



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0023391
(43) 공개일자 2020년03월04일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C01B 39/04</i> (2006.01) <i>B01D 53/94</i> (2006.01)
 <i>B01J 29/70</i> (2006.01) <i>B01J 29/72</i> (2006.01)
 <i>B01J 35/00</i> (2006.01) <i>B01J 35/02</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C01B 39/04</i> (2013.01)
 <i>B01D 53/9418</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7001805
 (22) 출원일자(국제) 2018년06월25일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2020년01월20일
 (86) 국제출원번호 PCT/CN2018/092580
 (87) 국제공개번호 WO 2019/001380
 국제공개일자 2019년01월03일
 (30) 우선권주장
 PCT/CN2017/090048 2017년06월26일 중국(CN)</p> | <p>(71) 출원인
 바스프 에스이
 독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트
 라쎄 38</p> <p>(72) 발명자
 파이언 마티아스
 독일 67056 루드비히스하펜 카를-보쉬-스트라쎄
 38
 뮐러 올리흐
 독일 67056 루드비히스하펜 카를-보쉬-스트라쎄
 38
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 제일특허법인(유)</p> |
|---|---|

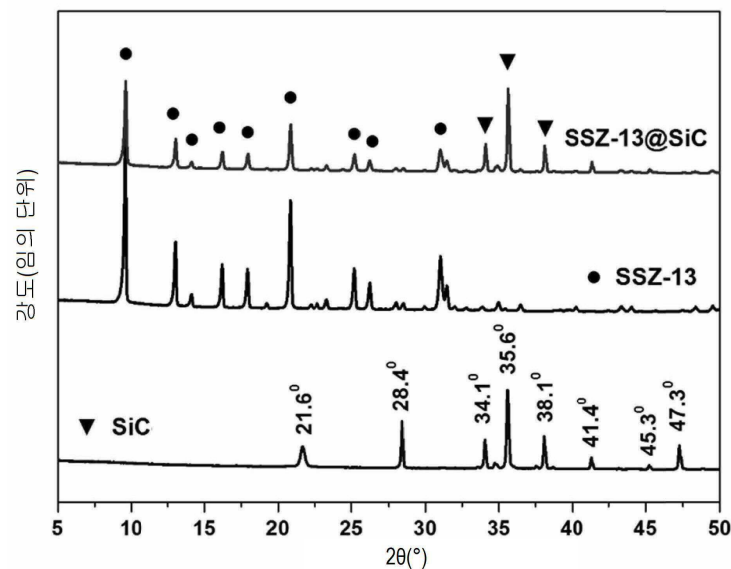
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 지지체 물질 상에 지지된 제올라이트 물질을 포함하는 조성물

(57) 요약

탄화 규소를 포함하는 지지체 물질을 포함하는 조성물이 개시되며, 이때 상기 지지체 물질의 표면 상에는 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질이 지지되고, 상기 제올라이트 물질의 골격 구조의 99 중량% 이상은, Si, Ge, Ti, Sn 및 V 중 하나 이상인 4가 원소 Y; Al, Ga, In 및 B 중 하나 이상인 3가 원소 X; O; 및 H로 이루어진다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 29/70 (2013.01)
B01J 29/7015 (2013.01)
B01J 29/72 (2013.01)
B01J 29/723 (2013.01)
B01J 35/002 (2013.01)
B01J 35/023 (2013.01)
B01J 35/026 (2013.01)
B01J 2229/186 (2013.01)
B01J 2229/64 (2013.01)

(72) 발명자

마오 신허

중국 랴오닝 116023 파렌 종산 로드 457

장 웨이펑

중국 랴오닝 116024 파렌 링공 로드 2

드 보스 디르크

벨기에 3000 로이펜 우트 마르크트 13

기스 헤르만

독일 44780 보훔 유니베르시타트스트라세 150

샤오 평-쇼우

중국 저지양 310058 항조우 로드 38

요코이 도시유키

일본 도쿄도 오오카야마 2-12-1

콜브 우테

독일 55122 마인츠 사르스트라세 21

마를리 베른트

독일 44801 보훔 유니베르시타트스트라세 150

왕 용

중국 상하이 200245 린창 로드 80

드 베르테메케르 트리스

벨기에 3000 로이펜 우트 마르크트 13

스 추안

중국 랴오닝 116024 파렌 링공 로드 2

판 솔리엔

중국 랴오닝 116023 파렌 종산 로드 457

명 시앙취

중국 저지양 310058 항조우 로드 38

명세서

청구범위

청구항 1

탄화 규소를 포함하는 지지체 물질을 포함하는 조성물로서,
 상기 지지체 물질의 표면 상에는 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질이 지지되며,
 상기 제올라이트 물질의 골격 구조의 99 중량% 이상은,
 Si, Ge, Ti, Sn 및 V 중 하나 이상인 4가 원소 Y;
 Al, Ga, In 및 B 중 하나 이상인 3가 원소 X;
 O; 및
 H
 로 이루어지는, 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 상기 지지체 물질에 포함된 탄화 규소가 알파 탄화 규소, 베타 탄화 규소 및 감마 탄화 규소 중 하나 이상, 바람직하게는 알파 탄화 규소를 포함하고,
 더욱 바람직하게는, 상기 탄화 규소의 90 중량% 이상, 바람직하게는 95 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 99 중량% 이상이 알파 탄화 규소로 이루어지는, 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
 상기 지지체 물질의 50 중량% 이상, 바람직하게는 60 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 65 중량% 이상이 탄화 규소로 이루어지고,
 상기 지지체 물질이 임의적으로, 규소 원소 및 실리카 중 하나 이상, 바람직하게는 규소 원소 및 실리카를 추가로 포함하고,
 상기 지지체 물질의 바람직하게는 95 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 98 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 99 중량% 이상이 탄화 규소, 규소 원소 및 실리카로 이루어지는, 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질이, AEI 골격 유형을 갖거나 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질, 바람직하게는 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질인, 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질이 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질이고,
 Y가 바람직하게는 Si이고,
 X가 바람직하게는 Al인, 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

하기 특징 중 하나 이상을 갖는 조성물:

100 내지 300 m^2/g 범위, 바람직하게는 150 내지 250 m^2/g 범위의 BET 비표면적(specific surface area);

100 내지 250 m^2/g 범위, 바람직하게는 150 내지 200 m^2/g 범위의 미세기공 비표면적(specific micropore surface area);

2 내지 10 m^2/g 범위, 바람직하게는 3 내지 9 m^2/g 범위의 외부 표면적;

0.05 내지 0.20 cm^3/g 범위, 바람직하게는 0.08 내지 0.15 cm^3/g 범위의 총 기공 부피;

0.04 내지 0.15 cm^3/g 범위, 바람직하게는 0.07 내지 0.12 cm^3/g 범위의 미세기공 부피; 및

0.002 내지 0.02 cm^3/g 범위, 바람직하게는 0.005 내지 0.015 cm^3/g 범위의 흡착 누적(cumulative) 기공 부피.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 지지체 물질의 제올라이트 물질 적재량이 5 내지 50%, 바람직하게는 15 내지 45%, 더욱 바람직하게는 25 내지 40%의 범위인, 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 제올라이트 물질의 미소결정(crystallite)이 입방체 형태이고,

상기 입방체의 90% 이상이 1 내지 10 μm 범위, 바람직하게는 1.5 내지 8.5 μm 범위, 더욱 바람직하게는 2 내지 7 μm 범위의 엣(edge) 길이를 갖는, 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물이 전이 금속을 추가로 포함하고,

상기 전이 금속은 바람직하게는 Cu 및 Fe 중 하나 이상을 포함하고, 더욱 바람직하게는 Cu, Fe, 또는 Cu 및 Fe 이고,

더욱 바람직하게는, 상기 전이 금속은 Cu를 포함하고, 더욱 바람직하게는 Cu인, 조성물.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

원소로서 계산된 상기 전이 금속 대 상기 제올라이트 물질의 중량비가 0.1 : 1 내지 5.0 : 1 범위, 바람직하게는 0.5 : 1 내지 4.0 : 1 범위, 더욱 바람직하게는 1.0 : 1 내지 3.0 : 1 범위인, 조성물.

청구항 11

(i) Y 공급원, X 공급원, 염기 공급원, 바람직하게는 AEI/CHA 골격 구조 유도제를 포함하고, 탄화 규소 포함 지지체 물질을 추가로 포함하는 수성 합성 혼합물을 제조하는 단계; 및

(ii) 상기 단계 (i)에서 제조된 합성 혼합물을 열수(hydrothermal) 결정화 조건에 적용하는 단계로서, 상기 단계 (i)에서 제조된 합성 혼합물을 자생(autogeneous) 압력 하에 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질의 결정화 온도로 가열하고, 가열된 상기 합성 혼합물을 상기 결정화 온도에서 결정화 시간 동안 유지하여, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질 및 모액(mother liquor)을 포함하는 결정화 혼합물을 수득하는 것을 포함하는 단계

를 포함하는, 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 조성물의 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

Y가 Si이고, 상기 Y 공급원이 실리케이트, 실리카, 규산, 콜로이드성 실리카, 혼중 실리카, 테트라알콕시실란, 실리카 하이드록사이드, 침강 실리카 및 점토 중 하나 이상, 바람직하게는 습식 공정 실리카, 건식 공정 실리카 및 콜로이드성 실리카 중 하나 이상을 포함하고;

X가 Al이고, 상기 X 공급원이 금속성 알루미늄, 알루미늄네이트, 알루미늄 알코올레이트 및 수산화 알루미늄 중 하나 이상, 더욱 바람직하게는 수산화 알루미늄 및 알루미늄 트라이이소프로필레이트 중 하나 이상, 더욱 바람직하게는 수산화 알루미늄이고;

상기 염기 공급원이, 알칼리 금속 및 알칼리성 토금속 중 하나 이상의 공급원, 바람직하게는 알칼리 금속 염기, 더욱 바람직하게는 알칼리 금속 하이드록사이드, 더욱 바람직하게는 수산화 나트륨인, 제조 방법.

청구항 13

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서,

상기 단계 (i)에서 제조되고 상기 단계 (ii)로 처리된 합성 혼합물에서, 염기 대 (YO_2 로 계산된 상기 Y 공급원의 중량과 $X(OH)_3$ 로 계산된 상기 X 공급원의 중량의 합)의 중량비가 1.5 초과 : 1, 바람직하게는 2 초과 : 1, 더욱 바람직하게는 3 : 1 내지 10 : 1 범위, 더욱 바람직하게는 4 : 1 내지 9 : 1 범위, 더욱 바람직하게는 5 : 1 내지 8 : 1 범위인, 제조 방법.

청구항 14

제 11 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제올라이트 물질이 CHA 골격 유형을 갖고,

상기 CHA 골격 구조 유도제가 N-알킬-3-퀴누클리딘올, N,N,N-트라이알킬-엑소아미노노보란, N,N,N-트라이메틸-1-아다만틸암모늄 화합물, N,N,N-트라이메틸-2-아다만틸암모늄 화합물, N,N,N-트라이메틸사이클로헥실암모늄 화합물, N,N-다이메틸-3,3-다이메틸피페리디늄 화합물, N,N-메틸에틸-3,3-다이메틸피페리디늄 화합물, N,N-다이메틸-2-메틸피페리디늄 화합물, 1,3,3,6,6-펜타메틸-6-아조니오-바이사이클로(3.2.1)옥탄, N,N-다이메틸사이클로헥실아민 및 N,N,N-트라이메틸벤질암모늄 화합물 중 하나 이상, 바람직하게는 이들의 하이드록사이드를 포함하고, 더욱 바람직하게는, 상기 CHA 골격 구조 유도제가 하나 이상의 N,N,N-트라이메틸-1-아다만틸암모늄 화합물, 더욱 바람직하게는 N,N,N-트라이메틸-1-아다만틸암모늄 하이드록사이드를 포함하는, 제조 방법.

청구항 15

제 11 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계 (ii)에 따른 결정화 온도가 130 내지 200°C 범위, 바람직하게는 140 내지 190°C 범위, 더욱 바람직하게는 150 내지 180°C 범위이고,

상기 결정화 시간이 바람직하게는 24시간 초과, 더욱 바람직하게는 36 내지 144 시간 범위, 더욱 바람직하게는 42 내지 120시간 범위인, 제조 방법.

청구항 16

제 11 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방법이, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질을, 전이 금속, 바람직하게는 Cu 및 Fe 중 하나 이상, 더욱 바람직하게는 Cu로 이온 교환시키는 단계를 추가로 포함하고,

상기 단계는 바람직하게는, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질, 전이 금속 공급원, 금속(M) 공급원을 위한 용매, 및 임의적으로 산, 바람직하게는 유기산을 포함하는 혼합물을 제조하고, 수득된 혼합물을 30 내지 90°C 범위, 바람직하게는 40 내지 80°C의 온도로 가열하는 것을 포함하고, 이때 상기

용매는 바람직하게는 물을 포함하고, 상기 전이 금속 공급원은 바람직하게는 전이 금속 염을 포함하고, 상기 산은 바람직하게는 아세트산을 포함하는, 제조 방법.

청구항 17

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

제 11 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득가능하거나 수득된 조성물.

청구항 18

제 1 항 내지 제 10 항 또는 제 17 항 중 어느 한 항에 따른 조성물의, 바람직하게는 배기가스 스트림의 처리, 더욱 바람직하게는 디젤 엔진의 배기가스 스트림의 처리에서, 촉매 또는 촉매 성분으로서의 용도로서, 상기 처리에서, 디젤 엔진의 배기 가스 스트림에 포함된 질소 산화물이 바람직하게 선택적으로 감소되는, 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 탄화 규소를 포함하는 지지체 물질(상기 지지체 물질의 표면 상에는 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질이 지지됨)을 포함하는 조성물, 상기 조성물의 제조 방법 및 촉매 또는 촉매 성분으로서의 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 제올라이트 물질은, 촉매 용도(예컨대, NH_3 를 사용하는 SCR)를 위해 널리 연구되었다. 이러한 제올라이트 물질의 골격 유형은, 예를 들어 MFI 또는 BEA를 포함한다. 언급될 수 있는 다른 물질은 CHA 골격 유형을 갖는 SAPO-34 및 SSZ-13, 특히 구리 및/또는 철을 함유하는 것이다. 그러나, 이들의 안전성은, 구리 화합물의 바람직하지 않은 소결 및 열악한 반응 조건 하의 제올라이트 결정화도 및 다공도 파괴로 인해 여전히 문제로 남아있다. 소 기공 및 강한 산도를 갖는 CHA 유형 제올라이트 물질, 특히 구리로 교환된 SSZ-13 제올라이트 물질은 우수한 NH_3 -SCR 활성 및 선택성을 나타낸다. 그러나, 일반적으로, 각각의 제올라이트계 촉매는 550°C 초과에서 불활성화를 나타낼 수 있다. 실제 적용에서, 상기 온도는 800°C 초과까지 치솟을 수 있으며, 이는 흔히 촉매의 내구성을 저하시킨다.

발명의 내용

[0003] 본 발명의 목적은, 특히, 디젤 엔진의 배기가스 스트림의 처리에서, 바람직하게는 촉매 또는 촉매 성분으로서 사용될 때, 개선된 물질을 제공하는 것이다.

