미늄을 포함하지 않고 분자체의 프레임워크를 구성하는 원자를 포함하지 않는 것이다. 바람직하게, 촉진제 금속(들)의 존재는 NO_x 환원, NH₃ 산화 및 NO_x 저장과 같은 과정을 포함하는 디젤 엔진으로부터의 배기가스와 같은 배기가스의 처리를 용이하게 한다.
- [0019] 촉진제 금속은 금속-교환된 제올라이트를 형성하기 위해 촉매 산업분야에서 사용되는 인정된 촉매 활성 금속 중 어느 것일 수 있으며, 특히 연소 과정으로부터 유래된 배기가스를 처리하는데 촉매 활성이라고 알려진 금속일 수 있다. 특히 바람직한 것은 NO_x 환원 및 저장 과정에서 유용한 금속이다. 촉진제 금속은 광범위하게 해석되어야 하며, 구체적으로 구리, 니켈, 아연, 철, 텅스텐, 몰리브데늄, 코발트, 티타늄, 지르코늄, 망간, 크로뮴, 바나듐, 니오븀뿐만 아니라 주석, 비스무스 및 안티모니; 백금족 금속, 예컨대 루테튬, 로듐, 팔라듐, 인듐, 백금, 및 귀금속, 예컨대 금 및 은을 포함한다. 바람직한 전이금속은 비금속이며, 바람직한 비금속은 크로뮴, 망간, 철, 코발트, 니켈 및 구리, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 것들을 포함한다. 바람직한 구체예에서, 촉진제 금속 중 적어도 하나는 구리이다. 다른 바람직한 촉진제 금속은 철을 특히 구리와 조합하여 포함한다.
- [0020] 특정 구체예에서, 촉진제 금속은 제올라이트의 총 중량을 기준으로 해서 약 0.1 내지 약 10 중량 퍼센트(wt%), 예를 들어 약 0.5 wt% 내지 약 5 wt%, 약 0.5 내지 약 1 wt%, 약 1 내지 약 5 wt%, 약 2.5 wt% 내지 약 3.5 wt%의 농도로 제올라이트 금속에 존재한다. 구리, 철, 또는 이들의 조합을 이용하는 구체예에서, 제올라이트 재료 중 이들 전이금속의 농도는 바람직하게 약 1 내지 약 5 중량 퍼센트, 더 바람직하게 약 2.5 내지 약 3.5 중량 퍼센트이다.
- [0021] 특정 구체예에서, 촉진제 금속, 예컨대 구리는, 예를 들어 약 85 내지 약 95 g/ft³, 또는 약 90 내지 약 95 g/ft³를 포함하여, 제올라이트 또는 워시코트 로딩의 약 80 내지 약 120 g/ft³의 양으로 존재한다.
- [0022] 특정 구체예에서, 촉진제 금속은 제올라이트의 알루미늄의 양, 즉 프레임워크 알루미늄에 상대적인 양으로 존재한다. 여기 사용되었을 때 촉진제 금속:알루미늄(M:Al) 비율은 상응하는 제올라이트에서의 몰 프레임워크 Al에 대한 촉진제 금속의 상대적인 몰량에 기초한다. 특정 구체예에서, 촉매 물질은 약 0.1 내지 약 1.0, 바람직하게 약 0.2 내지 약 0.5의 M:Al 비율을 가진다. 약 0.2 내지 약 0.5의 M:Al 비율은 M이 구리인 경우, 더 구체적으로는 M이 구리이고 제올라이트의 SAR이 약 20-25인 경우 특히 유용하다.
- [0023] 바람직하게, Cu의 포함은 합성 동안 또는 합성 이후에, 예를 들어 이온 교환 또는 함침에 의해 일어난다. 한 예에서, 금속-교환된 제올라이트는 이온 구리 혼합물 내에서 합성된다. 다음에, 금속-교환된 제올라이트는 세척, 건조 및 하소될 수 있다.
- [0024] 일반적으로, 분자체에 또는 분자체 상에 촉매 금속 양이온의 이온 교환은 실온에서 또는 최대 약 80℃의 온도에서 약 1 내지 24시간의 기간에 걸쳐서 약 pH 7에서 수행될 수 있다. 결과의 촉매 분자체 물질은 바람직하게 하룻밤 약 100 내지 120℃에서 건조되고, 적어도 약 500℃의 온도에서 하소된다.
- [0025] 특정 구체예에서, 촉매 조성물은 적어도 하나의 촉진제 금속과 적어도 하나의 알칼리 또는 알칼리 토금속의 조합을 포함하며, 여기서 전이금속(들) 및 알칼리 또는 알칼리 토금속(들)은 제올라이트 재료 상에 또는 내부에 배치된다. 알칼리 또는 알칼리 토금속은 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 또는 이들의 일부 조합으로부터 선택될 수 있다. 여기 사용된 문구 "알칼리 또는 알칼리 토금속"은 알칼리 금속과 알칼리 토금속이 대용어로 사용된다는 것을 의미하지 않으며, 대신에 하나 이상의 알칼리 금속이 단독으로 또는 하나 이상의 알칼리 토금속과 조합하여 사용될 수 있다는 것과 하나 이상의 알칼리 토금속이 단독으로 또는 하나 이상의 알칼리 금속과 조합하여 사용될 수 있다는 것을 의미한다. 특정 구체예에서, 알칼리 금속이 바람직

하다. 특정 구체예에서, 알칼리 토금속이 바람직하다. 바람직한 알칼리 또는 알칼리 토금속은 칼슘, 칼륨 및 이들의 조합을 포함한다. 특정 구체예에서, 촉매 조성물은 마그네슘 및/또는 바륨을 본질적으로 갖지 않는다. 특정 구체예에서, 촉매는 칼슘 및 칼륨을 제외한 임의의 알칼리 또는 알칼리 토금속을 본질적으로 갖지 않는다. 특정 구체예에서, 촉매는 칼슘을 제외한 임의의 알칼리 또는 알칼리 토금속을 본질적으로 갖지 않는다. 그리고, 다른 특정 구체예에서, 촉매는 칼륨을 제외한 임의의 알칼리 또는 알칼리 토금속을 본질적으로 갖지 않는다. 여기 사용된 용어 "본질적으로 갖지 않는다"는 해당 물질이 특정 금속의 인식가능한 양을 갖지 않는다는 것을 의미한다. 즉, 특정 금속이, 특히 NO_x 를 선택적으로 환원하거나 저장하는 물질의 능력과 관련하여 물질의 기본적인 물리적 및/또는 화학적 특성에 영향을 미치는 양으로 존재하지 않는다.

[0026] 특정 구체예에서, 제올라이트 재료는 3 중량 퍼센트 미만, 더 바람직하게 1 중량 퍼센트 미만, 더욱더 바람직하게 0.1 중량 퍼센트 미만의 합성 후 알칼리 함량을 가진다. 여기서, 합성 후 알칼리 함량은 합성의 결과로서 제올라이트에서 발생한 알칼리 금속의 양(즉, 합성 출발 물질로부터 유래된 알칼리)을 말하며, 합성 후 첨가된 알칼리 금속은 포함하지 않는다. 특정 구체예에서, 알칼리 금속은 촉진제 금속과 조합하여 작동하도록 합성 후에 첨가될 수 있다.

[0027] 특정 구체예에서, 알칼리 및/또는 알칼리 토금속(중합하여 A_M)은 제올라이트의 촉진제 금속(M)의 양에 상대적인 양으로 제올라이트 물질에 존재한다. 바람직하게, M 및 A_M 은, 특히 M이 구리이고 A_M 이 칼슘인 경우, 약 15:1 내지 약 1:1, 예를 들어 약 10:1 내지 2:1, 약 10:1 내지 약 3:1, 또는 약 6:1 내지 약 4:1의 몰비로 각각 존재한다. 칼슘과 같은 알칼리 및/또는 알칼리 토금속을 포함하는 특정 구체예에서, 존재하는 구리의 양은 제올라이트의 중량을 기준으로 해서 2.5 중량 퍼센트 미만, 예를 들어 2 중량 퍼센트 미만 또는 1 중량 퍼센트 미만이다.

[0028] 특정 구체예에서, 촉진제 금속(M)과 알칼리 및/또는 알칼리 토금속(A_M)의 상대적인 누적량은 제올라이트의 알루미늄의 양, 즉 프레임워크 알루미늄에 상대적인 양으로 제올라이트 물질에 존재한다. 여기 사용되었을 때 $(M+A_M):Al$ 비율은 상응하는 제올라이트에서 몰 프레임워크 Al에 대한 $M+A_M$ 의 상대적인 몰량에 기초한다. 특정 구체예에서, 촉매 물질은 약 0.6 이하의 $(M+A_M):Al$ 비율을 가진다. 특정 구체예에서, $(M+A_M):Al$ 비율은 0.5 이하, 예를 들어 약 0.05 내지 약 0.5, 약 0.1 내지 약 0.4, 또는 약 0.1 내지 약 0.2이다.

[0029] 촉진제 금속 및 알칼리/알칼리 토금속은 이온 교환, 함침, 동형 치환 등과 같은 임의의 공지된 기술을 통해 본 자체에 첨가될 수 있다. 촉진제 금속 및 알칼리 또는 알칼리 토금속은 임의의 순서로 제올라이트 물질에 첨가될 수 있지만(예를 들어, 금속은 알칼리 또는 알칼리 토금속에 앞서서, 후에, 또는 동시에 교환될 수 있다), 바람직하게 알칼리 또는 알칼리 토금속은 특히 알칼리 토금속이 칼슘이고 촉진제 금속이 구리일 때 촉진제 금속에 앞서서 또는 동시에 첨가된다.

[0030] 특정 구체예에서, 본 발명의 금속 촉진된 제올라이트 촉매는 또한 비교적 다량의 세륨(Ce)을 함유한다. 특정 구체예에서, 촉매 물질 중 세륨 농도는 제올라이트의 총 중량을 기준으로 해서 적어도 약 1 중량 퍼센트의 농도로 존재한다. 바람직한 농도의 예들은 제올라이트의 총 중량을 기준으로 해서 적어도 약 2.5 중량 퍼센트, 적어도 약 5 중량 퍼센트, 적어도 약 8 중량 퍼센트, 적어도 약 10 중량 퍼센트, 약 1.35 내지 약 13.5 중량 퍼센트, 약 2.7 내지 약 13.5 중량 퍼센트, 약 2.7 내지 약 8.1 중량 퍼센트, 약 2 내지 약 4 중량 퍼센트, 약 2 내지 약 9.5 중량 퍼센트, 및 약 5 내지 약 9.5 중량 퍼센트를 포함한다. 특정 구체예에서, 촉매 물질 중 세륨 농도는 약 50 내지 약 550 g/ft^3 이다. Ce의 다른 범위들은 100 g/ft^3 위, 200 g/ft^3 위, 300 g/ft^3 위, 400 g/ft^3 위, 500 g/ft^3 위, 약 75 내지 약 350 g/ft^3 , 약 100 내지 약 300 g/ft^3 , 및 약 100 내지 약 250 g/ft^3 을 포함한다.

[0031] 특정 구체예에서, Ce의 농도는 금속-촉진된 제올라이트 상에서 교환에 이용할 수 있는 이론적인 최대량을 초과한다. 따라서, 일부 구체예에서, Ce는 한 가지보다 많은 형태로, 예컨대 Ce 이온, 모노머 세리아, 올리고머 세리아 및 이들의 조합의 형태로 존재하며, 단 상기 올리고머 세리아는 5 μm 미만, 예를 들어 1 μm 미만, 약 10nm 내지 약 1 μm , 약 100nm 내지 약 1 μm , 약 500nm 내지 약 1 μm , 약 10 내지 약 500nm, 약 100 내지 약 500nm, 및 약 10 내지 약 100nm의 평균 결정 크기를 가진다. 여기 사용된 용어 "모노머 세리아"는 제올라이트 상에 및/또는 내에 자유롭게 또는 제올라이트에 약하게 결합되어 잔류하는 개별 분자 또는 부분으로서의 CeO_2 를 의미한다. 여기 사용된 용어 "올리고머 세리아"는 제올라이트 상에 및/또는 내에 자유롭게 또는 제올라이트에 약하게

결합되어 잔류하는 나노결정질 CeO_2 를 의미한다.