[0004] 따라서, 본 발명은, 탄화 규소를 포함하는 지지체 물질을 포함하는 조성물에 관한 것이며, 상기 지지체 물질의 표면 상에는 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질이 지지되며, 상기 제올라이트 물질의 골격 구조의 99 중량% 이상은, Si, Ge, Ti, Sn 및 V 중 하나 이상인 4가 원소 Y; Al, Ga, In 및 B 중 하나 이상인 3가 원소 X; O; 및 H로 이루어진다.

[0005] 일반적으로, 상기 지지체 물질에 포함된 탄화 규소의 화학적 성질에 관한 특별한 제한은 없다. 바람직하게는, 상기 지지체 물질에 포함된 탄화 규소는 알파 탄화 규소, 베타 탄화 규소 및 감마 탄화 규소 중 하나 이상을 포함한다. 더욱 바람직하게는, 상기 지지체 물질에 포함된 탄화 규소는 알파 탄화 규소, 베타 탄화 규소 및 감마 탄화 규소 중 하나 이상, 더욱 바람직하게는 알파 탄화 규소이다. 더욱 바람직하게는, 상기 지지체 물질에 포함된 탄화 규소의 90 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 95 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 99 중량% 이상은 알파 탄화 규소로 이루어진다.

[0006] 일반적으로, 상기 지지체 물질은 탄화 규소로 이루어지거나 본질적으로 이루어질 수 있다. 바람직하게는, 상기 지지체 물질은, 탄화 규소에 더하여, 하나 이상의 추가 성분을 포함하며, 이들 추가 성분 중 하나 이상은 바람직하게는, 규소 원소 또는 규소-함유 화합물로서 규소를 포함하며, 상기 화합물은 탄화 규소가 아니다. 더욱 바람직하게는, 상기 지지체 물질은, 탄화 규소에 더하여, 규소, 더욱 바람직하게는 규소 및 실리카 중 하나 이상, 더욱 바람직하게는 규소 및 실리카를 포함하는 하나 이상의 추가 성분을 포함한다. 상기 지지체 물질의 95 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 98 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 99 중량% 이상이 탄화 규소, 규소 원소 및

실리카로 이루어지는 것이 바람직하다. 상기 지지체 물질의 50 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 60 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 65 중량% 이상이 탄화 규소로 이루어지는 것이 또한 바람직하다. 바람직한 지지체 물질은, 예를 들어, 상기 지지체 물질의 중량을 기준으로 50 내지 80 중량% 범위, 더욱 바람직하게는 60 내지 75 중량% 범위, 더욱 바람직하게는 65 내지 70 중량% 범위의 양으로 탄화 규소를 포함한다. 바람직한 지지체 물질은, 예를 들어, 상기 지지체 물질의 중량을 기준으로 5 내지 30 중량% 범위, 더욱 바람직하게는 10 내지 25 중량% 범위, 더욱 바람직하게는 15 내지 20 중량% 범위의 양으로 규소 원소를 포함한다. 바람직한 지지체 물질은, 예를 들어, 상기 지지체 물질의 중량을 기준으로 5 내지 30 중량% 범위, 더욱 바람직하게는 10 내지 25 중량% 범위, 더욱 바람직하게는 15 내지 20 중량% 범위의 양으로 실리카를 포함한다. 따라서, 상기 지지체 물질이, 각각의 경우 상기 지지체 물질의 중량을 기준으로, 50 내지 80 중량% 범위의 양으로 탄화 규소를 포함하고, 5 내지 30 중량% 범위의 양으로 규소 원소를 포함하고, 5 내지 30 중량% 범위의 양으로 실리카를 포함하는 것이 바람직하고, 이때 상기 지지체 물질의 바람직하게는 95 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 98 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 99 중량% 이상은 탄화 규소, 규소 원소 및 실리카로 이루어진다. 따라서, 상기 지지체 물질이, 각각의 경우 상기 지지체 물질의 중량을 기준으로, 60 내지 75 중량% 범위의 양으로 탄화 규소를 포함하고, 10 내지 25 중량% 범위의 양으로 규소 원소를 포함하고, 10 내지 25 중량% 범위의 양으로 실리카를 포함하는 것이 또한 바람직하고, 이때 상기 지지체 물질의 바람직하게는 95 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 98 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 99 중량% 이상은 탄화 규소, 규소 원소 및 실리카로 이루어진다. 따라서, 상기 지지체 물질은, 각각의 경우 상기 지지체 물질의 중량을 기준으로, 65 내지 70 중량% 범위의 양으로 탄화 규소를 포함하고, 15 내지 20 중량% 범위의 양으로 규소 원소를 포함하고, 15 내지 20 중량% 범위의 양으로 실리카를 포함하고, 이때 상기 지지체 물질의 바람직하게는 95 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 98 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 99 중량% 이상은 탄화 규소, 규소 원소 및 실리카로 이루어진다.

[0007] 일반적으로, 상기 지지체 물질은 임의의 유추가능한 형태, 예컨대, 비제한적으로, 분말(예컨대, 분무-분말), 펠릿(예컨대, 분무-과립), 몰딩(예컨대, 직사각형, 삼각형, 육각형, 정사각형, 타원형 또는 원형 단면을 갖고/갖거나, 별, 정제, 구, 원통, 스트랜드, 중공 원통, 벽돌 형태인 몰딩)으로 존재할 수 있고, 예를 들어 압출, 프레스 또는 임의의 다른 적절한 방법에 의해 제조될 수 있다. 바람직하게는, 상기 지지체 물질은 몰딩 형태이다. 본 발명과 관련하여 사용되는 용어 "지지체 물질은 몰딩 형태이다"가, 하나의 단일 몰딩으로서 존재하는 지지체 물질을 지칭하고, 또한 둘 이상의 몰딩(예컨대, 다수의 몰딩)으로서 존재하는 지지체 물질도 지칭함에 주목한다. 바람직하게는, 상기 몰딩은 벽돌 형태이며, 이는 더욱 바람직하게는, 개방 입구(inlet) 단부 및 개방 출구(outlet) 단부를 갖는 하나 이상의 채널을 포함한다. 일반적으로, 상기 몰딩의 치수는 본 발명의 조성물의 의도된 용도에 기초하여 특정 요구에 따라 조절될 수 있다.

[0008] 상기 조성물에 포함되는 제올라이트 물질과 관련하여, 이는, AEI 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질, CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질, 또는 AEI 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질과 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질의 혼합물인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 상기 제올라이트 물질은 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질을 포함하고, 더욱 바람직하게는 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질이다.

[0009] 바람직하게는, 상기 제올라이트 물질의 골격 구조의 99.5 중량% 이상은, Si, Ge, Ti, Sn 및 V 중 하나 이상인 4가 원소 Y; Al, Ga, In 및 B 중 하나 이상인 3가 원소 X; O; 및 H로 이루어진다. Y와 관련하여, Y가 Si를 포함하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 Y는 Si이다. X와 관련하여, X가 Al을 포함하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 X는 Al이다. 따라서, 본 발명의 조성물에 포함된 제올라이트 물질이 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질인 것이 바람직하고, 이때 상기 제올라이트 물질의 골격 구조의 99 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 99.5 중량% 이상은 Si, Al, O 및 H로 이루어진다. 상기 제올라이트 물질의 골격 내의 X에 대한 Y의 몰비에 대해, 특별한 제한은 없다. 바람직하게는, Y 대 X의 몰비는, $YO_2 : X_2O_3$ 로 계산시, 10 이상 : 1, 바람직하게는 15 이상 : 1, 더욱 바람직하게는 20 이상 : 1이다. 따라서, Y가 Si이고, X가 Al인 것이 바람직하고, 이때 Si 대 Al의 몰비는, $SiO_2 : Al_2O_3$ 로 계산시, 10 이상 : 1, 바람직하게는 15 이상 : 1, 더욱 바람직하게는 20 이상 : 1이다. 일반적으로, $SiO_2 : Al_2O_3$ 몰비는 "SAR"로서 지칭된다. 더욱 바람직하게는, 상기 조성물에 포함된 제올라이트 물질의 골격에서, Si 대 Al의 몰비는, $SiO_2 : Al_2O_3$ 로 계산시, 20 : 1 내지 100 : 1 범위, 바람직하게는 25 : 1 내지 75 : 1 범위, 더욱 바람직하게는 30 : 1 내지 40 : 1 범위이다.

[0010] 본 발명의 제 1 실시양태에 따르면, 상기 조성물의 95 중량% 이상, 바람직하게는 98 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 99 중량% 이상, 예를 들어 99 내지 100 중량%이 상기 지지체 물질 및 상기 제올라이트 물질로 이루어지는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명은 바람직하게는, 탄화 규소를 포함하는 지지체 물질을 포함하는 조성물에

관한 것이며, 상기 지지체 물질의 표면 상에는 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질이 지지되며, 상기 제올라이트 물질의 골격 구조의 99 중량% 이상은 Si, Al, O 및 H로 이루어지고, 상기 지지체 물질의 95 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 98 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 99 중량% 이상은 탄화 규소, 규소 원소, 및 실리카로 이루어진다.

[0011] 본 발명에 따르면, 상기 조성물은 바람직하게는, 100 내지 300 m^2/g 범위, 바람직하게는 150 내지 250 m^2/g 범위의 BET 비표면적(본원의 참고 실시예 1.1에 기재된 바와 같이 결정됨)을 가진다. 본 발명에 따르면, 상기 조성물은 바람직하게는, 100 내지 250 m^2/g 범위, 바람직하게는 150 내지 200 m^2/g 범위의 미세기공 비표면적(S_{mic})(본원의 참고 실시예 1.2에 기술된 바와 같이 결정됨)을 가진다. 본 발명에 따르면, 상기 조성물은 바람직하게는, 2 내지 10 m^2/g 범위, 바람직하게는 3 내지 9 m^2/g 범위의 외부 표면적(S_{ext})(본원의 참고 실시예 1.3에 기재된 바와 같이 결정됨)을 가진다. 본 발명에 따르면, 상기 조성물은 바람직하게는, 0.05 내지 0.20 cm^3/g 범위, 바람직하게는 0.08 내지 0.15 cm^3/g 범위의 총 기공 부피(V_t)(본원의 참고 실시예 1.4에 기재된 바와 같이 결정됨)를 가진다. 본 발명에 따르면, 상기 조성물은 바람직하게는, 0.04 내지 0.15 cm^3/g 범위, 바람직하게는 0.07 내지 0.12 cm^3/g 범위의 미세기공 부피(V_{mic})(본원의 참고 실시예 1.5에 기재된 바와 같이 결정됨)를 가진다. 본 발명에 따르면, 상기 조성물은 바람직하게는, 0.002 내지 0.02 cm^3/g 범위, 바람직하게는 0.005 내지 0.015 cm^3/g 범위의 흡착 누적 기공 부피(V_{BJH})(본원의 참고 실시예 1.6에 기재된 바와 같이 결정됨)를 가진다. 본 발명에 따르면, 상기 조성물은 바람직하게는, 5 내지 50% 범위, 바람직하게는 15 내지 45% 범위, 더욱 바람직하게는 25 내지 40% 범위의, 지지체 물질의 제올라이트 물질 적재량(본원의 참고 실시예 1.7에 기술된 바와 같이 결정됨)을 가진다.

[0012] 바람직하게는, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 제올라이트 물질의 미소결정(crystallite)은 입방체 형태이거나 또는 본질적으로 입방체 형태이며, 상기 입방체의 90% 이상은 1 내지 10 μm 범위, 바람직하게는 1.5 내지 8.5 μm 범위, 더욱 바람직하게는 2 내지 7 μm 범위의 엣지 길이(참고 실시예 1.8에 기술된 바와 같이 결정됨)를 가진다.

[0013] 본 발명에 따르면, 상기 조성물은, 전술된 지지체 물질 및 제올라이트 물질에 더하여, 전이 금속을 추가로 포함할 수 있으며, 상기 전이 금속은 바람직하게는 Cu 및 Fe 중 하나 이상을 포함하고, 더욱 바람직하게는 Cu, Fe, 또는 Cu 및 Fe이다. 더욱 바람직하게는, 상기 전이 금속은 Cu를 포함하고, 더욱 바람직하게는 Cu이다.

[0014] 상기 조성물에 포함된 전이 금속, 바람직하게는 Cu의 양과 관련하여, 특별한 제한은 없다. 바람직하게는, 상기 양은 상기 조성물의 의도된 용도에 따라 각각의 필요에 따라 조절된다. 바람직하게는, 상기 조성물에서, 원소로서 계산된 전이 금속 대 제올라이트 물질의 중량비는 0.1 : 1 내지 5.0 : 1 범위, 더욱 바람직하게는 0.5 : 1 내지 4.0 : 1 범위, 더욱 바람직하게는 1.0 : 1 내지 3.0 : 1 범위이다. 더욱 바람직하게는, 상기 조성물에서, 원소로서 계산된 전이 금속 대 제올라이트 물질의 중량비는 1.0 : 1 내지 2.5 : 1 범위, 더욱 바람직하게는 1.5 : 1 내지 2.0 : 1 범위이다.

[0015] 일반적으로, 상기 전이 금속은 상기 조성물의 임의의 유추가능한 위치(들)에 포함될 수 있다. 바람직하게는, 상기 전이 금속은, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지되는 제올라이트 물질에 포함되거나, 본질적으로 완전히 포함된다. 더욱 바람직하게는, 상기 전이 금속은, 상기 지지체 물질의 표면에 지지된 제올라이트 물질에 포함되거나, 본질적으로 완전히 포함되고, 이때 상기 조성물에 포함된 전이 금속은, 바람직하게는, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 제올라이트 물질을 포함하는 조성물을 전이 금속의 적합한 공급원(후술됨)으로 함침시킴으로써, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 제올라이트 물질을 포함하는 조성물에 도입된다.

[0016] 본 발명에 따르면, 상기 조성물에 포함된 전이 금속의 총량의 90% 이상, 바람직하게는 98% 이상, 더욱 바람직하게는 99% 이상이 상기 제올라이트 물질의 교환 부위에 존재하는 것이 바람직할 수 있다. 또한, 상기 조성물에서, 상기 전이 금속은 적어도 부분적으로, 바람직하게는 본질적으로 완전히 하나 이상의 옥사이드 형태로 존재하는 것이 바람직하다.

[0017] 따라서, 본 발명의 제 2 실시양태에 따르면, 상기 조성물의 95 중량% 이상, 바람직하게는 98 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 99 중량% 이상, 예컨대 99 내지 100 중량%가 상기 지지체 물질, 상기 제올라이트 물질, 상기 전이 금속 및 O로 이루어지는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명은 바람직하게는, 탄화 규소를 포함하는 지지체 물

질을 포함하는 조성물에 관한 것이며, 상기 지지체 물질의 표면 상에는 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질이 지지되며, 상기 제올라이트 물질의 골격 구조의 99 중량% 이상은 Si, Al, O 및 H로 이루어지고, 상기 지지체 물질의 95 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 98 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 99 중량% 이상은 탄화 규소, 규소 원소 및 실리카로 이루어지고, 상기 조성물은, 바람직하게는 하나 이상의 옥사이드 형태로 존재하는 전이 금속, 바람직하게는 Cu를 추가로 포함하며, 상기 조성물에 포함된 전이 금속의 총량의 바람직하게는 90% 이상, 더욱 바람직하게는 98% 이상, 더욱 바람직하게는 99% 이상은 상기 제올라이트 물질의 교환 부위에 존재한다.

[0018] 또한, 본 발명은 전술된 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 각각의 조성물이 수득되는 한, 상기 방법이 어떻게 수행되는지에 대한 특정 제한은 없다. 바람직하게는, 본 발명은 전술된 바와 같은 조성물의 제조 방법에 관한 것이며, 상기 방법은,

[0019] (i) Y 공급원, X 공급원, 염기 공급원, 바람직하게는 AEI/CHA 골격 구조 유도제를 포함하고, 탄화 규소를 포함하는 지지체 물질을 추가로 포함하는 수성 합성 혼합물을 제조하는 단계; 및

[0020] (ii) 상기 단계 (i)에서 제조된 합성 혼합물을 열수 결정화 조건에 적용하는 단계(이는, 상기 단계 (i)에서 제조된 합성 혼합물을 자생 압력 하에 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질의 결정화 온도로 가열하고, 가열된 상기 합성 혼합물을 상기 결정화 온도에서 결정화 시간 동안 유지하여, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질 및 모액을 포함하는 결정화 혼합물을 수득하는 것을 포함함)

[0021] 를 포함한다.

[0022] 상기 단계 (ii) 이후에, 상기 모액을 상기 결정화 혼합물로부터 적합하게 분리한 후, 임의적으로, 하나 이상의 정제 및/또는 후처리 단계 후에 합성 공정으로 재순환시킬 수 있다.

[0023] 상기 단계 (ii)에 따라, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질이 수득되는 한, 상기 Y 공급원, X 공급원 및 염기 공급원과 관련하여, 특정 제한은 없다.

[0024] 바람직하게는, Y가 Si인 경우, 상기 Y 공급원은 실리케이트, 실리카, 규산, 콜로이드성 실리카, 혼중 실리카, 테트라알콕시실란, 실리카 하이드록사이드, 침강 실리카 및 점토 중 하나 이상, 바람직하게는 습식 공정 실리카, 건식 공정 실리카 및 콜로이드성 실리카 중 하나 이상을 포함하고, 더욱 바람직하게는 이들이다. 이와 관련하여, 소위 "습식 이산화 규소" 뿐만 아니라 소위 "건식 이산화 규소"가 둘 다 사용될 수 있다. 콜로이드성 이산화 규소는, 특히, 루독스(Ludox)(등록상표), 사이톤(Syton)(등록상표), 날코(Nalco)(등록상표) 또는 스노우텍스(Snowtex)(등록상표)로서 시판된다. "습식 공정" 이산화 규소는, 특히, 하이-실(Hi-Sil)(등록상표), 울트라실(Ultrasil)(등록상표), 벌카실(Vulcasil)(등록상표), 산토셀(Santocel)(등록상표), 발론-에스터실(Valron-Estersil)(등록상표), 토크실(Tokusil)(등록상표) 또는 닥실(Nipsil)(등록상표)로서 시판된다. "건식 공정" 이산화 규소는, 특히, 에어로실(Aerosil)(등록상표), 레올로실(Reolosil)(등록상표), 카브-오-실(Cab-O-Sil)(등록상표), 프란실(Fransil)(등록상표) 또는 아크실리카(ArcSilica)(등록상표)로서 시판된다. 테트라알콕시실란, 예컨대 테트라에톡시실란 또는 테트라프로폭시실란이 언급될 수 있다.

[0025] 바람직하게는, X가 Al인 경우, 상기 X 공급원은 금속성 알루미늄, 알루미늄네이트, 알루미늄 알코올레이트 및 수산화 알루미늄 중 하나 이상, 더욱 바람직하게는 수산화 알루미늄 및 알루미늄 트라이이소프로필레이트 중 하나 이상, 더욱 바람직하게는 수산화 알루미늄을 포함하고, 더욱 바람직하게는 이들이다.

[0026] 바람직하게는, 상기 염기 공급원은, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 하나 이상의 공급원, 바람직하게는 알칼리 금속 염기 공급원, 더욱 바람직하게는 알칼리 금속 하이드록사이드 공급원, 더욱 바람직하게는 수산화 나트륨의 공급원이다.

[0027] 상기 Y 공급원, X 공급원 및 염기 공급원의 각각의 양과 관련하여, 상기 단계 (i)에서 제조되고 상기 단계 (ii)로 처리된 합성 혼합물에서, YO_2 로 계산된 Y 공급원의 중량과 $X(OH)_3$ 로 계산된 X 공급원의 중량의 합이 1.5 초과 : 1, 바람직하게는 2 초과 : 1, 더욱 바람직하게는 3 : 1 내지 10 : 1 범위, 더욱 바람직하게는 4 : 1 내지 9 : 1 범위, 더욱 바람직하게는 5 : 1 내지 8 : 1 범위인 것이 바람직하다.

[0028] 상기 제올라이트 물질이 AEI 골격 유형을 갖는 경우, 상기 AEI 골격 구조 유도제는 하나 이상의 4급 포스포늄 양이온-함유 화합물 및/또는 하나 이상의 4급 암모늄 양이온-함유 화합물을 포함하고;

[0029] 상기 하나 이상의 포스포늄 양이온-함유 화합물은 하나 이상의 $R^1R^2R^3R^4P^+$ -함유 화합물을 포함하고, 이때 $R^1, R^2,$

R^3 및 R^4 는, 서로 독립적으로, 임의적으로 치환된 및/또는 임의적으로 분지화된 (C_1-C_6) 알킬, 바람직하게는 (C_1-C_5) 알킬, 더욱 바람직하게는 (C_1-C_4) 알킬, 더욱 바람직하게는 (C_2-C_3) 알킬, 더더욱 바람직하게는, 임의적으로 치환된 메틸 또는 에틸을 나타내고, 더더욱 바람직하게는 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 임의적으로 치환된 에틸, 바람직하게는 비치환된 에틸을 나타내고;

[0030] 상기 하나 이상의 4급 암모늄 양이온-함유 화합물은, 하나 이상의 N,N-다이알킬-다이알킬피페리디늄 양이온-함유 화합물, 바람직하게는 하나 이상의 N,N-(C_1-C_3)다이알킬-(C_1-C_3)다이알킬피페리디늄 양이온-함유 화합물, 더욱 바람직하게는 하나 이상의 N,N-(C_1-C_2)다이알킬-(C_1-C_2)다이알킬피페리디늄 양이온-함유 화합물을 포함하고; 더욱 바람직하게는, 상기 하나 이상의 4급 암모늄 양이온-함유 화합물은, N,N-(C_1-C_2)다이알킬-2,6-(C_1-C_2)다이알킬피페리디늄 양이온 및 N,N-(C_1-C_2)다이알킬-3,5-(C_1-C_2)다이알킬피페리디늄 양이온-함유 화합물로 이루어진 군, 더욱 바람직하게는 N,N-다이메틸-2,6-(C_1-C_2)다이알킬피페리디늄 양이온 및 N,N-다이메틸-3,5-(C_1-C_2)다이알킬-피페리디늄 양이온-함유 화합물로 이루어진 군, 더욱 바람직하게는 N,N-다이메틸-2,6-다이메틸피페리디늄 양이온 및 N,N-다이메틸-3,5-다이메틸피페리디늄 양이온-함유 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0031] 상기 하나 이상의 4급 포스포늄 양이온-함유 화합물 및/또는 상기 하나 이상의 4급 암모늄 양이온-함유 화합물은, 바람직하게는, 할라이드, 바람직하게는 클로라이드 및/또는 브로마이드, 더욱 바람직하게는 클로라이드; 하이드록사이드; 설페이트; 나이트레이트; 포스페이트; 아세테이트; 및 이들 중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군, 더욱 바람직하게는 클로라이드, 하이드록사이드, 설페이트 및 이들 중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 염이며; 더욱 바람직하게는, 상기 하나 이상의 4급 포스포늄 양이온-함유 화합물 및/또는 상기 하나 이상의 4급 암모늄 양이온-함유 화합물은 하이드록사이드 및/또는 클로라이드, 더더욱 바람직하게는 하이드록사이드이며;

[0032] 더욱 바람직하게는, 상기 AEI 골격 구조 유도제는 N,N-다이메틸-3,5-다이메틸피페리디늄 하이드록사이드를 포함하고, 바람직하게는 N,N-다이메틸-3,5-다이메틸피페리디늄 하이드록사이드이다.

[0033] 상기 제올라이트 물질이 CHA 골격 유형을 갖는 경우, 상기 CHA 골격 구조 유도제가 N-알킬-3-퀴누클리딘올, N,N,N-트라이알킬-엑소아미노노보난, N,N,N-트라이메틸-1-아다만틸암모늄 화합물, N,N,N-트라이메틸-2-아다만틸암모늄 화합물, N,N,N-트라이메틸사이클로헥실암모늄 화합물, N,N-다이메틸-3,3-다이메틸피페리디늄 화합물, N,N-메틸에틸-3,3-다이메틸피페리디늄 화합물, N,N-다이메틸-2-메틸피페리디늄 화합물, 1,3,3,6,6-펜타메틸-6-아조니오-바이사이클로(3.2.1)옥탄, N,N-다이메틸사이클로헥실아민, 및 N,N,N-트라이메틸벤질암모늄 화합물, 바람직하게는 이들의 하이드록사이드 중 하나 이상을 포함하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는, 상기 CHA 골격 구조 유도제는 하나 이상의 N,N,N-트라이메틸-1-아다만틸암모늄 화합물, 더욱 바람직하게는 N,N,N-트라이메틸-1-아다만틸암모늄 하이드록사이드를 포함한다. 임의적으로, 이러한 적합한 1-아다만틸트라이메틸암모늄 화합물은, 하나 이상의 추가의 적합한 암모늄 화합물(예컨대, N,N,N-트라이메틸벤질암모늄(벤질트라이메틸암모늄) 화합물, 테트라메틸암모늄 화합물, 또는 벤질트라이메틸암모늄과 테트라메틸암모늄 화합물의 혼합물)과 조합으로 사용될 수 있다.

[0034] 상기 단계 (ii)에 따른 열수 합성은 임의의 적합한 용기에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, 상기 단계 (i)에서 제조된 합성 혼합물을 상기 단계 (ii)에 따른 열수 결정화 조건에 적용하는 것은 오토클레이브 내에서 수행된다.

[0035] 바람직하게는, 상기 단계 (ii)에 따른 결정화 온도는 130 내지 200°C 범위, 더욱 바람직하게는 140 내지 190°C 범위, 더욱 바람직하게는 150 내지 180°C 범위이다. 바람직하게는, 상기 결정화 시간은 24시간 초과, 더욱 바람직하게는 36 내지 144시간 범위, 더욱 바람직하게는 42 내지 120시간 범위이다.

[0036] 바람직하게는, 상기 방법은, 상기 단계 (ii) 후에, (iii) 상기 단계 (ii)로부터 수득된 결정화 혼합물을, 바람직하게는 10 내지 50°C 범위, 더욱 바람직하게는 20 내지 35°C 범위의 결정화 혼합물 온도로 냉각시키는 단계를 추가로 포함한다.

[0037] 바람직하게는, 상기 방법은, 상기 단계 (ii) 또는 (iii) 이후에, 더욱 바람직하게는 상기 단계 (iii) 이후에, (iv) 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질을, 상기 단계 (ii) 또는 (iii), 바람직하게는 상기 단계 (iii)으로부터 수득된 결정화 혼합물로부터 분리하는 단계를 추가로 포함한다.

- [0038] 바람직하게는, 상기 (iv)에 따른 분리 단계는,
- [0039] (iv.1) 상기 단계 (ii) 또는 (iii), 바람직하게는 상기 단계 (iii)으로부터 수득된 결정화 혼합물을, 바람직하게는 여과 또는 원심 분리, 더욱 바람직하게는 여과를 포함하는 고체-액체 분리 방법에 적용하여, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지되는 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질을 수득하는 단계 ;
- [0040] (iv.2) 바람직하게는, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질을, 바람직하게는 물로 세척하는 단계; 및
- [0041] (iv.3) 상기 단계 (iv.1), 바람직하게는 상기 단계 (iv.2)로부터 수득된, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질을 건조시키는 단계
- [0042] 를 포함하며, 상기 단계 (iv.3)에 따르면, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질은, 바람직하게는 75 내지 150℃ 범위, 더욱 바람직하게는 85 내지 130℃ 범위, 더욱 바람직하게는 95 내지 110℃ 범위의 온도를 갖는 기체 대기 내에서 건조된다. 건조에 사용되는 기체 대기는 바람직하게는 산소를 포함하고, 더욱 바람직하게는 산소, 공기, 합성 공기 또는 희박 공기이다.
- [0043] 바람직하게는, 상기 방법은, 상기 단계 (iv) 이후에, (v) 상기 단계 (iv)로부터 수득된, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질을 하소시키는 단계를 추가로 포함하고, 상기 단계 (v)에 따르면, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질은, 바람직하게는 450 내지 700℃ 범위, 더욱 바람직하게는 475 내지 650℃ 범위, 더욱 바람직하게는 500 내지 600℃ 범위의 온도를 갖는 기체 대기 내에서 하소된다. 하소에 사용되는 기체 대기는 바람직하게는 산소, 공기, 합성 공기 또는 희박 공기를 포함하고, 더욱 바람직하게는 이들이다. 상기 단계 (i)에 따라 제조된 합성 혼합물이 상기 구조 유도제를 함유하지 않고, 이에 따라, 상기 단계 (ii)에 따른 열수 합성이 상기 구조 유도제의 부재 하에 수행되는 경우, 상기 단계 (v)에 따른 하소가 수행되지 않는 것이 바람직할 수 있다.
- [0044] 제조될 조성물의 의도된 용도에 따라, 전이 금속을 상기 조성물에 추가로 포함시키는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 목적을 위해, 특정 제한은 없다. 예를 들어, 이미 전이 금속을 포함하는 지지체 물질의 표면 상에 제올라이트 물질이 지지되는 것을 생각할 수 있다. 또한, 상기 단계 (i)에 따라, 상기 단계 (ii)에 따른 열수 합성 동안, 전이 금속이 상기 열수 합성 동안 상기 제올라이트 물질 내에 혼입되도록, 전술된 성분에 더하여, 적합한 전이 금속 공급원을 포함하는 합성 혼합물이 제조되는 것을 생각할 수 있다. 바람직하게는, 본 발명에 따르면, 상기 전이 금속은, 전술된 방법에 따라 제조된 조성물의 적합한 후처리 시 포함된다. 따라서, 상기 방법은 바람직하게는, (vi) 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질을, 전이 금속, 바람직하게는 Cu 및 Fe 중 하나 이상, 더욱 바람직하게는 Cu로 이온 교환하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0045] 바람직하게는, 상기 (vi)에 따른 이온 교환 단계는,
- [0046] (vi.1) 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질, 전이 금속 공급원, 금속(M) 공급원을 위한 용매, 및 임의적으로 산, 바람직하게는 유기산을 포함하는 혼합물을 제조하는 단계(이때, 상기 용매는 바람직하게는 물을 포함하고, 상기 전이 금속 공급원은 바람직하게는 전이 금속의 염을 포함하고, 상기 산은 바람직하게는 아세트산을 포함함); 및
- [0047] (vi.2) 상기 단계 (vi.2)에서 제조된 혼합물을 30 내지 90℃ 범위, 바람직하게는 40 내지 80℃ 범위의 온도로 가열하는 단계
- [0048] 를 포함한다.
- [0049] 바람직하게는, 상기 전이 금속 공급원을 위한 용매는 물이다. 바람직하게는, 상기 전이 금속의 염은 무기 염, 더욱 바람직하게는 나이트레이트이다.
- [0050] 바람직하게는, 상기 방법은, (vi.3) 상기 단계 (vi.2)로부터 수득된 혼합물을, 바람직하게는 10 내지 50℃ 범위, 더욱 바람직하게는 20 내지 35℃ 범위의 혼합물 온도로 냉각시키는 단계를 추가로 포함한다.
- [0051] 바람직하게는, 상기 방법은,
- [0052] (vi.4) 상기 단계 (vi.2) 또는 (vi.3), 바람직하게는 상기 단계 (vi.3)으로부터 수득된 혼합물로부터, 상기 전이 금속을 포함하고 지지체 물질의 표면 상에 지지된 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질을 분리하는 단계
- [0053] 를 추가로 포함하고, 상기 분리 단계는 바람직하게는,