- [0032] 본 발명의 촉매는 이중성 촉매 반응 시스템(즉, 가스 반응물과 접촉하는 고체 촉매)에 적용가능하다. 접촉표면적, 기계 안정성 및/또는 유체 유동 특성을 개선하기 위하여 촉매는 기관, 바람직하게 다공질 기관 상에 및/또는 내부에 배치될 수 있다. 특정 구체예에서, 촉매를 함유하는 위시코트는 비활성 기관, 예컨대 골판지형 금속판 또는 허니콤 코디어라이트 브릭에 적용된다. 또는 달리, 촉매는 필터, 바인더 및 강화제와 같은 다른 성분들과 함께 압출가능한 페이스트로 반죽되고, 이어서 다이를 통해 압출되어 허니콤 브릭을 형성한다. 따라서, 특정 구체예에서, 기관 상에 코팅된 및/또는 기관에 포함된 여기 설명된 금속-촉진된 AFX 제올라이트 촉매를 포함하는 촉매 물질이 제공된다.
- [0033] 본 발명의 특정 양태는 촉매 위시코트를 제공한다. 여기 설명된 AFX 촉매를 포함하는 위시코트는 바람직하게 용액, 현탁액, 또는 슬러리이다. 적합한 코팅은 표면 코팅, 기관의 일부에 침투한 코팅, 기관을 투과한 코팅, 또는 이들의 일부 조합을 포함한다.
- [0034] 특정 양태에서, 본 발명은, 특히 불소와 같은 할로젠을 갖지 않거나 실질적으로 갖지 않는 촉매의 경우, 약 $0.5\ \mu\text{m}$ 초과, 바람직하게 약 $0.1\ \mu\text{m}$ 내지 약 $15\ \mu\text{m}$, 예컨대 약 $0.5\ \mu\text{m}$ 내지 약 $5\ \mu\text{m}$, 약 $0.7\ \mu\text{m}$ 내지 약 $1.5\ \mu\text{m}$, 약 $1\ \mu\text{m}$ 내지 약 $5\ \mu\text{m}$, 또는 약 $1\ \mu\text{m}$ 내지 약 $10\ \mu\text{m}$ 의 평균 결정 크기(즉, 쌍둥이 결정을 포함하는 개별 결정의)를 가진 AFX 알루미늄실리케이트 분자체 결정을 포함하는 촉매 조성물이다. 결정 크기는 3차원 결정의 최장 대각선의 길이이다. 결정 크기의 직접적인 측정은 SEM 및 TEM과 같은 현미경 방법을 사용하여 수행될 수 있다. 예를 들어, SEM에 의한 측정은 고배율(전형적으로 $1000\times$ 내지 $10,000\times$)에서 물질의 형태를 검사하는 것을 수반한다. SEM 방법은 개별 입자가 $1000\times$ 내지 $10,000\times$ 배율에서 시야를 가로질러 적당히 균일하게 분산되도록 적합한 마운트 위에 제올라이트 분말의 대표 부분을 분포시킴으로써 수행될 수 있다. 이 모집단으로부터 무작위 개별 결정의 통계적으로 유의한 샘플(예를 들어, 50-200)이 검사되고, 개별 결정의 최장 대각선이 측정되고 기록된다. (명백히 큰 다결정질 응집체인 입자는 측정에 포함되지 않아야 한다). 이들 측정에 기초하여 샘플 결정 크기의 수학적 평균이 계산된다.
- [0035] 평균 결정 크기에 더하여, 촉매 조성물은 바람직하게 대부분의 결정 크기가 약 $0.5\ \mu\text{m}$ 초과, 바람직하게 약 $0.5\ \mu\text{m}$ 내지 약 $15\ \mu\text{m}$, 예컨대 약 $0.5\ \mu\text{m}$ 내지 약 $5\ \mu\text{m}$, 약 $0.7\ \mu\text{m}$ 내지 약 $5\ \mu\text{m}$, 약 $1\ \mu\text{m}$ 내지 약 $5\ \mu\text{m}$, 약 $1.5\ \mu\text{m}$ 내지 약 $5.0\ \mu\text{m}$, 약 $1.5\ \mu\text{m}$ 내지 약 $4.0\ \mu\text{m}$, 약 $2\ \mu\text{m}$ 내지 약 $5\ \mu\text{m}$, 또는 약 $1\ \mu\text{m}$ 내지 약 $10\ \mu\text{m}$ 이다. 바람직하게, 결정 크기의 샘플의 첫째 및 셋째 사분위수는 약 $0.5\ \mu\text{m}$ 초과, 바람직하게 약 $0.5\ \mu\text{m}$ 내지 약 $15\ \mu\text{m}$, 예컨대 약 $0.5\ \mu\text{m}$ 내지 약 $5\ \mu\text{m}$, 약 $0.7\ \mu\text{m}$ 내지 약 $5\ \mu\text{m}$, 약 $1\ \mu\text{m}$ 내지 약 $5\ \mu\text{m}$, 약 $1.5\ \mu\text{m}$ 내지 약 $5.0\ \mu\text{m}$, 약 $1.5\ \mu\text{m}$ 내지 약 $4.0\ \mu\text{m}$, 약 $2\ \mu\text{m}$ 내지 약 $5\ \mu\text{m}$, 또는 약 $1\ \mu\text{m}$ 내지 약 $10\ \mu\text{m}$ 이다.
- [0036] 특정 구체예에서, AFX 결정은 조성물의 입자 크기를 조정하기 위해서 밀링된다. 다른 구체예에서, AFX 결정은 밀링되지 않는다.
- [0037] 특정 양태에서, 촉매는, 특히 이러한 촉매가 불소와 같은 할로젠을 갖지 않거나 실질적으로 갖지 않는 경우, 약 $15\ \mu\text{m}$ 내지 약 $25\ \mu\text{m}$, 예컨대 약 $15\ \mu\text{m}$ 내지 약 $17\ \mu\text{m}$ 의 SAR 및 약 $0.1\ \mu\text{m}$ 내지 약 $10\ \mu\text{m}$, 예컨대 약 $0.5\ \mu\text{m}$ 내지 $5\ \mu\text{m}$, 또는 $0.5\ \mu\text{m}$ 내지 $1.5\ \mu\text{m}$ 의 평균 결정 크기를 가진 금속-촉진된 AFX 제올라이트이다. 이러한 촉매를 위한 바람직한 촉진제 금속은 구리 및 철을 포함한다.
- [0038] 본 발명의 고 SAR AFX 제올라이트는 1,3-비스(1-아다만틸)이미다졸륨 하이드록사이드와 같은 유기 주형을 사용하여 합성될 수 있다. 이러한 촉매는 높은 열수 내구성을 나타내며, 또한 SCR 촉매로서 사용되었을 때 높은 NO_x 전환을 제공한다. 특정 구체예에서, AFX 제올라이트는 SSZ-16이 아니고 촉매 조성물은 SSZ-16을 실질적으로 갖지 않는다.
- [0039] 특정 양태에서, 본 발명은 분리된 구역에 배열된 또는 블렌드로서 조제된 둘 이상의 촉매 물질을 포함하는 SCR 촉매이다. 예를 들어, 특정 양태에서, SCR 촉매는 여기 정의된 금속 촉진된 AFX 제올라이트를 포함하는 제1 구역, 및 산화 촉매, NO_x 흡수제 또는 NO_x 포착 촉매, 및/또는 SCR 촉매와 같은 제2 촉매를 함유하는 제2 구역을 포함한다. 제1 및 제2 구역은 벽유동형 필터나 관통형 허니콤과 같은 단일 기관 상에, 또는 분리된 기관 상에 있을 수 있지만, 바람직하게는 기관의 단일 유닛 상에 또는 내부에 배치된다.
- [0040] 제2 촉매의 예들은 소 기공 분자체, 중간 기공 분자체 및 대 기공 분자체를 포함하는 분자체, 예컨대 알루미늄실리케이트, 실리코알루미늄포스페이트, 및 페로실리케이트를 포함한다. 특정 용도에서, 소 기공 제올라이트 및 SAPO가 바람직하다. 소 기공 분자체의 예는 CHA이다. 소 기공 분자체의 다른 예는 AEI이다. 다른 소 기공

분자체들은 DDR, LEV, ERI, RHO, RTH, SFW, AFT, 및 KFI를 포함한다. 다른 유용한 분자체들은 BEA, MFI, MOR, 및 FER을 포함한다. 제2 촉매의 분자체는 H⁺ 형태일 수 있고, 및/또는 전이금속, 예컨대 Cu, Fe, Ni, Co, 및 Mn, 귀금속, 예컨대 Au, Ag, Pt, Pd, 및 Ru, 또는 이들의 일부 조합으로 교환될 수 있다. 특히 유용한 금속은 Fe 및 Cu를 포함한다. 제2 촉매의 다른 예들은 바나듐 촉매, 예컨대 실리카, 티타니아 또는 알루미늄 상에 담지된 V₂O₅를 선택적으로 텅스텐 및/또는 몰리브데넘과 같은 다른 금속과 조합하여 포함한다.