- [0054] (vi.4.1) 임의적으로, 상기 전이 금속을 포함하고 지지체 물질의 표면 상에 지지된 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질을 세척하는 단계; 및
- [0055] (vi.4.2) 상기 단계 (vi.3) 또는 (vi.4.1)로부터 수득된, 상기 전이 금속을 포함하고 지지체 물질의 표면 상에 지지된 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질을 기체 대기 내에서, 바람직하게는 90 내지 200℃ 범위, 더욱 바람직하게는 100 내지 150℃ 범위의 기체 대기 온도에서 건조하는 단계(이때, 상기 기체 대기는 바람직하게는 산소를 포함함)
- [0056] 를 포함한다.
- [0057] 바람직하게는, 상기 방법은, (vi.5) 상기 단계 (vi.4)로부터 수득된, 상기 전이 금속을 포함하고 지지체 물질의 표면 상에 지지된 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질을 기체 대기 내에서, 바람직하게는 350 내지 600℃ 범위, 더욱 바람직하게는 400 내지 550℃ 범위의 기체 대기 온도에서 하소시키는 단계(이때, 상기 기체 대기는 바람직하게는 산소를 포함함)를 추가로 포함한다.
- [0058] 또한, 본 발명은, 전술된 바와 같은 방법에 의해 수득가능하거나 수득되거나 또는 제조가능하거나 제조된 전술된 바와 같은 조성물에 관한 것이다.
- [0059] 바람직한 실시양태에 따르면, 본 발명은, 탄화 규소를 포함하는 지지체 물질을 포함하는 조성물에 관한 것이며, 상기 지지체 물질의 표면에는 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질이 지지되며, 상기 제올라이트 물질의 골격 구조의 99 중량% 이상은 Si, Al, O 및 H로 이루어지고, 상기 지지체 물질의 95 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 98 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 99 중량% 이상은 탄화 규소, 규소 원소 및 실리카로 이루어지고, 상기 조성물은, 바람직하게는 하나 이상의 옥사이드 형태로 존재하는 전이 금속, 바람직하게는 Cu를 추가로 포함하고, 상기 조성물에 포함된 전이 금속의 총량의 바람직하게는 90% 이상, 더욱 바람직하게는 98% 이상, 더욱 바람직하게는 99% 이상은 상기 제올라이트 물질의 교환 부위에 존재하며, 상기 조성물은,
- [0060] (i) Si 공급원, Al 공급원, 염기 공급원, 바람직하게는 CHA 골격 구조 유도제를 포함하고, 탄화 규소를 포함하는 지지체 물질을 추가로 포함하는 수성 합성 혼합물을 제조하는 단계;
- [0061] (ii) 상기 단계 (i)에서 제조된 합성 혼합물을 열수 결정화 조건에 적용하는 단계(이는, 상기 단계 (i)에서 제조된 합성 혼합물을, 자생 압력 하에, CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질의 결정화 온도로 가열하고, 가열된 합성 혼합물을 상기 결정화 온도에서 결정화 시간 동안 유지하여, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질 및 모액을 포함하는 결정화 혼합물을 수득하는 것을 포함함);
- [0062] (iii) 바람직하게는, 상기 단계 (ii)로부터 수득된 결정화 혼합물을, 바람직하게는 10 내지 50℃ 범위, 더욱 바람직하게는 20 내지 35℃ 범위의 결정화 혼합물 온도로 냉각시키는 단계;
- [0063] (iv) 바람직하게는, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질을, 상기 단계 (ii) 또는 (iii), 바람직하게는 상기 단계 (iii)으로부터 수득된 결정화 혼합물로부터 분리하는 단계; 및
- [0064] (v) 바람직하게는, 상기 단계 (iv)로부터 수득된, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질을 하소시키는 단계
- [0065] 를 포함하고 임의적으로 이로 이루어진 방법에 의해 수득가능하거나 수득되고, 이때 상기 (iv)의 분리 단계는 바람직하게는,
- [0066] (iv.1) 상기 단계 (ii) 또는 (iii), 바람직하게는 상기 단계 (iii)으로부터 수득된 결정화 혼합물을, 바람직하게는 여과 또는 원심 분리, 더욱 바람직하게는 여과를 포함하는 고체-액체 분리 방법에 적용하여, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질을 수득하는 단계;
- [0067] (iv.2) 바람직하게는, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질을, 바람직하게는 물로 세척하는 단계; 및
- [0068] (iv.3) 상기 단계 (iv.1), 바람직하게는 상기 단계 (iv.2)로부터 수득된, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질을 건조시키는 단계
- [0069] 를 포함한다.
- [0070] 바람직한 실시양태에 따르면, 본 발명은, 탄화 규소를 포함하는 지지체 물질을 포함하는 조성물에 관한 것이며, 상기 지지체 물질의 표면에는 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질이 지지되고, 상기 제올라이트 물질의 골격

구조의 99 중량% 이상은 Si, Al, O 및 H로 이루어지고, 상기 지지체 물질의 95 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 98 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 99 중량% 이상은 탄화 규소, 규소 원소 및 실리카로 이루어지고, 상기 조성물은,

- [0071] (i) Si 공급원, Al 공급원, 염기 공급원, 바람직하게는 CHA 골격 구조 유도제를 포함하고, 탄화 규소를 포함하는 지지체 물질을 추가로 포함하는 수성 합성 혼합물을 제조하는 단계;
- [0072] (ii) 상기 단계 (i)에서 제조된 합성 혼합물을 열수 결정화 조건에 적용하는 단계(이는, 상기 단계 (i)에서 제조된 합성 혼합물을, 자생 압력 하에, CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질의 결정화 온도로 가열하고, 가열된 합성 혼합물을, 결정화 시간 동안 상기 결정화 온도로 유지하여, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질 및 모액을 포함하는 결정화 혼합물을 수득하는 것을 포함함);
- [0073] (iii) 바람직하게는, 상기 단계 (ii)로부터 수득된 결정화 혼합물을, 바람직하게는 10 내지 50℃ 범위, 더욱 바람직하게는 20 내지 35℃ 범위의 결정화 혼합물 온도로 냉각시키는 단계;
- [0074] (iv) 바람직하게는, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질을, 상기 단계 (ii) 또는 (iii), 바람직하게는 상기 단계 (iii)으로부터 수득된 결정화 혼합물로부터 분리하는 단계;
- [0075] (v) 바람직하게는, 상기 단계 (iv)로부터 수득된, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질을 하소시키는 단계; 및
- [0076] (vi) 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질을 전이 금속, 바람직하게는 Cu 및 Fe 중 하나 이상, 더욱 바람직하게는 Cu로 이온 교환 처리하는 단계
- [0077] 를 포함하고 임의적으로 이로 이루어진 방법에 의해 수득가능하거나 수득되고, 이때 상기 (iv)의 분리 단계는,
- [0078] (iv.1) 상기 단계 (ii) 또는 (iii), 바람직하게는 상기 단계 (iii)으로부터 수득된 결정화 혼합물을, 바람직하게는 여과 또는 원심 분리, 더욱 바람직하게는 여과를 포함하는 고체-액체 분리 방법에 적용하여, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질을 수득하는 단계;
- [0079] (iv.2) 바람직하게는, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질을, 바람직하게는 물로 세척하는 단계; 및
- [0080] (iv.3) 상기 단계 (iv.1), 바람직하게는 상기 단계 (iv.2)로부터 수득된, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질을 건조시키는 단계
- [0081] 를 포함하고,
- [0082] 상기 (vi)의 처리 단계는 바람직하게는,
- [0083] (vi.1) 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질, 전이 금속 공급원, 전이 금속 공급원을 위한 용매, 및 임의적으로 산, 바람직하게는 유기산을 포함하는 혼합물을 제조하는 단계(상기 용매는 바람직하게는 물을 포함하고, 상기 전이 금속 공급원은 바람직하게는 전이 금속의 염을 포함하고, 상기 산은 바람직하게는 아세트산을 포함함);
- [0084] (vi.2) 상기 단계 (vi.2)에서 제조된 혼합물을 30 내지 90℃ 범위, 바람직하게는 40 내지 80℃ 범위의 온도로 가열하는 단계;
- [0085] (vi.3) 바람직하게는, 상기 단계 (vi.2)로부터 수득된 혼합물을, 바람직하게는 10 내지 50℃ 범위, 더욱 바람직하게는 20 내지 35℃ 범위의 혼합물 온도로 냉각시키는 단계;
- [0086] (vi.4) 바람직하게는, 상기 전이 금속을 포함하고 지지체 물질의 표면 상에 지지된 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질을, 상기 단계 (vi.2) 또는 (vi.3), 바람직하게는 상기 단계 (vi.3)으로부터 수득된 혼합물로부터 분리하는 단계; 및
- [0087] (vi.5) 상기 단계 (vi.4)로부터 수득된, 상기 전이 금속을 포함하고 지지체 물질의 표면 상에 지지된 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질을, 기체 대기, 바람직하게는 350 내지 600℃ 범위, 더욱 바람직하게는 400 내지 550℃ 범위의 기체 대기 온도에서 하소시키는 단계(상기 기체 대기는 바람직하게는 산소를 포함함)
- [0088] 를 포함하고, 이때 상기 (vi.4)의 분리 단계는 바람직하게는,
- [0089] (vi.4.1) 임의적으로, 상기 전이 금속을 포함하고 지지체 물질의 표면 상에 지지된 CHA 골격 유형을 갖는 제올

라이트 물질을 세척하는 단계; 및

- [0090] (vi.4.2) 상기 단계 (vi.3) 또는 (vi.4.1)로부터 수득된, 상기 전이 금속을 포함하고 지지체 물질의 표면 상에 지지된 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질을, 기체 대기 내에서, 바람직하게는 90 내지 200℃ 범위, 더욱 바람직하게는 100 내지 150℃ 범위의 기체 대기 온도에서 건조시키는 단계(상기 기체 대기는 바람직하게는 산소를 포함함)
- [0091] 를 포함한다.
- [0092] 본 발명에 따른 조성물은 임의의 유추가능한 용도에, 예를 들어 분자체, 흡착제, 흡수제, 또는 촉매 또는 촉매 성분으로서 사용될 수 있다. 바람직하게는, 상기 조성물은 촉매 또는 촉매 성분으로서 사용된다. 특히, 상기 조성물이 전이 금속, 바람직하게는 Cu 및/또는 Fe, 더욱 바람직하게는 Cu를 포함하는 경우, 바람직하게는, 상기 조성물은 배기가스 스트림의 처리, 바람직하게는 디젤 엔진의 배기가스의 처리에서 촉매 또는 촉매 성분으로서 사용된다. 따라서, 상기 조성물이 사용되는 경우, 이러한 사용이, 배기가스 스트림에 포함된 질소 산화물을 선택적으로 감소시키는 것이 바람직하다. 또한, 상기 조성물이, C1 화합물을 하나 이상의 올레핀으로 전환시키기 위한, 바람직하게는 메탄올을 하나 이상의 올레핀으로 전환시키기 위한, 또는 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성 가스를 하나 이상의 올레핀으로 전환시키기 위한 촉매 또는 촉매 성분으로 사용하는 것을 생각할 수 있다.
- [0093] 본 발명은, 각각의 종속관계 및 역-참조로 제시되는 바와 같은 하기 실시양태 및 실시양태들의 조합에 의해 추가로 설명된다. 특히, 예를 들어 "실시양태 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서"와 같은 용어와 관련하여, 실시양태들의 범위가 언급되는 경우, 상기 범위 내의 모든 실시양태가 당업자에게 개시되는 것으로 의도된다(즉, 상기 용어의 용법은, "실시양태 1, 2, 3 및 4 중 어느 하나에 있어서"와 동의어인 것으로 당업자가 이해해야만 한다).
- [0094] 실시양태 1. 탄화 규소를 포함하는 지지체 물질을 포함하는 조성물로서, 상기 지지체 물질의 표면 상에는 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질이 지지되며, 상기 제올라이트 물질의 골격 구조의 99 중량% 이상은, Si, Ge, Ti, Sn 및 V 중 하나 이상인 4가 원소 Y; Al, Ga, In 및 B 중 하나 이상인 3가 원소 X; O; 및 H로 이루어지는, 조성물.
- [0095] 실시양태 2. 실시양태 1에 있어서, 상기 지지체 물질에 포함된 탄화 규소가 알파 탄화 규소, 베타 탄화 규소 및 감마 탄화 규소 중 하나 이상을 포함하는, 조성물.
- [0096] 실시양태 3. 실시양태 1 또는 2에 있어서, 상기 지지체 물질에 포함된 탄화 규소가 알파 탄화 규소, 베타 탄화 규소 및 감마 탄화 규소 중 하나 이상, 바람직하게는 알파 탄화 규소이고, 더욱 바람직하게는, 상기 탄화 규소의 90 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 95 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 99 중량% 이상이 알파 탄화 규소로 이루어지는, 조성물.
- [0097] 실시양태 4. 실시양태 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, 상기 지지체 물질의 50 중량% 이상, 바람직하게는 60 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 65 중량% 이상이 탄화 규소로 이루어지고, 상기 지지체 물질이 임의적으로, 규소 원소 및 실리카 중 하나 이상, 바람직하게는 규소 원소 및 실리카를 추가로 포함하는, 조성물.
- [0098] 실시양태 5. 실시양태 4에 있어서, 상기 지지체 물질의 95 중량% 이상, 바람직하게는 98 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 99 중량% 이상이 탄화 규소, 규소 원소 및 실리카로 이루어지는, 조성물.
- [0099] 실시양태 6. 실시양태 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 상기 지지체 물질이 몰당 형태인, 조성물.
- [0100] 실시양태 7. 실시양태 6에 있어서, 상기 몰당이 바람직하게는, 개방 입구 단부 및 개방 출구 단부를 갖는 하나 이상의 채널을 포함하는 벽돌 형태인, 조성물.
- [0101] 실시양태 8. 실시양태 1 내지 7 중 어느 하나에 있어서, 상기 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질이, AEI 골격 유형을 갖거나 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질인, 조성물.
- [0102] 실시양태 9. 실시양태 1 내지 8 중 어느 하나에 있어서, 상기 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질이, CHA 골격을 갖는 제올라이트 물질인, 조성물.
- [0103] 실시양태 10. 실시양태 1 내지 9 중 어느 하나에 있어서, 상기 제올라이트 물질의 골격 구조의 99.5 중량% 이상 이, Si, Ge, Ti, Sn 및 V 중 하나 이상인 4가 원소 Y; Al, Ga, In 및 B 중 하나 이상인 3가 원소 X; O; 및 H로 이루어지는, 조성물.

- [0104] 실시양태 11. 실시양태 1 내지 10 중 어느 하나에 있어서, Y가 Si인, 조성물.
- [0105] 실시양태 12. 실시양태 1 내지 11 중 어느 하나에 있어서, X가 Al인, 조성물.
- [0106] 실시양태 13. 실시양태 1 내지 12 중 어느 하나에 있어서, Y가 Si이고, X가 Al이고, 이때 Si 대 Al의 몰비는, $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 로 계산시, 10 이상 : 1, 바람직하게는 15 이상 : 1, 더욱 바람직하게는 20 이상 : 1인, 조성물.
- [0107] 실시양태 14. 실시양태 1 내지 13 중 어느 하나에 있어서, Si 대 Al의 몰비가, $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 로 계산시, 20 : 1 내지 100 : 1 범위, 바람직하게는 25 : 1 내지 75 : 1 범위, 더욱 바람직하게는 30 : 1 내지 40 : 1 범위인, 조성물.
- [0108] 실시양태 15. 실시양태 1 내지 14 중 어느 하나에 있어서, 상기 조성물의 95 중량% 이상, 바람직하게는 98 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 99 중량% 이상이 상기 지지체 물질 및 상기 제올라이트 물질로 이루어지는, 조성물.
- [0109] 실시양태 16. 실시양태 1 내지 15 중 어느 하나에 있어서, 100 내지 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위, 바람직하게는 150 내지 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위의 BET 비표면적(본원의 참고 실시예 1.1에 기술된 바와 같이 결정됨)을 갖는 조성물.
- [0110] 실시양태 17. 실시양태 1 내지 16 중 어느 하나에 있어서, 100 내지 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위, 바람직하게는 150 내지 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위의 미세기공 비표면적(S_{mic})(본원의 참고 실시예 1.2에 기재된 바와 같이 결정됨)을 갖는 조성물.
- [0111] 실시양태 18. 실시양태 1 내지 17 중 어느 하나에 있어서, 2 내지 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위, 바람직하게는 3 내지 $9 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위의 외부 표면적(S_{ext})(본원의 참고 실시예 1.3에 기술된 바와 같이 결정됨)을 갖는 조성물.
- [0112] 실시양태 19. 실시양태 1 내지 18 중 어느 하나에 있어서, 0.05 내지 $0.20 \text{ cm}^3/\text{g}$ 범위, 바람직하게는 0.08 내지 $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ 범위의 총 기공 부피(V_t)(본원의 참고 실시예 1.4에 기술된 바와 같이 결정됨)를 갖는 조성물.
- [0113] 실시양태 20. 실시양태 1 내지 19 중 어느 하나에 있어서, 0.04 내지 $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ 범위, 바람직하게는 0.07 내지 $0.12 \text{ cm}^3/\text{g}$ 범위의 미세기공 부피(V_{mic})(본원의 참고 실시예 1.5에 기재된 바와 같이 결정됨)를 갖는 조성물.
- [0114] 실시양태 21. 실시양태 1 내지 20 중 어느 하나에 있어서, 0.002 내지 $0.02 \text{ cm}^3/\text{g}$ 범위, 바람직하게는 0.005 내지 $0.015 \text{ cm}^3/\text{g}$ 범위의 흡착 누적 기공 부피(V_{BJH})(본원의 참고 실시예 1.6에 기술된 바와 같이 결정됨)를 갖는 조성물.
- [0115] 실시양태 22. 실시양태 1 내지 21 중 어느 하나에 있어서, 상기 지지체 물질의 제올라이트 물질 적재량(본원의 참고 실시예 1.7에 기재된 바와 같이 결정)이 5 내지 50% 범위, 바람직하게는 15 내지 45% 범위, 더욱 바람직하게는 25 내지 40% 범위인, 조성물.
- [0116] 실시양태 23. 실시양태 1 내지 22 중 어느 하나에 있어서, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 제올라이트 물질의 미소결정이 입방체 형태이고, 상기 입방체의 90% 이상이, 1 내지 $10 \mu\text{m}$ 범위, 바람직하게는 1.5 내지 $8.5 \mu\text{m}$ 범위, 더욱 바람직하게는 2 내지 $7 \mu\text{m}$ 범위의 엷지 길이(참고 실시예 1.8에 기술된 바와 같이 결정됨)를 갖는, 조성물.
- [0117] 실시양태 24. 실시양태 1 내지 23 중 어느 하나에 있어서, 전이 금속을 추가로 포함하는 조성물.
- [0118] 실시양태 25. 실시양태 24에 있어서, 상기 전이 금속이 Cu 및 Fe 중 하나 이상을 포함하고, 바람직하게는 Cu, Fe, 또는 Cu 및 Fe인, 조성물.
- [0119] 실시양태 26. 실시양태 24 또는 25에 있어서, 상기 전이 금속이 바람직하게는 Cu를 포함하고, 바람직하게는 Cu인, 조성물.
- [0120] 실시양태 27. 실시양태 24 내지 26 중 어느 하나에 있어서, 상기 조성물에서, 원소로서 계산된 전이 금속 대 제올라이트 물질의 중량비가 0.1 : 1 내지 5.0 : 1 범위, 바람직하게는 0.5 : 1 내지 4.0 : 1 범위, 더욱 바람직하게는 1.0 : 1 내지 3.0 : 1 범위인, 조성물.
- [0121] 실시양태 28. 실시양태 24 내지 27 중 어느 하나에 있어서, 상기 조성물에서, 원소로서 계산된 전이 금속 대 제

올라이트 물질의 중량비가 1.0 : 1 내지 2.5 : 1 범위, 바람직하게는, 1.5 : 1 내지 2.0 : 1 범위인, 조성물.

- [0122] 실시양태 29. 실시양태 24 내지 28 중 어느 하나에 있어서, 상기 조성물에 포함된 전이 금속의 총량의 90% 이상, 바람직하게는 98% 이상, 더욱 바람직하게는 99% 이상이 상기 제올라이트 물질의 교환 부위에 존재하는, 조성물.
- [0123] 실시양태 30. 실시양태 24 내지 29 중 어느 하나에 있어서, 상기 조성물에서, 상기 전이 금속이 적어도 부분적으로 하나 이상의 옥사이드 형태로 존재하는, 조성물.
- [0124] 실시양태 31. 실시양태 24 내지 30 중 어느 하나에 있어서, 상기 조성물의 95 중량% 이상, 바람직하게는 98 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 99 중량% 이상이 지지체 물질, 제올라이트 물질, 전이 금속 및 0로 이루어지는, 조성물.
- [0125] 실시양태 32. 실시양태 24 내지 31 중 어느 하나에 있어서, 바람직하게는 배기가스 스트림의 처리에서, 더욱 바람직하게는 디젤 엔진의 배기가스 스트림의 처리에서, 더욱 바람직하게는 디젤 엔진의 배기가스 스트림에 포함된 질소 산화물의 선택적 접촉 환원에서 촉매 또는 촉매 성분으로서 사용하기 위한 조성물.
- [0126] 실시양태 33. (i) Y 공급원, X 공급원, 염기 공급원, 바람직하게는 AEI/CHA 골격 구조 유도제를 포함하고, 탄화 규소를 포함하는 지지체 물질을 추가로 포함하는 수성 합성 혼합물을 제조하는 단계; 및
- [0127] (ii) 상기 단계 (i)에서 제조된 합성 혼합물을 열수 결정화 조건에 적용하는 단계(이는, 상기 단계 (i)에서 제조된 합성 혼합물을, 자생 압력 하에, AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질의 결정화 온도로 가열하고, 가열된 합성 혼합물을 상기 결정화 온도에서 결정화 시간 동안 유지하여, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질 및 모액을 포함하는 결정화 혼합물을 수득하는 것을 포함함)
- [0128] 를 포함하는, 실시양태 1 내지 32 중 어느 하나의 조성물의 제조 방법.
- [0129] 실시양태 34. 실시양태 33에 있어서, Y가 Si이고, 상기 Y 공급원이 실리케이트, 실리카, 규산, 콜로이드성 실리카, 혼중 실리카, 테트라알콕시실란, 실리카 하이드록사이드, 침강 실리카 및 점토 중 하나 이상, 바람직하게는 습식 공정 실리카, 건식 공정 실리카 및 콜로이드성 실리카 중 하나 이상을 포함하는, 제조 방법.
- [0130] 실시양태 35. 실시양태 33 또는 34에 있어서, X가 Al이고, 상기 X 공급원이 금속성 알루미늄, 알루미늄네이트, 알루미늄 알코올레이트 및 수산화 알루미늄 중 하나 이상, 더욱 바람직하게는 수산화 알루미늄 및 알루미늄 트라이이소프로필레이트 중 하나 이상, 더욱 바람직하게는 수산화 알루미늄인, 제조 방법.
- [0131] 실시양태 36. 실시양태 33 내지 35 중 어느 하나에 있어서, 상기 염기 공급원이, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 하나 이상의 공급원, 바람직하게는 알칼리 금속 염기 공급원, 더욱 바람직하게는 알칼리 금속 하이드록사이드 공급원, 바람직하게는 수산화 나트륨의 공급원인, 제조 방법.
- [0132] 실시양태 37. 실시양태 36에 있어서, 상기 단계 (i)에서 제조되고 상기 단계 (ii)로 처리된 합성 혼합물에서, YO_2 로 계산된 Y 공급원의 중량과 $X(OH)_3$ 로 계산된 X 공급원의 중량의 합이 1.5 초과 : 1, 바람직하게는 2 초과 : 1, 더욱 바람직하게는 3 : 1 내지 10 : 1 범위, 더욱 바람직하게는 4 : 1 내지 9 : 1 범위, 더욱 바람직하게는 5 : 1 내지 8 : 1 범위인, 제조 방법.
- [0133] 실시양태 38. 실시양태 33 내지 37 중 어느 하나에 있어서, 상기 제올라이트 물질이 AEI 골격 유형을 갖고, 상기 AEI 골격 구조 유도제가 하나 이상의 4급 포스포늄 양이온-함유 화합물 및/또는 하나 이상의 4급 암모늄 양이온-함유 화합물을 포함하고;
- [0134] 상기 하나 이상의 포스포늄 양이온-함유 화합물은 하나 이상의 $R^1R^2R^3R^4P^+$ -함유 화합물을 포함하고, 이때 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는, 서로 독립적으로, 임의적으로 치환된 및/또는 임의적으로 분지화된 (C_1 - C_6) 알킬, 바람직하게는 (C_1 - C_5) 알킬, 더욱 바람직하게는 (C_1 - C_4) 알킬, 더욱 바람직하게는 (C_2 - C_3) 알킬, 더더욱 바람직하게는, 임의적으로 치환된 메틸 또는 에틸을 나타내고, 더더욱 바람직하게는 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 임의적으로 치환된 에틸, 바람직하게는 비치환된 에틸을 나타내고;
- [0135] 상기 하나 이상의 4급 암모늄 양이온-함유 화합물은, 하나 이상의 N,N-다이알킬-다이알킬피페리디늄 양이온-함유 화합물, 바람직하게는 하나 이상의 N,N-(C_1 - C_3)다이알킬-(C_1 - C_3)다이알킬피페리디늄 양이온-함유 화합물, 더

욱 바람직하게는 하나 이상의 N,N-(C₁-C₂)다이알킬-(C₁-C₂)다이알킬피페리디늄 양이온-함유 화합물을 포함하고; 더욱 바람직하게는, 상기 하나 이상의 4급 암모늄 양이온-함유 화합물은, N,N-(C₁-C₂)다이알킬-2,6-(C₁-C₂)다이알킬피페리디늄 양이온 및 N,N-(C₁-C₂)다이알킬-3,5-(C₁-C₂)다이알킬피페리디늄 양이온-함유 화합물로 이루어진 군, 더욱 바람직하게는 N,N-다이메틸-2,6-(C₁-C₂)다이알킬피페리디늄 양이온 및 N,N-다이메틸-3,5-(C₁-C₂)다이알킬-피페리디늄 양이온-함유 화합물로 이루어진 군, 더욱 바람직하게는 N,N-다이메틸-2,6-다이메틸피페리디늄 양이온 및 N,N-다이메틸-3,5-다이메틸피페리디늄 양이온-함유 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0136] 상기 하나 이상의 4급 포스포늄 양이온-함유 화합물 및/또는 상기 하나 이상의 4급 암모늄 양이온-함유 화합물은, 바람직하게는, 할라이드, 바람직하게는 클로라이드 및/또는 브로마이드, 더욱 바람직하게는 클로라이드; 하이드록사이드; 설페이트; 나이트레이트; 포스페이트; 아세테이트; 및 이들 중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군, 더욱 바람직하게는 클로라이드, 하이드록사이드, 설페이트 및 이들 중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 염이며; 더욱 바람직하게는, 상기 하나 이상의 4급 포스포늄 양이온-함유 화합물 및/또는 상기 하나 이상의 4급 암모늄 양이온-함유 화합물은 하이드록사이드 및/또는 클로라이드, 더더욱 바람직하게는 하이드록사이드이며;

[0137] 더욱 바람직하게는, 상기 AEI 골격 구조 유도제는 N,N-다이메틸-3,5-다이메틸피페리디늄 하이드록사이드를 포함하고, 바람직하게는 N,N-다이메틸-3,5-다이메틸피페리디늄 하이드록사이드인, 제조 방법.

[0138] 실시양태 39. 실시양태 33 내지 37 중 어느 하나에 있어서, 상기 제올라이트 물질이 CHA 골격 유형을 갖고, 상기 CHA 골격 구조 유도제가 N-알킬-3-퀴누클리딘올, N,N,N-트라이알킬-엑소아미노노보난, N,N,N-트라이메틸-1-아다만틸암모늄 화합물, N,N,N-트라이메틸-2-아다만틸암모늄 화합물, N,N,N-트라이메틸사이클로헥실암모늄 화합물, N,N-다이메틸-3,3-다이메틸피페리디늄 화합물, N,N-메틸에틸-3,3-다이메틸피페리디늄 화합물, N,N-다이메틸-2-메틸피페리디늄 화합물, 1,3,3,6,6-펜타메틸-6-아조니오-바이사이클로(3.2.1)옥탄, N,N-다이메틸사이클로헥실아민, 및 N,N,N-트라이메틸벤질암모늄 화합물 중 하나 이상, 바람직하게는 이들의 하이드록사이드를 포함하고, 더욱 바람직하게는 상기 CHA 골격 구조 유도제는 하나 이상의 N,N,N-트라이메틸-1-아다만틸암모늄 화합물, 더욱 바람직하게는 N,N,N-트라이메틸-1-아다만틸암모늄 하이드록사이드를 포함하는, 제조 방법.

[0139] 실시양태 40. 실시양태 33 내지 39 중 어느 하나에 있어서, 상기 단계 (i)에서 제조된 합성 혼합물을 상기 단계 (ii)에 따른 열수 결정화 조건에 적용하는 단계가 오토클레이브 내에서 수행되는, 제조 방법.

[0140] 실시양태 41. 실시양태 33 내지 40 중 어느 하나에 있어서, 상기 단계 (ii)에 따른 결정화 온도가 130 내지 200 °C 범위, 바람직하게는 140 내지 190 °C 범위, 더욱 바람직하게는 150 내지 180 °C 범위인, 제조 방법.