[0041] 제1 구역은 배기가스의 흐름에 대하여 제2 구역의 상류 또는 하류에 있을 수 있다. 특정 예에서, 제2 촉매는 AFX 촉매의 하류에 배치된 제2 SCR 촉매 또는 산화 촉매이다. 상류 구역 및 하류 구역은 각각 관통형 허니콤 기관의 정면 단부 및 후면 단부에 해당할 수 있거나, 또는 각각 벽유동형 필터의 입구측 및 출구측에 해당할 수 있다. 두 구역은 서로 부분적으로 또는 완전히 중첩할 수 있다. 부분적 중첩의 경우, 중첩 구간은 제3, 중간 구역을 생성할 것이다. 두 구역은 서로 인접할 수 있으며, 이들 사이에는 틈이 약간 있거나 없을 수 있다(즉, 0.2인치 미만). 제1 및 제2 촉매는 단일 촉매층으로서 함께 블렌드되어 위시코트될 수 있거나, 또는 동중성 허니콤 기관으로서 압출될 수 있다.

[0042] 특정 양태에서, 촉매는 제3 촉매 물질을 더 포함하며, 이것은 또한 산화 촉매, NO_x 흡수제 또는 NO_x 포착 촉매, 및/또는 SCR 촉매일 수 있다. AFX 촉매, 제2 촉매, 및/또는 제3 촉매는 블렌드로서 조합되고, 구역으로 배열되고, 및/또는 기관 상에 층으로 배열될 수 있다.

[0043] AFX 촉매를 함유하는 위시코트는 비-촉매 성분, 예컨대 필터, 바인더, 안정제, 유동성 조정제, 및 알루미늄, 실리카, 비-제올라이트 실리카 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 세리아 중 하나 이상을 포함하는, 다른 첨가제들을 포함할 수 있다. 특정 구체예에서, 촉매 조성물은 그래파이트, 셀룰로오스, 녹말, 폴리아크릴레이트 및 폴리에틸렌 등과 같은 기공형성제를 포함할 수 있다. 이들 추가 성분은 원하는 반응을 반드시 촉매하지 않지만, 대신에 예를 들어 작동 온도 범위를 증가시키고, 촉매의 접촉표면적을 증가시키고, 기관에 대한 촉매의 밀착성을 증가시키는 등에 의해 촉매 물질의 효능을 개선한다. 바람직한 구체예에서, 위시코트 로딩은 >0.3 g/in³, 예컨대 >1.2 g/in³, >1.5 g/in³, >1.7 g/in³ 또는 >2.00 g/in³, 및 바람직하게 <3.5 g/in³, 예컨대 <3.0 g/in³이다. 특정 구체예에서, 위시코트는 약 0.8 내지 1.0 g/in³, 1.0 내지 1.5 g/in³, 또는 1.5 내지 3.0 g/in³의 로딩으로 기관에 적용된다.

[0044] 가장 흔한 기관 디자인 중 두 가지는 판 및 허니콤이다. 특히 이동형 용도에서 바람직한 기관은 소위 말하는 허니콤 기하구조를 가진 관통형 모노리스를 포함하며, 이것은 양쪽 단부에서 개방되고 일반적으로 기관의 입구면에서 출구면으로 연장되는 다수의 인접한 평행 채널을 포함함으로써 높은 표면적-대-부피 비율을 가져온다. 특정 용도에서, 허니콤 관통형 모노리스는 바람직하게 높은 셀 밀도, 예를 들어 제곱인치 당 약 600 내지 1000 셀, 및/또는 약 0.18 - 0.35mm, 바람직하게 약 0.20 - 0.25mm의 평균 내벽 두께를 가진다. 다른 특정 용도에서, 허니콤 관통형 모노리스는 바람직하게 제곱인치 당 약 150-750 셀, 더 바람직하게 제곱인치 당 약 200-600 셀의 낮은 셀 밀도를 가진다. 바람직하게, 허니콤 모노리스는 다공질이다. 코디에라이트, 탄화규소, 질화규소, 세라믹 및 금속에 더하여, 기관에 사용될 수 있는 다른 재료들은 질화알루미늄, 질화규소, 알루미늄 티타네이트, α-알루미늄, 플라이트, 예를 들어 침상형 플라이트, 폴루사이트, 서밋, 예컨대 Al₂O₃SiO₂, Al₂O₃/Ni 또는 B₄CZFe, 또는 이들 중 임의의 둘 이상의 세그먼트를 포함하는 복합체를 포함한다. 바람직한 재료는 코디에라이트, 탄화규소, 및 알루미늄 티타네이트를 포함한다.

[0045] 판-타입 촉매는 낮은 압력 강하를 가지며, 허니콤 타입보다 막힘 및 오염에 대해 덜 민감하고, 이것은 고 고정형 용도에는 유익하지만, 판 구성형태는 훨씬 더 크고 더 고가일 수 있다. 허니콤 구성형태는 전형적으로 판 타입보다 작고, 이것은 이동형 용도에는 유익하지만, 더 높은 압력 강하를 가지며 더 쉽게 막힌다. 특정 구체예에서, 판 기관은 금속, 바람직하게 골판지형 금속으로 구성된다.

[0046] 특정 구체예에서, 본 발명은 여기 설명된 과정에 의해서 제조된 촉매 물품이다. 특정 구체예에서, 촉매 물품은 금속-촉진된 AFX 제올라이트 조성물을, 배기가스를 처리하기 위한 다른 촉매 또는 바인더와 같은, 다른 조성물의 적어도 하나의 추가의 층이 기관에 적용되기 전에 또는 적용된 후에 층으로서 기관에, 바람직하게는 위시코트로서, 적용하는 단계를 포함하는 과정에 의해 생성된다. 금속-촉진된 AFX 촉매층을 포함하는 기관 상의 하나 이상의 층은 연속 층으로 배열된다. 기관 상의 촉매층과 관련하여 여기 사용된 용어 "연속"은 각 층이 그것의 인접한 층(들)과 접촉하고 촉매층들이 전체적으로 기관 상에 하나의 층 위에 다른 하나가 배열되는 것을 의미한다. 연속 층의 각각은 그들의 각각의 인접한 층과 완전히 또는 부분적으로 중첩할 수 있다.