[0141] 실시양태 42. 실시양태 33 내지 41 중 어느 하나에 있어서, 상기 결정화 시간이 24시간 초과, 바람직하게는 36 내지 144 시간 범위, 더욱 바람직하게는 42 내지 120시간 범위인, 제조 방법.

[0142] 실시양태 43. 실시양태 33 내지 42 중 어느 하나에 있어서, (iii) 상기 단계 (ii)로부터 수득된 결정화 혼합물을, 바람직하게는 10 내지 50 °C 범위, 더욱 바람직하게는 20 내지 35 °C 범위의 결정화 혼합물 온도로 냉각시키는 단계를 추가로 포함하는 제조 방법.

[0143] 실시양태 44. 실시양태 33 내지 43 중 어느 하나에 있어서, (iv) 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질을, 상기 단계 (ii) 또는 (iii), 바람직하게는 상기 단계 (iii)으로부터 수득된 결정화 혼합물로부터 분리하는 단계를 추가로 포함하는 제조 방법.

[0144] 실시양태 45. 실시양태 44에 있어서,

[0145] (iv.1) 상기 단계 (ii) 또는 (iii), 바람직하게는 상기 단계 (iii)으로부터 수득된 결정화 혼합물을, 바람직하게는 여과 또는 원심 분리, 더욱 바람직하게는 여과를 포함하는 고체-액체 분리 방법에 적용하여, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질을 수득하는 단계;

[0146] (iv.2) 바람직하게는, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질을, 바람직하게는 물로 세척하는 단계; 및

[0147] (iv.3) 상기 단계 (iv.1), 바람직하게는 상기 단계 (iv.2)로부터 수득된, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질을 건조시키는 단계

[0148] 를 포함하는 제조 방법.

- [0149] 실시양태 46. 실시양태 45에 있어서, 상기 단계 (iv.3)에 따라, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질이, 75 내지 150℃, 바람직하게는 85 내지 130℃, 더욱 바람직하게는 95 내지 110℃ 범위의 온도를 갖는 기체 대기 내에서 건조되는, 제조 방법.
- [0150] 실시양태 47. 실시양태 46에 있어서, 상기 기체 대기가 산소를 포함하고, 바람직하게는 산소, 공기, 합성 공기 또는 희박 공기인, 제조 방법.
- [0151] 실시양태 48. 실시양태 33 내지 47, 바람직하게 실시양태 43 내지 47, 더욱 바람직하게 실시양태 44 내지 47 중 어느 하나에 있어서, (v) 상기 단계 (ii), 바람직하게는 상기 단계 (iii), 더욱 바람직하게는 상기 단계 (iv)로부터 수득된, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질을 하소시키는 단계를 추가로 포함하는 제조 방법.
- [0152] 실시양태 49. 실시양태 48에 있어서, 상기 단계 (v)에 따라, 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질이, 450 내지 700℃ 범위, 바람직하게는 475 내지 650℃ 범위, 더욱 바람직하게는 500 내지 600℃ 범위의 온도를 갖는 기체 대기 내에서 하소되는, 제조 방법.
- [0153] 실시양태 50. 실시양태 49에 있어서, 상기 기체 대기가 산소를 포함하고, 바람직하게는 산소, 공기, 합성 공기 또는 희박 공기인, 제조 방법.
- [0154] 실시양태 51. 실시양태 44 내지 50 중 어느 하나에 있어서, (vi) 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질을, 전이 금속, 바람직하게는 Cu 및 Fe 중 하나 이상, 더욱 바람직하게는 Cu로 이온 교환시키는 단계를 추가로 포함하는, 제조 방법.
- [0155] 실시양태 52. 실시양태 51에 있어서, 상기 단계 (vi)이,
- [0156] (vi.1) 상기 지지체 물질의 표면 상에 지지된 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질, 전이 금속 공급원, 전이 금속 공급원을 위한 용매, 및 임의적으로 산, 바람직하게는 유기산을 포함하는 혼합물을 제조하는 단계(상기 용매는 바람직하게는 물을 포함하고, 상기 전이 금속 공급원은 바람직하게는 전이 금속의 염을 포함하고, 산은 바람직하게는 아세트산을 포함함); 및
- [0157] (vi.2) 상기 단계 (vi.2)에서 제조된 혼합물을 30 내지 90℃ 범위, 바람직하게는 40 내지 80℃ 범위의 온도로 가열하는 단계
- [0158] 를 포함하는, 제조 방법.
- [0159] 실시양태 53. 실시양태 52에 있어서, (vi.3) 상기 단계 (vi.2)로부터 수득된 혼합물을, 바람직하게는 10 내지 50℃ 범위, 더욱 바람직하게는 20 내지 35℃ 범위의 혼합물 온도로 냉각시키는 단계를 추가로 포함하는 제조 방법.
- [0160] 실시양태 54. 실시양태 52 또는 53, 바람직하게 실시양태 53에 있어서, (vi.4) 상기 전이 금속을 포함하고 지지체 물질의 표면 상에 지지된 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질을, 상기 단계 (vi.2) 또는 (vi.3), 바람직하게는 상기 단계 (vi.3)으로부터 수득된 혼합물로부터 분리하는 단계를 추가로 포함하는 제조 방법.
- [0161] 실시양태 55. 실시양태 54에 있어서, 상기 분리 단계가,
- [0162] (vi.4.1) 임의적으로, 상기 전이 금속을 포함하고 지지체 물질의 표면 상에 지지된 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질을 세척하는 단계; 및
- [0163] (vi.4.2) 상기 단계 (vi.3) 또는 (vi.4.1)로부터 수득된, 상기 전이 금속을 포함하고 지지체 물질의 표면 상에 지지된 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질을 기체 대기 내에서, 바람직하게는 90 내지 200℃ 범위, 더욱 바람직하게는 100 내지 150℃ 범위의 기체 대기 온도에서 건조시키는 단계(상기 기체 대기는 바람직하게는 산소를 포함함)
- [0164] 를 포함하는, 제조 방법.
- [0165] 실시양태 56. 실시양태 54 또는 55에 있어서, (vi.5) 상기 단계 (vi.4)로부터 수득된, 상기 전이 금속을 포함하고 지지체 물질의 표면 상에 지지된 AEI/CHA 계열의 제올라이트 물질을 기체 대기 내에서, 바람직하게는 350 내지 600℃, 더욱 바람직하게는 400 내지 550℃ 범위의 기체 대기 온도에서 하소시키는 단계(상기 기체 대기는 바람직하게는 산소를 포함함)를 추가로 포함하는 제조 방법.

- [0166] 실시양태 57. 실시양태 1 내지 23 중 어느 하나에 있어서, 실시양태 33 내지 50 중 어느 하나에 따른 방법에 의해 수득가능하거나 수득되거나 또는 제조가능하거나 제조된 조성물.
- [0167] 실시양태 58. 실시양태 24 내지 32 중 어느 하나에 있어서, 실시양태 33 내지 56 중 어느 하나에 따른 방법, 바람직하게는 실시양태 51 내지 56 중 어느 하나에 따른 방법에 의해 수득가능하거나 수득되거나 또는 제조가능하거나 제조된 조성물.
- [0168] 실시양태 59. 실시양태 1 내지 32, 57 및 58 중 어느 하나에 따른 조성물의 촉매 또는 촉매 성분으로서의 용도.
- [0169] 실시양태 60. 실시양태 59에 있어서, 배기가스 스트림의 처리에서, 바람직하게는 디젤 엔진의 배기가스 스트림의 처리에서의 용도.
- [0170] 실시양태 61. 실시양태 60에 있어서, 상기 처리에서, 디젤 엔진의 배기가스 스트림에 포함된 질소 산화물이 선택적으로 감소되는, 용도.
- [0171] 실시양태 62. 배기가스 스트림, 바람직하게는 디젤 엔진의 배기가스 스트림의 처리 방법으로서, 상기 방법이, 상기 배기가스 스트림을 실시양태 1 내지 32, 57 및 58 중 어느 하나의 조성물을 포함하는 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하는, 처리 방법.
- [0172] 실시양태 63. 실시양태 62에 있어서, 상기 배기가스 스트림을 실시양태 1 내지 32, 57 및 58 중 어느 하나의 조성물을 포함하는 촉매와 접촉시킴으로써, 디젤 엔진의 배기가스 스트림에 포함된 질소 산화물이 선택적으로 감소되는, 처리 방법.

도면의 간단한 설명

- [0173] 도 1은, 실시예 1에 상세히 기술되는 바와 같이, SiC 지지체 물질, 순수한 CHA 제올라이트 물질, 및 SiC 지지체 물질 상에 지지된 전형적인 CHA 제올라이트 물질의 XRD 패턴을 도시하는 것이다.
- 도 2a 내지 도 2f는, 실시예 1에 상세히 기술되는 바와 같이, 비-지지된 상태 및 지지된 상태의 SiC 지지체 물질의 SEM 이미지를 도시하는 것이다.
- 도 3a 내지 도 3f는, 실시예 1에 상세히 기술되는 바와 같이, 상이한 양의 NaOH 수용액의 존재 하에 제조된, SiC 지지체 물질 상에 지지된 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질을 포함하는 조성물의 결정 상 및 형태를 도시하는 것이다.
- 도 4a 내지 도 4f는, 실시예 1에 상세히 기술되는 바와 같이, 상이한 결정화 시간을 사용하여 제조된, SiC 지지체 물질 상에 지지된 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질을 포함하는 조성물의 결정 상 및 형태를 도시하는 것이다.
- 도 5a 및 도 5b는, 실시예 1에 상세히 기술되는 바와 같이, CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질, SiC 지지체 물질, 및 SiC 지지체 물질 상에 지지된 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질을 포함하는 조성물의 N_2 흡착/탈착 등온선뿐만 아니라, 합성 시간의 함수로서의, SiC 지지체 물질 상에 지지된 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질을 포함하는 조성물의 BET 비표면적을 도시하는 것이다.
- 도 6은, CHA 골격 유형을 갖는 비-지지된 구리-함유 제올라이트 물질에 비해, 상이한 구리 함량을 갖고 SiC 지지체 물질 상에 지지된 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질을 포함하는 구리-함유 조성물의 NH_3 -SCR 성능을 도시하는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0174] 본 발명은 하기 참고 실시예, 실시예 및 참고 실시예에 의해 추가로 설명된다.
- [0175] 실시예
- [0176] 참고 실시예 1.1: BET 비표면적 결정
- [0177] BET 비표면적을, 퀀타크롬 퀴드라소브 에스아이(Quantachrome QUADRASORB SI) 시스템을 사용하여, 77K에서의 N_2 흡착-탈착을 통해 DIN 66131에 따라 결정하였다. 샘플의 비표면적은 브루나우어-에메트-텔러(Brunauer-Emmett-Teller, BET) 식으로 계산하였다.

- [0178] **참고 실시예 1.2: S_{mic} 결정**
- [0179] 미세기공 비표면적(S_{mic})을, T-플롯 방법으로 계산된 참고 실시예 1.1의 방법에 따라 결정하였다.
- [0180] **참고 실시예 1.3: S_{ext} 결정**
- [0181] 외부 표면적(S_{ext})을, BET 비표면적(참고 실시예 1.1에 따라 결정됨)과 미세기공 비표면적(S_{mic})(참고 실시예 1.2에 따라 결정됨)의 차이로 계산하였다.
- [0182] **참고 실시예 1.4: V_t 결정**
- [0183] 총 기공 부피(V_t)를, 물리흡착 등온선의 피크 값($p/p_0 = 0.994$ 에서의 흡착된 부피)에 기초하여 DIN 6613에 따라 결정하였다.
- [0184] **참고 실시예 1.5: V_{mic} 결정**
- [0185] 미세기공 부피(V_{mic})를, T-플롯 방법으로 계산된 참고 실시예 1.1의 방법에 따라 결정하였다.
- [0186] **참고 실시예 1.6: V_{BJH} 결정**
- [0187] 17,000 내지 3,000,000 Å 직경의 공극의 흡착 누적 부피(V_{BJH})를 바렛-조이너-할렌다(Barrett-Joiner-Halenda, BJH) 방법에 따라 계산하였다.
- [0188] **참고 실시예 1.7: 지지체 물질 상의 제올라이트 물질의 적재량 결정**
- [0189] 제올라이트 물질에 대한 지지체 물질의 적재량(L)을 하기 식에 따라 계산하였다:
- [0190]
$$L = [S_{BET}(ZM@SiC)]/[S_{BET}(SiC) + S_{BET}(ZM)]$$
- [0191] 상기 식에서,
- [0192] $S_{BET}(ZM@SiC)$ 는, SiC 지지체 물질 상에 지지된 제올라이트 물질의 비표면적이고,
- [0193] $S_{BET}(SiC)$ 는, SiC 지지체 물질의 비표면적이고,
- [0194] $S_{BET}(ZM)$ 은, 제올라이트 물질의 비표면적이고,
- [0195] 이때 각각의 비표면적은, 본원의 참고 실시예 1.1에 기재된 방법에 따라 결정된 BET 비표면적이다.
- [0196] **참고 실시예 1.8 : SEM을 통한 미소결정 크기 결정**
- [0197] 주사 전자 현미경(SEM)을, 에프이아이 퀀타(FEI Quanta) 200 F 현미경 상에서, 0.5 내지 30 kV의 가속 전압에서, 120 내지 5000의 배율로 관찰하였다.
- [0198] **참고 실시예 1.9 : 분말 XRD 패턴 결정**
- [0199] 분말 X-선 회절(XRD)을, CuK 알파 공급원($\lambda = 1.5418$ Å)을 사용하여, 40 kV 및 40 mA에서, 패널리티컬 엑스 퍼트 엠피리언(Panalytical X'pert Empyrean)-100 회절계 상에서 수행하였다. 패턴을 $2\theta = 5$ 내지 50° 범위에서 기록하였다.
- [0200] **참고 실시예 1.10 : Cu 적재량 결정**
- [0201] Cu 적재량을, 퍼킨엘머(PerkinElmer) 7300 DV 유도 결합 플라즈마 광학 방출 분광법(ICP-OES)으로 측정하였다.
- [0202] **참고 실시예 2.1 : CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질의 제조**
- [0203] NaOH는, 시노팜 케미칼 리에이전트 캄파니 리미티드(Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd.)로부터 구입하였다. N,N,N-트라이메틸-1-암모늄 아다만탄(TMAdaOH)은 이노켄(Innochem)으로부터 구입하였고, $Al(OH)_3$ 는 티안진 케멜 케미칼 리에이전트 캄파니 리미티드(Tianjin Kemel Chemical Reagent Co., Ltd.)로부터 구입하였다. 미세한 SiO_2 분말은 선양 케미칼 인더스트리 캄파니 리미티드(Shenyang Chemical Industry Co. Ltd.)로부터 구입하였다. 모든 화학 물질은 추가의 정제없이 입수한 그대로 직접 사용하였다.

[0204] CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질을, 쉬쉬킨(Shishkin) 등의 참고문헌에 보고된 방법에 따라 열수 합성에 의해 합성하였다. 4 g의 H₂O를 3 g의 NaOH 수용액(1 mol/L)에 가하고, 이어서 4 g의 TMAdaOH(N,N,N-트라이메틸-2-아다만틸암모늄 하이드록사이드)를 가했다. 30분 동안 교반한 후, 이 혼합물에 0.1 g의 Al(OH)₃ 및 1.2 g의 SiO₂를 가했다. 생성된 현탁액을, 50 mL의 용량을 갖는 테플론-라이닝된(Teflon-lined) 스테인레스 강 오토클레이브로 옮겼다. 상기 오토클레이브를 밀봉하고, 회전식 오븐(0.7 rpm) 내에서 2일 동안 160℃로 유지하고, 후속적으로 실온으로 냉각시켰다. 수득된 백색 분말을 흡입 여과에 의해 에탄올 및 탈이온수로 각각 3회 세척하고, 후속적으로 공기 중에서 100℃로 밤새도록 건조시키고, 최종적으로 550℃에서 5시간 동안 하소시켰다.

[0205] **참고 실시예 2.2 : Cu를 포함하고 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질의 제조**

[0206] Cu를 포함하고 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질을 이온 교환 공정을 통해 제조하였다. 이를 위해, 참고 실시예 2.1에 따라 제조된 제올라이트 물질을, 50 mL의 용량을 갖는 테플론-라이닝된 스테인레스 강 오토클레이브 내에서, 0.5 g/30 mL의 고체-대-액체 비로 0.5 mol/L의 Cu(NO₃)₂ 수용액에 넣었다. 상기 오토클레이브를 밀봉하고, 회전식 오븐(0.7 rpm) 내에서 5시간 동안 80℃로 유지하고, 후속적으로 실온으로 냉각시켰다. 이어서, 수득된 고체를 탈이온수를 사용하여 3회 초음파 세척하고, 이어서 공기 중에서 100℃로 밤새도록 건조시키고, 최종적으로 550℃에서 5시간 동안 하소시켰다. 생성된 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질은 4.03 중량%의 Cu를 함유하였다.

[0207] **실시예 1 : 탄화 규소 상에 지지되고 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질을 포함하는 조성물의 제조**

[0208] 탄화 규소 상에 지지되고 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질의 조성물을, 탄화 규소 지지체 상에서 열수 합성을 통해 제올라이트 물질을 성장시킴으로써 제조하였다. 먼저, 상기 참고 실시예 2.1에 기술된 바와 같이 합성 혼합물을 제조하였다. 이어서, 0.5 cm x 0.5 cm x 1 cm의 치수를 갖는 탄화 규소 브릭(brick)(67 중량%의 알파-SiC, 18 중량%의 Si, 15 중량%의 SiO₂)을 50 mL의 오토클레이브 내에서 상기 합성 혼합물에 넣었다. 회전식 오븐(0.7 rpm) 내에서 다양한 시간(1 내지 5일) 동안 160℃에서 결정화시킨 후, 상기 제올라이트 물질로 지지된 상기 브릭을 수집하고, 비이커 내에서 탈이온수로 초음파 세척하고, 공기 중에서 100℃로 밤새도록 건조시켰다. 550℃에서 5시간 동안 하소시킨 후, 탄화 규소 상에 지지되고 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질을 포함하는 최종 조성물을 수득하였다. 하기 조성물을 수득하였다(하기 표 1 참조).

[0209] **표 1. 실시예 1에 따라 제조된 조성물**

조성물	S _{BET} [m ² /g]	S _{mic} [m ² /g]	S _{ext} [m ² /g]	V _t [cm ³ /g]	V _{mic} [cm ³ /g]	V _{BH} [cm ³ /g]	적재량 [%]
1일 후	22.0	11.3	10.6	0.039	0.006	0.030	3.9
2일 후	153.9	150.4	3.5	0.090	0.081	0.007	27.1
3일 후	201.3	193.9	7.4	0.117	0.104	0.010	35.4
4일 후	197.4	189.5	7.9	0.119	0.103	0.013	34.7
5일 후	196.8	188.6	8.2	0.118	0.101	0.014	34.6
SiC ¹⁾	0.5	1.2	-	0.001	0.001	0.001	-
CHA ²⁾	567.7	560.1	7.6	0.313	0.303	0.006	-

¹⁾ 사용된 SiC 지지체 물질,
²⁾ 참고 실시예 2.1에 따라 제조된, CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질 분말.

[0210]

[0211] 도 1은, SiC 지지체 물질, 순수한 CHA 제올라이트 물질, 및 SiC 지지체 물질 상에 지지된 전형적인 CHA 제올라이트 물질의 XRD 패턴을 도시한다. SiC 지지체에 대한 21.6°에서의 피크는 입방 SiO₂ (111)의 결정 평면으로서 색인되고(PDF#27-0605), 34.1° , 35.6° , 38.1° , 41.4° 및 45.3°에서의 피크는 각각 육방 SiC (101), (006), (103), (104) 및 (105)의 특징적인 회절로서 색인되고(PDF#49-1428), 28.4° 및 47.3°에서의 피크는 입방 Si (111) 및 (220) 평면으로서 색인된다(PDF#27-1402). CHA 제올라이트 물질 샘플의 XRD 패턴은, 불순물 없이 잘 결정화된 CHA 구조를 나타냈다. 도 1(c)는, CHA 제올라이트 물질 층이 SiC 지지체 물질 상에서 성장되었음을 보여준다. 또한, SiC 지지체 물질의 구조는 지지 동안 손상되지 않았으며, 그 이유는, 모든 특징적인 회절 피크가 유지되었기 때문이다. SiC 지지체에 초기에 존재하는 SiO₂ 및 Si 회절 피크는 사라졌다. 이는, 임의의 이론에 얽매고자 하지 않으면서, SiC 지지체 물질의 표면 상에서 CHA 제올라이트 물질이 성장될 때, SiO₂ 및 Si가 규소 공급원으로서 소비 되었기 때문일 것임에 주목한다.

- [0212] 도 2는, 새것인 SiC 지지체 물질이 거의 흑색임을 보여준다(도 2(a)). 회전식 오븐 내에서 5일 동안의 열수 합성 이후(도 2(d)), 상기 물질은 연한 백색으로 변했으며, 이에 따라, SiC 지지체 물질의 표면이 CHA 제올라이트 물질로 성공적으로 피복되었음을 보여주는 것이다. SiC 지지체 물질 상에 지지된 제올라이트 물질을 포함하는 최종적으로 수득된 조성물을 흑색 천 조각 상에서 반복적으로 러빙하면, 분명한 백색 분말이 박리되지 않았다. 이는, CHA 제올라이트 물질이 SiC 지지체 물질에 다소 강하게 부착되어 있음을 나타내는 것이었다. 임의의 이론에 구속되고자 하지 않으면서, 이러한 강한 부착은, 계면에서의 화학적 결합에 기인한 것일 수 있으며, 이는 다시, SiC 지지체 물질이 SiO₂ 및 Si를 함유하고 이들이 열수 합성 동안 CHA 제올라이트 물질의 핵 형성 및 결정화를 위한 Si 공급원으로서 작용한다는 사실에 기인한 것일 수 있다. 이 결과는 XRD 분석과 일치했다. 도 2(b)와 도 2(e)의 이미지 간의 비교는, SiC 지지체 물질의 무질서한 구멍이 CHA 제올라이트 물질로 충전되었으며, 이에 따라 표면이 더 평활해졌음을 보여준다. 도 2(f) 및 이의 삽화에 대한 면밀한 검사는, CHA 제올라이트 물질의 특징적인 입방 형태를 밝혀냈다.
- [0213] 표 1의 조성물 및 화합물의 질소 흡착/탈착 곡선을 도 5(a)에 도시한다. 참고 실시예 1.2에 따라 제조된 순수한 CHA 제올라이트 물질은, 미세다공성 물질의 특징인 유형-I 등온선을 보여준다. 이의 BET 표면적은 567.7 m² g⁻¹이었고, 이의 총 기공 부피 및 미세다공성 세공 부피는 각각 0.313 cm³ g⁻¹ 및 0.303 cm³ g⁻¹이었다. SiC 지지체 물질은 무시할만한 기공 부피 및 외부 표면적을 나타냈다. SiC 지지체 물질 상의 CHA 제올라이트 물질의 성장 후, 표면적은 합성 시간에 따라 22.0 m² g⁻¹에서 201.3 m² g⁻¹로 증가하였다(1일에서 3일로에 대응함). 3일이 지나면, 비표면적은 더 이상 변하지 않았다(도 5(b)). SiC는 N₂의 미미한 흡착 및 비표면적을 나타내기 때문에, SiC 표면 상의 CHA 제올라이트 물질의 적재량은 합성 시간에 따라 증가하였다. SiC 지지체 물질 상에 지지된 CHA 제올라이트 물질의 BET 비표면적 및 미세다공성 기공 부피는 순수한 CHA 제올라이트 물질보다 더 적었으며, 그 이유는, SiC 자체가 기공이 아니라 중량에만 기여하였기 때문이며, 상기 조성물은 (5일 후) 비교적 높은 BET 비표면적(196.8 m² g⁻¹) 및 미세기공 부피(0.101 cm³ g⁻¹)를 나타냈다.
- [0214] 전술된 바와 같이 합성을 반복하되, 사용되는 NaOH 수용액의 양을 변화시켰다. 요약하면, 하기 양을 사용하였다: 2 g, 3 g, 4 g, 5 g, 6 g. NaOH의 양이 SiC 지지체 상의 제올라이트 물질의 성장에 영향을 미친 것으로 밝혀졌다. 결과를 도 3(a) 내지 도 3(f)에 도시한다. 도 3(a)는, 2 g NaOH 수용액이 사용되는 경우, SiC 지지체 상에 성장된, CHA 골격 유형을 갖는 생성된 제올라이트 물질이 비교적 낮은 결정화도를 나타냄을 보여준다. NaOH의 양이 증가함에 따라, 불순물의 회절 피크가 더 약해졌으며, 최종적으로 5 g NaOH에서 사라졌다. NaOH의 양이 6 g으로 추가로 증가되었을 때, 높은 결정화도와 함께 순수한 CHA 상만이 관찰되었다. 이는, 도 3(b) 내지 도 3(f)에 도시된 바와 같이, SEM에 의해 검증되었다. 2 g NaOH 용액에서, 많은 구깃구깃한(mussy) 타원형 블록이 생성되었으며, 지지체 상에 소수의 작은 CHA 입방체가 분산되었다. 4 g NaOH의 양을 사용시, 점점 더 많은 입방체가 나타났으며, 불규칙한 형상을 갖는 불순물의 수가 점차 감소하였으며, 최종적으로 사라졌다(도 3(e) 및 도 3(f)). SiC 지지체 물질 상의 제올라이트 물질의 상기 입방체의 크기는 2 내지 7 μm로 달랐다.
- [0215] 전술된 바와 같이 합성을 반복하되, 결정화 시간을 변화시켰다. 요약하면, 하기 시간을 사용하였다: 1일, 2일, 3일, 4일, 5일. NaOH 수용액의 양은 5 g이었다. 결과를 도 4에 도시한다. 도 4(a)의 XRD 패턴은, 합성이 1일 동안만 수행되는 경우, 제올라이트 물질의 특징적인 회절을 거의 나타내지 않는다. 도 4(b)는, 몇몇 산발적 입방 결정이 SiC 지지체 물질의 표면 상에 존재하고, SiC 지지체 물질 표면의 일부가 첫날 이후에도 여전히 노출되었음을 보여준다. 열수 합성 시간이 연장되면, 결정화도가 더 강해진다(도 4에 도시된 바와 같이, SEM 이미지에서 더 크고 더 많은 각진 결정에 의해 반영됨). 또한, SiC 지지체 물질의 표면은 2일 후에 완전히 피복되었다. 2일 내지 5일 동안 제조된 샘플은 모두 순수 상 CHA 물질을 나타냈으며, 다른 불순물 상은 XRD 패턴에서 관찰되지 않았다. 도 4(c)에서는, 2일 후에 SiC 지지체 물질이 CHA 결정으로 피복되었고, SiC 지지체 물질의 표면이 완전히 피복되었음을 보여준다.
- [0216] **실시예 2: 탄화 규소 상에 지지된, Cu를 포함하고 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질의 제조**
- [0217] 탄화 규소 상에 지지된, Cu를 포함하고 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질을 이온 교환 공정을 통해 제조하였다. 이를 위해, 실시예 1에 따라 제조된(열수 합성에 사용된 NaOH의 양: 5 g; 결정화 시간: 3일), 탄화 규소 상에 지지되고 CHA 골격 유형을 갖는 제올라이트 물질을 포함하는 최종 조성물을, 0.5 mol/L의 Cu(NO₃)₂ 수용액에 0.8 g/30 ml의 고체-대-액체 비로 넣었다. 상기 오토클레이브를 밀봉하고, 회전식 오븐(0.7 rpm) 내에서 다양한 시간(5 내지 20 시간) 동안 80℃로 유지하고, 후속적으로 실온으로 냉각시켰다. 이어서, 상기 조성물을 탈이온수를 사용하여 3회 초음파 세척하고, 이어서 공기 중에서 100℃로 밤새도록 건조시키고, 최종적으로 550

℃에서 5시간 동안 하소시켰다. 생성된 조성물은 0.37 중량%의 Cu(80℃에서 5시간 동안 유지되었음), 1.71 중량%의 Cu(80℃에서 10시간 동안 유지되었음) 및 1.02 중량%의 Cu(80℃에서 20시간 동안 유지되었음)를 함유하였다. 생성된 촉매를 Cu(x)-SSZ-13@SiC로 명명하였으며, 이때 x는 Cu 적재량(질량%)을 나타낸다.

[0218] **실시예 3: NH₃-SCR 활성 결정**

[0219] 40 내지 60 메쉬의 크기를 갖는 촉매를, 6 mm의 내부 직경을 갖고 석영으로 제조된 고정층 관형 마이크로반응기에 넣었다. 하기 조건 하에 반응을 수행하였다: 공급물 스트림의 조성: 500 ppm NH₃, 500 ppm NO, 10 부피% 10% O₂, 5 부피% H₂O, 잔량의 N₂; 400 mL/분의 총 기체 유동 및 80000 h⁻¹의 기체 시공간 속도(GHSV). 유출물 스트림 중의 NO 농도를 에코치(ECOTCH) ML9841AS 분석기를 사용하여 분석하였다. 하기 식에 따라 NO 전환율을 계산하였다:

[0220]
$$\text{NO 전환율(\%)} = 100 \times [c_{\text{in}}(\text{NO}) - c_{\text{out}}(\text{NO})]/c_{\text{in}}(\text{NO})$$

[0221] 상기 식에서,

[0222] $c_{\text{in}}(\text{NO})$ = 공급물 스트림 중의 NO 농도,

[0223] $c_{\text{out}}(\text{NO})$ = 유출물 스트림 중의 NO 농도.