- [0047] 특정 구체예에서, 금속-촉진된 AFX 촉매는 제1 층으로 기관 상에 배치되고, 다른 조성물, 예를 들어 산화 촉매, 환원 촉매, 스캐빈징 성분, 또는 NO_x 저장 성분은 제2 층으로 기관 상에 배치된다. 다른 구체예에서, 금속-촉진된 AFX 촉매는 제2 층으로 기관 상에 배치되고, 다른 조성물, 예컨대 산화 촉매, 환원 촉매, 스캐빈징 성분, 또는 NO_x 저장 성분은 제1 층으로 기관 상에 배치된다. 여기 사용된 용어 "제1 층" 및 "제2 층"은 촉매 물품을 관통하고, 통과하고, 및/또는 지나가는 배기가스의 정상 방향에 대하여 촉매 물품에서 촉매층들의 상대적 위치를 설명하기 위해 사용된다. 정상 배기가스 흐름 조건하에서 배기가스는 제2 층과 접촉하기 전에 제1 층과 접촉한다. 특정 구체예에서, 제2 층은 하부층으로서 비활성 기관에 적용되고, 제1 층은 연속하는 일련의 하위층으로서 제2 층 위에 적용된다. 이러한 구체예에서, 배기가스는 제2 층과 접촉하기 전에 제1 층으로 침투하고 (이로써 접촉하고), 이어서 제1 층을 통해 되돌아와 촉매 성분을 빠져나간다. 다른 구체예에서, 제1 층은 기관의 상류 부분에 배치된 제1 구역이고, 제2 층은 제2 구역으로서 기관 상에 배치되며, 여기서 제2 구역은 제1 구역의 하류에 있다.
- [0048] 다른 구체예에서, 촉매 물품은 제1 구역으로서 기관에, 바람직하게는 위시코트로서, 금속-촉진된 AFX 제올라이트 촉매 조성물을 적용하는 단계, 및 이어서 제2 구역으로서 기관에 배기가스를 처리하기 위한 적어도 하나의 추가 조성물을 적용하는 단계를 포함하는 과정에 의해 생성되며, 여기서 제1 구역의 적어도 일부는 제2 구역의 하류에 있다. 또는 달리, 금속-촉진된 AFX 제올라이트 촉매 조성물은 추가 조성물을 함유하는 제1 구역의 하류에 있는 제2 구역에서 기관에 적용될 수 있다. 추가 조성물의 예들은 산화 촉매, 환원 촉매, 스캐빈징 성분(예를 들어, 황, 물 등에 대한), 또는 NO_x 저장 성분을 포함한다.
- [0049] 배기 시스템에 필요한 공간의 양을 감소시키기 위해서 특정 구체예에서 개별 배기 구성요소는 한 가지를 넘는 기능을 수행하도록 설계된다. 예를 들어, 관통형 기관 대신 벽유동형 필터 기관에 SCR 촉매를 적용하는 것은 하나의 기관이 두 가지 기능, 즉 배기가스에서 NO_x 농도를 촉매적으로 감소시키고 배기가스로부터 그을음을 기계적으로 제거하는 기능을 제공하도록 함으로써 배기 처리 시스템의 전체적인 크기를 감소시키는 작용을 한다. 따라서, 특정 구체예에서, 기관은 허니콤 벽유동형 필터 또는 부분 필터이다. 벽유동형 필터는 복수의 인접한 평행 채널을 함유한다는 점에서 관통형 허니콤 기관과 유사하다. 그러나, 관통형 허니콤 기관의 채널은 양쪽 단부에서 개방되지만, 벽유동형 기관의 채널은 한쪽 단부가 봉쇄되며, 봉쇄는 교대하는 패턴으로 인접 채널의 반대쪽 단부에서 일어난다. 채널의 단부를 교대로 봉쇄하는 것은 기관의 입구면으로 들어온 가스가 채널을 통해 곧바로 흘러 빠져나가는 것을 방지한다. 대신, 배기가스는 기관의 정면으로 들어와 채널의 약 절반을 지나고, 여기서 채널 벽을 강제로 통과한 다음, 채널의 나머지 절반으로 들어가 기관의 뒷면으로 빠져나간다.
- [0050] 기관 벽은 가스가 투과할 수는 있지만 가스가 벽을 통과함에 따라 그을음과 같은 미립자 물질의 대부분을 포착하는 기공도 및 기공 크기를 가진다. 바람직한 벽유동형 기관은 고 효율 필터이다. 본 발명에서 사용하기 위한 벽유동형 필터는 바람직하게 최소 70%, 적어도 약 75%, 적어도 약 80%, 또는 적어도 약 90%의 효율을 가진다. 특정 구체예에서, 효율은 약 75 내지 약 99%, 약 75 내지 약 90%, 약 80 내지 약 90%, 또는 약 85 내지 약 95%일 것이다. 여기서, 효율은 그을음 및 다른 유사한 크기의 입자에 대해, 그리고 종래의 디젤 배기가스에서 전형적으로 발견되는 미립자 농도에 대해 상대적이다. 예를 들어, 디젤 배기에서 미립자는 0.05 마이크론 내지 2.5 마이크론의 크기 범위일 수 있다. 따라서, 효율은 이 범위 또는 하위-범위, 예컨대 0.1 내지 0.25 마이크론, 0.25 내지 1.25 마이크론, 또는 1.25 내지 2.5 마이크론에 기초할 수 있다.
- [0051] 기공도는 다공질 기관에서 보이드 공간의 퍼센트를 측정한 것이며, 배기 시스템의 배압과 관련된다: 일반적으로, 기공도가 낮을수록 배압이 높다. 바람직하게, 다공질 기관은 약 30 내지 약 80%, 예를 들어 약 40 내지 약 75%, 약 40 내지 약 65%, 또는 약 50 내지 약 60%의 기공도를 가진다.
- [0052] 기관의 총 보이드 부피의 퍼센트로서 측정되는 기공 상호연결성은 기공, 보이드 및/또는 채널이 이어져 다공질 기관을 통해서, 즉 입구면에서 출구면까지 연속 경로를 형성한 정도이다. 기공 상호연결성은 닫힌 기공 부피와 기관의 표면 중 단지 한쪽을 향한 도관을 가진 기공의 부피의 합계이다. 바람직하게, 다공질 기관은 적어도 약 30%, 더 바람직하게는 적어도 약 40%의 기공 상호연결성 부피를 가진다.
- [0053] 다공질 기관의 평균 기공 크기가 또한 여과에 중요하다. 평균 기공 크기는 수은압입법을 포함하는 임의의 허용되는 수단에 의해 결정될 수 있다. 다공질 기관의 평균 기공 크기는 기관 자체에 의해서, 기관 표면의 그을음 케이크 층의 촉진에 의해서, 또는 이 둘의 조합에 의해서 충분한 효율을 제공하면서 낮은 배압을 촉진하기에 충분히 높은 값이어야 한다. 바람직한 다공질 기관은 약 10 내지 약 40 μm, 예를 들어 약 20 내지 약 30 μm, 약 10 내지 약 25 μm, 약 10 내지 약 20 μm, 약 20 내지 약 25 μm, 약 10 내지 약 15 μm, 및 약 15 내지 약 20 μm

의 평균 기공 크기를 가진다.

- [0054] 일반적으로, 금속-촉진된 AFX 촉매를 함유하는 압출된 고형체의 생성은 AFX 제올라이트 및 촉진제 금속(금속-교환된 제올라이트로서 함께 또는 따로), 바인더, 선택적인 유기 점도증진 화합물을 균질한 페이스트로 블렌딩하는 단계를 수반하며, 이후 이것은 바인더/바탕질 성분 또는 그것의 전구체 및 선택적으로 안정화된 세리아, 및 무기 섬유 중 하나 이상에 첨가된다. 블렌드는 혼합 또는 반죽 장치 또는 압출기에서 압착된다. 혼합물은 습윤성을 증진시키고, 이로써 균일한 배치를 생성하기 위한 가공 조제로서 바인더, 기공형성제, 가소제, 계면활성제, 윤활제, 분산제와 같은 유기 첨가제를 가진다. 다음에, 결과의 플라스틱 물질은, 특히 압출 다이를 포함하는 압출 프레스 또는 압출기를 사용하여 성형되고, 결과의 성형품은 건조 및 하소된다. 유기 첨가제는 압출된 고형체의 하소 동안 "연소"된다. 금속-촉진된 AFX 제올라이트 촉매는 또한 표면에 잔류한, 또는 압출된 고형체에 완전히 또는 부분적으로 침투한 하나 이상의 하위-층으로서 압출된 고형체에 위시코트되거나 다른 식으로 적용된다. 또는 달리, 금속-촉진된 AFX 제올라이트는 압출 전에 페이스트에 첨가될 수 있다.
- [0055] 본 발명에 따른 금속-촉진된 AFX 제올라이트를 함유하는 압출된 고형체는 일반적으로 제1 단부에서 제2 단부까지 연장된 균일한 크기의 평행한 채널을 가진 허니콤 형태의 단일 구조를 포함한다. 채널을 한정하는 채널 벽은 다공질이다. 전형적으로, 외부 "스킨"이 압출된 고형체의 복수의 채널을 둘러싼다. 압출된 고형체는 원형, 정사각형 또는 타원형과 같은 임의의 원하는 단면으로 형성될 수 있다. 복수의 채널에서 개별 채널은 정사각형, 삼각형, 육각형, 원형 등일 수 있다. 제1 상류 단부에서 채널은, 예를 들어 적합한 세라믹 시멘트로 차단될 수 있으며, 제1, 상류 단부에서 차단되지 않은 채널은 또한 제2, 하류 단부에서 차단될 수 있고, 이로써 벽유동형 필터가 형성된다. 전형적으로, 제1, 상류 단부에서 차단된 채널의 배열은 차단되고 개방된 하류 채널 단부의 유사한 배열을 가진 체커판과 비슷하다.
- [0056] 바인더/바탕질 성분은 바람직하게 코디어라이트, 질화물, 탄화물, 붕화물, 금속간화합물, 리튬 알루미늄실리케이트, 스피넬, 선택적으로 도핑된 알루미늄, 실리카 공급원, 티타니아, 지르코니아, 티타니아-지르코니아, 지르콘 및 이들 중 임의의 둘 이상의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된다. 페이스트는 선택적으로 탄소 섬유, 유리 섬유, 금속 섬유, 붕소 섬유, 알루미늄 섬유, 실리카 섬유, 실리카-알루미늄 섬유, 탄화규소 섬유, 칼륨 티타네이트 섬유, 알루미늄 보레이트 섬유 및 세라믹 섬유로 구성되는 군으로부터 선택된 강화 무기 섬유를 함유할 수 있다.
- [0057] 알루미늄 바인더/바탕질 성분은 바람직하게 감마 알루미늄이지만, 임의의 다른 전이 알루미늄, 즉 알파 알루미늄, 베타 알루미늄, 카이 알루미늄, 에타 알루미늄, 로 알루미늄, 카파 알루미늄, 세타 알루미늄, 델타 알루미늄, 란타넘 베타 알루미늄 및 이러한 전이 알루미늄 중 임의의 둘 이상의 혼합물일 수 있다. 알루미늄은 알루미늄의 열 안정성을 증가시키기 위해 적어도 하나의 비-알루미늄 원소로 도핑되는 것이 바람직하다. 적합한 알루미늄 도판트는 규소, 지르코늄, 바륨, 란타넘 금속 및 이들 중 임의의 둘 이상의 혼합물을 포함한다. 적합한 란타넘 도판트는 La, Ce, Nd, Pr, Gd 및 이들 중 임의의 둘 이상의 혼합물을 포함한다.
- [0058] 실리카의 공급원은 실리카 졸, 석영, 융합 또는 비정질 실리카, 나트륨 실리케이트, 비정질 알루미늄실리케이트, 알콕시실란, 실리콘 수지 바인더, 예컨대 메틸페닐 실리콘 수지, 클레이, 탈크 또는 이들 중 임의의 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 이 리스트에서 실리카는 SiO_2 , 예컨대 펠드스파, 물라이트, 실리카-알루미늄, 실리카-마그네시아, 실리카-지르코니아, 실리카-토리아, 실리카-베릴리아, 실리카-티타니아, 3원 실리카-알루미늄-지르코니아, 3원 실리카-알루미늄-마그네시아, 3원 실리카-마그네시아-지르코니아, 3원 실리카-알루미늄-토리아 및 이들 중 임의의 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0059] 바람직하게, 금속-촉진된 AFX 제올라이트는 전체 압출된 촉매체에 전체적으로, 바람직하게는 균일하게 전체적으로 분산된다.
- [0060] 상기 압출된 고형체 중 어느 것이 벽유동형 필터로 제조되는 경우, 이 벽유동형 필터의 기공도는 30-80%, 예컨대 40-70%일 수 있다. 기공도 및 기공 부피 및 기공 반경은, 예를 들어 수은압입법을 사용하여 측정될 수 있다.
- [0061] 여기 설명된 금속-촉진된 AFX 촉매는 원소 질소(N_2)와 물(H_2O)을 선택적으로 형성하기 위한 환원제, 바람직하게 암모니아와 질소 산화물의 반응을 촉진할 수 있다. 따라서, 한 구체예에서, 촉매는 환원제에 의한 질소 산화물의 환원에 유리하도록 조제될 수 있다(즉, SCR 촉매). 이러한 환원제의 예들은 탄화수소(예를 들어, C_3 - C_6 탄화수소) 및 질소성 환원제, 예컨대 암모니아 및 암모니아 하이드라진 또는 임의의 적합한 암모니아 전구체,

예컨대 요소($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), 탄산암모늄, 암모늄 카바메이트, 탄산수소암모늄 또는 암모늄 포메이트를 포함한다.

- [0062] 여기 설명된 금속-촉진된 AFX 촉매는 또한 암모니아의 산화를 촉진할 수 있다. 따라서, 다른 구체예에서, 촉매는, 특히 SCR 촉매의 하류에서 전형적으로 부딪히는 암모니아의 농도에서, 산소에 의한 암모니아의 산화에 유리하도록 조절될 수 있다(예를 들어, 암모니아 산화(AMOX) 촉매, 예컨대 암모니아 슬립 촉매(ASC)). 특정 구체예에서, 금속-촉진된 AFX 제올라이트 촉매는 산화 하부층 위에 상부층으로서 배치되며, 여기서 하부층은 백금족 금속(PGM) 촉매 또는 비-PGM 촉매를 포함한다. 바람직하게, 하부층에서 촉매 성분은 제한은 아니지만 알루미늄을 포함하는 고 표면적 담지체 상에 배치된다.
- [0063] 또 다른 구체예에서, SCR 및 AMOX 작동은 연속하여 수행되며, 상기 두 과정은 여기 설명된 금속-촉진된 AFX 제올라이트를 포함하는 촉매를 이용하고, SCR 과정은 AMOX 과정의 상류에서 일어난다. 예를 들어, 촉매의 SCR 제는 필터의 입구측에 배치될 수 있고, 촉매의 AMOX 제는 필터의 출구측에 배치될 수 있다.
- [0064] 따라서, 가스에 존재하는 NO_x 화합물의 환원 또는 NH_3 의 산화를 위한 방법이 제공되며, 이것은 가스 중 NO_x 화합물 및/또는 NH_3 의 수준을 감소시키기에 충분한 시간 동안 NO_x 화합물의 촉매 환원을 위한 여기 설명된 촉매 조성물과 가스를 접촉시키는 단계를 포함한다. 특정 구체예에서, 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매의 하류에 배치된 암모니아 슬립 촉매를 가진 촉매 물품이 제공된다. 이러한 구체예에서, 암모니아 슬립 촉매는 선택적 촉매 환원 과정에 의해 소비되지 않은 질소성 환원제의 적어도 일부를 산화시킨다. 예를 들어, 특정 구체예에서, 암모니아 슬립 촉매는 벽유동형 필터의 출구측에 배치되고, SCR 촉매는 필터의 상류측에 배치된다. 다른 특정 구체예에서, 암모니아 슬립 촉매는 관통형 기관의 하류 단부에 배치되고, SCR 촉매는 관통형 기관의 상류 단부에 배치된다. 다른 구체예에서, 암모니아 슬립 촉매 및 SCR 촉매는 배기 시스템 내부의 분리된 브릭 상에 배치된다. 이들 분리된 브릭들은 서로 인접하고 접촉할 수 있거나, 또는 특정 거리만큼 이격될 수 있으며, 단 이들은 서로 유체 연통되고, SCR 촉매 브릭이 암모니아 슬립 촉매 브릭의 상류에 배치된다.
- [0065] 특정 구체예에서, SCR 및/또는 AMOX 과정은 적어도 100°C 의 온도에서 수행된다. 다른 구체예에서, 이 과정(들)은 약 150°C 내지 약 750°C 의 온도에서 일어난다. 특정한 구체예에서, 온도 범위는 약 175°C 내지 약 550°C 이다. 다른 구체예에서, 온도 범위는 175°C 내지 400°C 이다. 또 다른 구체예에서, 온도 범위는 450°C 내지 900°C , 바람직하게 500°C 내지 750°C , 500°C 내지 650°C , 450°C 내지 550°C , 또는 650°C 내지 850°C 이다. 450°C 를 초과하는 온도를 이용하는 구체예는, 예를 들어 필터의 상류에서 배기 시스템에 탄화수소를 분사함으로써 능동적으로 생성되는(선택적으로 촉매화된) 디젤 미립자 필터를 포함하는 배기 시스템이 장착된 해비 듀티 및 라이트 듀티 디젤 엔진으로부터의 배기가스를 처리하는데 특히 유용하며, 여기서 본 발명에서 사용되는 제올라이트 촉매는 필터의 하류에 위치된다.
- [0066] 본 발명의 다른 양태에 따라서, 가스에 존재하는 NO_x 화합물의 환원 및/또는 NH_3 산화를 위한 방법이 제공되며, 이것은 가스 중 NO_x 화합물의 수준을 감소시키기에 충분한 시간 동안 여기 설명된 촉매와 가스를 접촉시키는 단계를 포함한다. 본 발명의 방법은 다음의 단계들 중 하나 이상을 포함할 수 있다: (a) 촉매 필터의 입구와 접촉하고 있는 그을음을 축적 및/또는 연소시키는 단계; (b) 바람직하게는 NO_x 및 환원제의 처리를 수반하는 촉매 단계의 개입 없이, 촉매 필터와 접촉하기 전에 배기가스 스트림에 질소성 환원제를 도입하는 단계; (c) NO_x 흡착제 촉매 또는 회박 NO_x 트랩 위에서 NH_3 를 발생시키고, 바람직하게는 하류 SCR 반응에서 이러한 NH_3 를 환원제로서 사용하는 단계; (d) 배기가스 스트림을 DOC와 접촉시키는 단계로서, 이로써 탄화수소계 가용성 유기 분획(SOF) 및/또는 일산화탄소를 CO_2 로 산화시키고, 및/또는 NO를 NO_2 로 산화시키며, 이들은 차례로 미립자 필터에서 미립자 물질을 산화시키기 위해 사용될 수 있고; 및/또는 배기가스에서 미립자 물질(PM)을 감소시키는 단계; (e) 환원제의 존재하에 하나 이상의 관통형 SCR 촉매 장치(들)와 배기가스를 접촉시켜서 배기가스에 존재하는 NO_x 농도를 감소시키는 단계; 및 (f) 바람직하게는 SCR 촉매의 하류에서 암모니아 슬립 촉매와 배기가스를 접촉시키는 단계로서, 이로써 배기가스를 대기로 방출시키기 전이나 또는 배기가스가 엔진으로 진입/재진입하기 전 재순환 루프를 통해서 배기가스를 통과시키기 전에 암모니아의 전부는 아니지만 대부분을 산화시키는 단계.
- [0067] 다른 구체예에서, SCR 과정에서 소비하기 위한 질소계 환원제, 특히 NH_3 의 전부 또는 적어도 일부는 SCR 촉매, 예를 들어 벽유동형 필터 상에 배치된 본 발명의 SCR 촉매의 상류에 배치된 NO_x 흡착제 촉매(NAC), 회박 NO_x 트랩(LNT) 또는 NO_x 저장/환원 촉매(NSRC)에 의해 공급될 수 있다. 본 발명에서 유용한 NAC는 염기성 물질(예컨대 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 토금속의 산화물, 및 이들의 조합을 포함하여, 알칼리 금속, 알칼리 토금속

또는 희토류 금속), 및 귀금속(예컨대 백금), 및 선택적으로 환원 촉매 성분, 예컨대 로듐의 촉매 조합을 포함한다. NAC에서 유용한 염기성 물질의 구체적인 종류는 세슘 산화물, 칼륨 산화물, 마그네슘 산화물, 나트륨 산화물, 칼슘 산화물, 스트론튬 산화물, 바륨 산화물, 및 이들의 조합을 포함한다. 귀금속은 바람직하게 약 10 내지 약 200 g/ft³, 예컨대 20 내지 60 g/ft³로 존재한다. 또는 달리, 촉매의 귀금속은 약 40 내지 약 100 g/ft³일 수 있는 평균 농도를 특징으로 한다.

[0068] 특정 조건하에서는 주기적인 부화 재생 사건 동안 NH₃가 NO_x 흡착제 촉매 위에서 생성될 수 있다. NO_x 흡착제 촉매의 하류에 있는 SCR 촉매는 전체 시스템 NO_x 환원 효율을 개선할 수 있다. 조합된 시스템에서, SCR 촉매는 부화 재생 사건 동안 NAC 촉매로부터 방출된 NH₃를 저장할 수 있고, 정상 회박 작동 조건 동안 NAC 촉매를 통해서 빠져나온 NO_x의 일부 또는 전부를 선택적으로 환원시키기 위해 저장된 NH₃를 이용한다.

[0069] 여기 설명된 배기가스의 처리 방법은 내연 엔진(이동형 또는 고정형), 가스 터빈 및 석탄 또는 오일 점화 발전소와 같은 연소 과정으로부터 유래된 배기가스에 대해 수행될 수 있다. 이 방법은 또한 리파이닝과 같은 산업 공정, 리파이너리 히터 및 보일러, 노, 화학 가공 산업, 코크스 오븐, 도시 폐기물 시설 및 소각장 등으로부터의 가스를 처리하는데 사용될 수 있다. 특정한 구체예에서, 이 방법은 차량 린번 내연 엔진, 예컨대 디젤 엔진, 린번 가솔린 엔진 또는 액화석유가스 또는 천연가스로 구동되는 엔진으로부터의 배기가스를 처리하기 위해 사용된다.

[0070] 특정 양태에서, 본 발명은 내연 엔진(이동형 또는 고정형), 가스 터빈 및 석탄 또는 오일 점화 발전소 등과 같은 연소 과정에 의해 생성된 배기가스를 처리하기 위한 시스템이다. 이러한 시스템은 여기 설명된 금속-촉진된 AFX 제올라이트 및 배기가스를 처리하기 위한 적어도 하나의 추가 성분을 포함하는 촉매 물품을 포함하며, 여기서 촉매 물품과 적어도 하나의 추가 성분은 일체형 유닛으로 기능하도록 설계된다.

[0071] 특정 구체예에서, 시스템은 여기 설명된 금속-촉진된 AFX 제올라이트, 유동하는 배기가스를 인도하는 도관, 촉매 물품의 상류에 배치된 질소성 환원제의 공급원을 포함하는 촉매 물품을 포함한다. 시스템은 제올라이트 촉매가 원하는 효율로 또는 그를 넘어서, 예컨대 100℃ 위, 150℃ 위 또는 175℃ 위에서 NO_x 환원을 촉매할 수 있다고 결정되었을 때만 유동하는 배기가스에 질소성 환원제를 계량해 넣기 위한 컨트롤러를 포함할 수 있다. 질소성 환원제의 계량은 이론적 암모니아의 60% 내지 200%가 1:1 NH₃/NO 및 4:3 NH₃/NO₂로 계산된 SCR 촉매로 들어가는 배기가스에 존재하도록 배열될 수 있다.

[0072] 다른 구체예에서, 시스템은 배기가스의 일산화질소를 이산화질소로 산화시키기 위한 산화 촉매(예를 들어, 디젤 산화 촉매(DOC))를 포함하며, 이것은 배기가스에 질소성 환원제를 계량해 넣는 지점의 상류에 위치될 수 있다. 한 구체예에서, 산화 촉매는, 예를 들어 250℃ 내지 450℃의 산화 촉매 입구의 배기가스 온도에서, SCR 제올라이트 촉매로 들어가는 가스 스트림이 부피 기준으로 약 4:1 내지 약 1:3의 NO 대 NO₂의 비율을 갖도록 적합하게 된다. 산화 촉매는 관통형 모노리스 기관 상에 코팅된 적어도 하나의 백금족 금속(또는 이들의 일부 조합), 예컨대 백금, 팔라듐, 또는 로듐을 포함할 수 있다. 한 구체예에서, 적어도 하나의 백금족 금속은 백금, 팔라듐 또는 백금과 팔라듐의 조합이다. 백금족 금속은 알루미늄, 제올라이트, 예컨대 알루미늄실리케이트 제올라이트, 실리카, 비-제올라이트 실리카 알루미늄, 세리아, 지르코니아, 티타니아 또는 세리아와 지르코니아를 둘 다 함유하는 혼합 또는 복합 산화물과 같은 고 표면적 위시코트 성분 상에 담지될 수 있다.

[0073] 추가의 구체예에서, 적합한 필터 기관은 산화 촉매와 SCR 촉매 사이에 위치된다. 필터 기관은 상기 언급된 것들 중 어느 것으로부터 선택될 수 있으며, 예를 들어 벽유동형 필터일 수 있다. 필터가, 예를 들어 상기 논의된 종류의 산화 촉매로 촉매화된 경우, 바람직하게 질소성 환원제의 계량 지점은 필터와 제올라이트 촉매 사이에 위치된다. 또는 달리, 필터가 촉매화되지 않은 경우, 질소성 환원제를 계량하는 수단은 산화 촉매와 필터 사이에 위치될 수 있다.

[0074] 실시예

[0075] 실시예 1: 고 SAR AFX 제올라이트의 제조

[0076] 나트륨 실리케이트(실리카 공급원)와 제올라이트 Y(알루미나 공급원)를 7-10일 동안 약 145℃에서 1,3-비스(1-아다만틸)이미다졸륨 하이드록사이드(유기 주형제)의 존재하에 반응시켰다. 결과의 결정질 물질을 모액으로부터 분리한 다음 세척 및 건조시켰다. 분석은 이 생성물이 약 22의 SAR을 가진 고 순도의 AFX 제올라이트를 함

유효함을 확인했다.

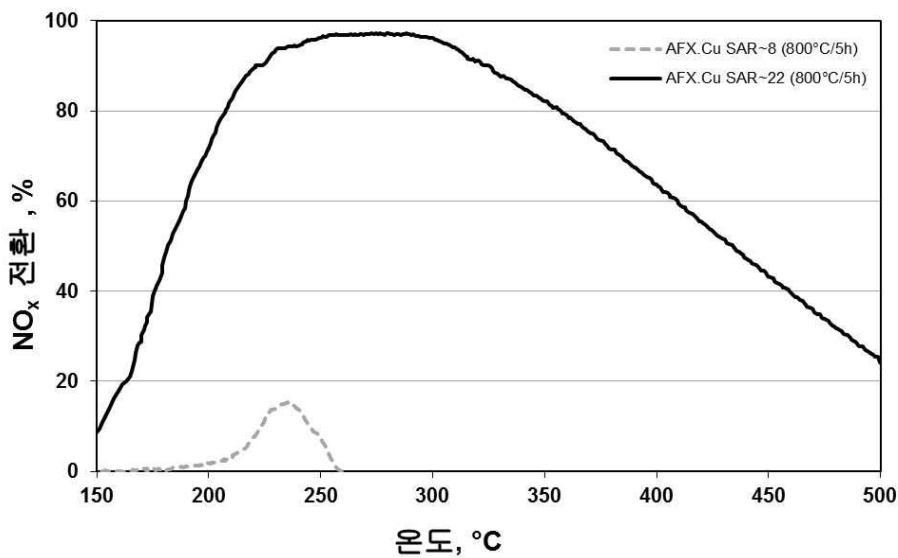
[0077] 실시예 2: 촉매 성능

[0078] 22의 SAR을 가진 구리 촉진된 AFX 제올라이트를 5시간 동안 800°C에서 열수 노화시켰다. 비교를 위해 8의 SAR을 가진 종래의 AFX 제올라이트의 샘플에 유사한 양의 구리를 로딩한 다음 유사한 조건에서 5시간 동안 800°C에서 열수 노화시켰다.

[0079] 샘플과 비교 샘플을 유사한 조건에서 시뮬레이션된 디젤 배기가스 스트림에 노출시키고 NO_x 전환 및 N_2O 부산물 생성에서 이들 각각의 성능에 대해 시험했다. 도 1 및 2에 도시된 대로, 고 SAR Cu/AFX 촉매는 종래의 AFX 재료에 비해 월등한 NO_x 전환을 가졌다. 이에 더하여, 고 SAR Cu/AFX 촉매는 종래의 AFX 재료에 비해 더 낮은 N_2O 부산물 생성을 가졌다. 이러한 놀라운 예상치 못한 결과는 본 발명의 고 SAR AFX 촉매가 SCR 반응에서 종래의 AFX 제올라이트보다 월등함을 증명한다.

도면

도면1



도면2