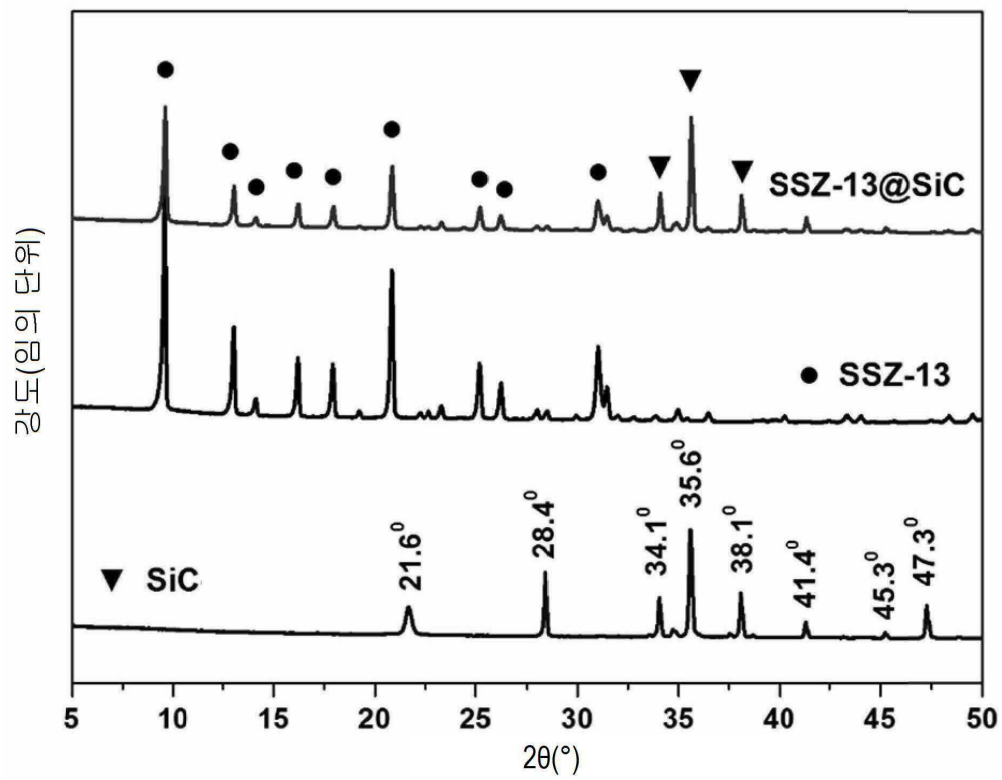
[0224] 도 6은, 참고 실시예 1.2에 따라 제조된, CHA 골격 유형을 갖는 구리-함유 제올라이트 물질, 및 실시예 2에 따라 제조된, 상이한 Cu 적재량을 갖는 구리-함유 Cu(x)-SSZ-13@SiC 촉매 조성물의 NH₃-SCR 성능을 나타낸다. 도 6에 도시된 바와 같이, 상기 조성물의 Cu 적재량에 따라 NO 전환이 증가하였다. 0.37 중량%의 Cu 적재량을 갖는 촉매(Cu(0.37)-SSZ-13@SiC로 표시됨)가 가장 낮은 활성을 나타냈다. 저온에서는, NO에서 N₂로의 전환이 거의 관찰되지 않았다. 가장 높은 NO 전환율이 350℃에서 단지 44 중량%이었다. 1.02 중량%의 Cu 적재량을 갖는 Cu-SSZ-13@SiC(Cu(1.02)-SSZ-13@SiC)의 성능이 더 좋았으며, NO 전환율은 240℃에서 90%에 도달하였고, 380℃까지 90% 초과였다. Cu(1.71)-SSZ-13@SiC는, 195℃ 정도로 낮은 온도에서 이미 90% 초과와 NO 전환율에 도달하였기 때문에 적용 온도를 확장시켰으며, 435℃까지 이 수준을 유지하였다. 도 6은, 250℃ 미만에서 Cu(4.04)-SSZ-13에 대한 NO 전환율이 Cu(1.71)-SSZ-13@SiC에 대한 NO 전환율과 실질적으로 동일함을 보여준다. 그러나, 온도가 상승함에 따라 이는 점진적으로 불활성화되었고, NO 전환율은 365℃에서 90% 미만으로 떨어졌다(Cu(1.71)-SSZ-13@SiC보다 더 낮음). 이는, 고온에서 Cu-SSZ-13의 활성 강화 및/또는 안정화에 있어서의 SiC의 영향을 분명히 보여주는 것이다. 활성이, (전환된 NO)/(Cu g)/분으로 표현되는 경우, Cu(1.71)-SSZ-13@SiC 촉매는 35.9 mol NO/(Cu g)/분을 제공하였으며, 이는, 550℃에서의 Cu(4.04)-SSZ-13의 7.3배이다.

[0225] **인용된 선행 기술**

[0226] - A. Shishkin, H. Kannisto, P. A. Carlsson, H. Harelind, M. Skoglundh; Catal. Sci. Technol. no. 4 (2014); pp. 3917-3926.

도면

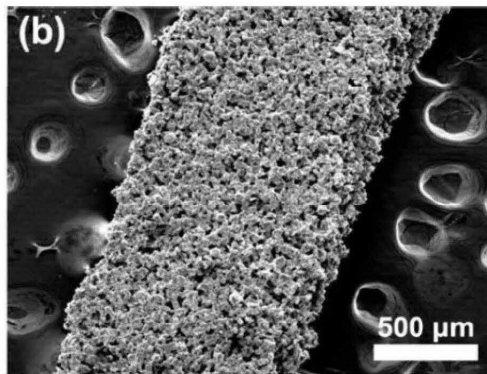
도면1



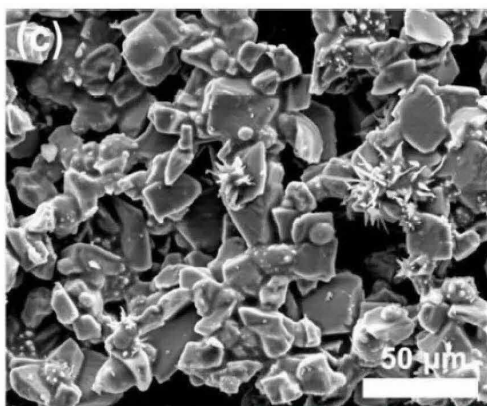
도면2a



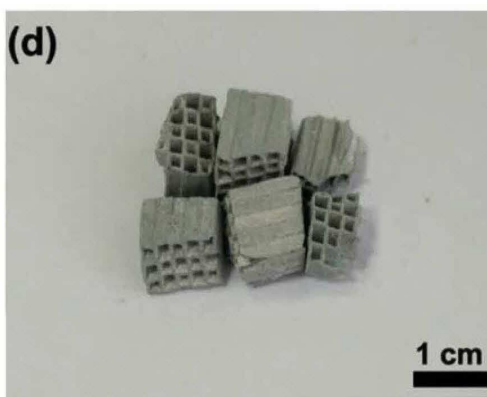
도면2b



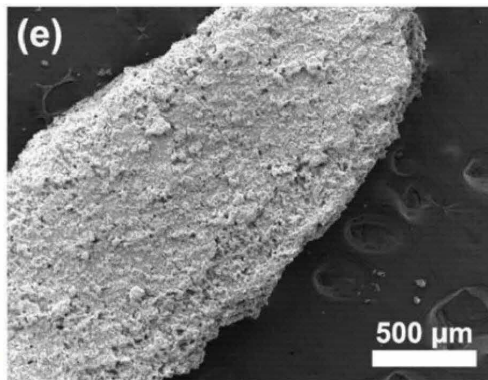
도면2c



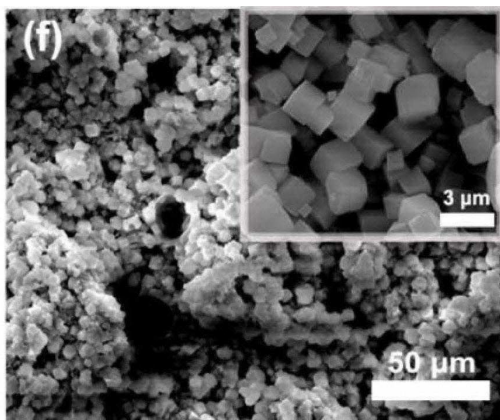
도면2d



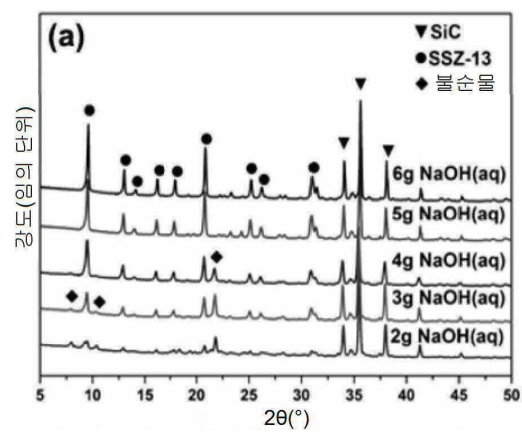
도면2e



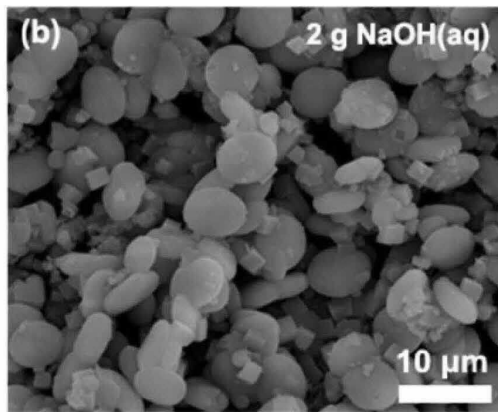
도면2f



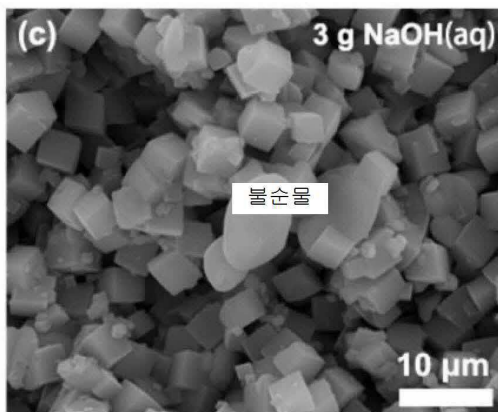
도면3a



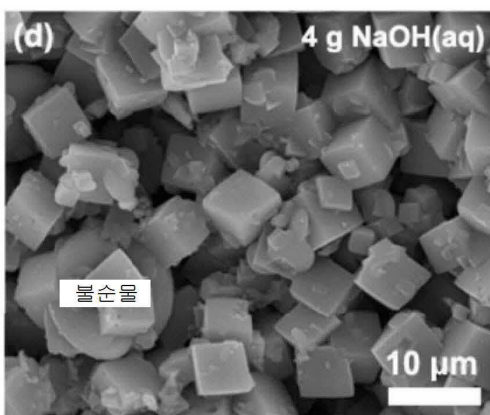
도면3b



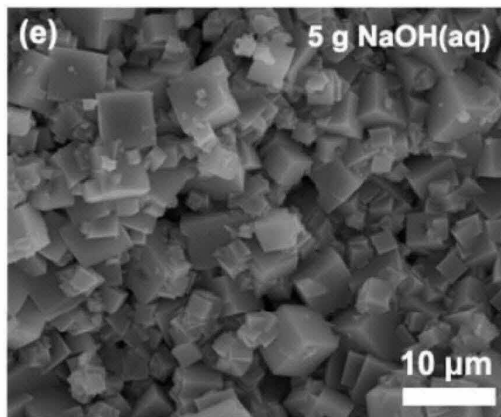
도면3c



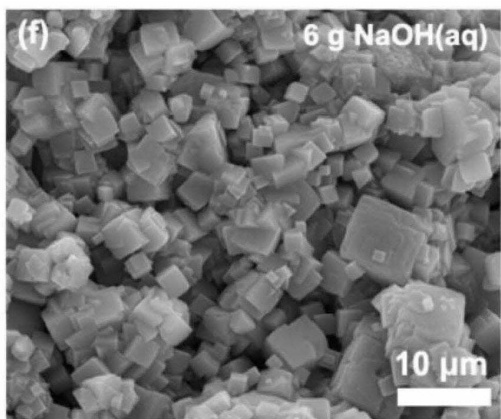
도면3d



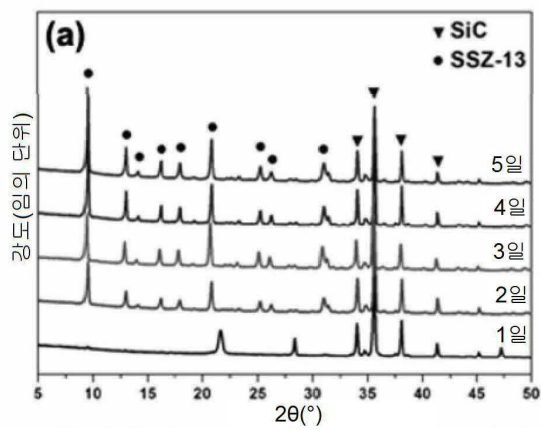
도면3e



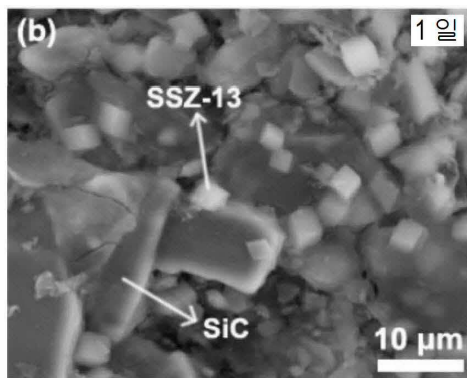
도면3f



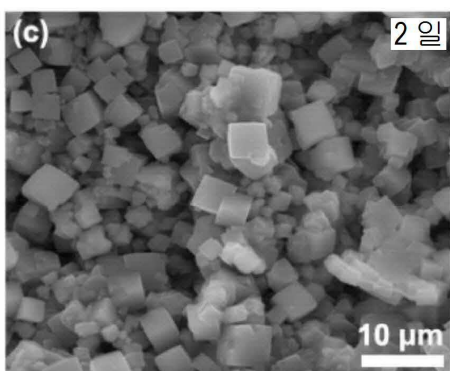
도면4a



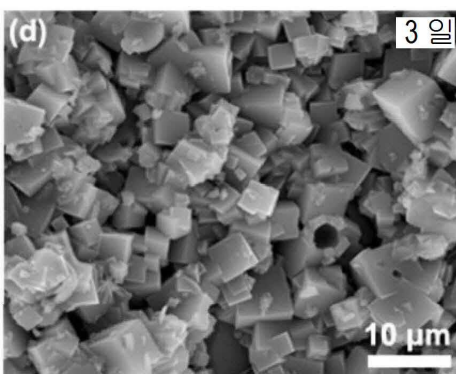
도면4b



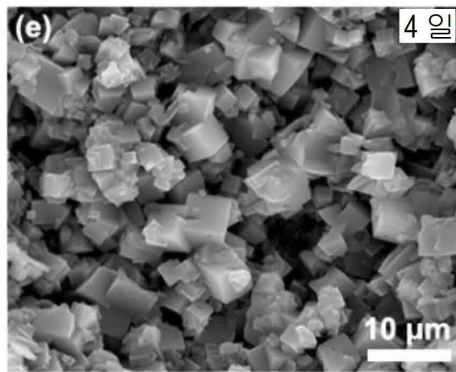
도면4c



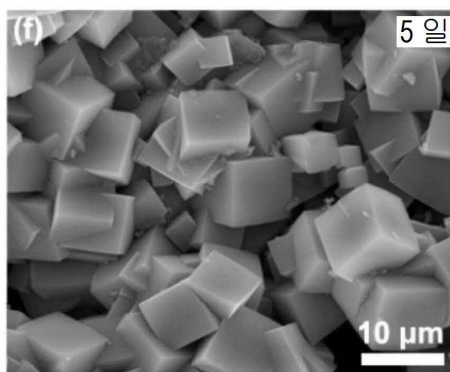
도면4d



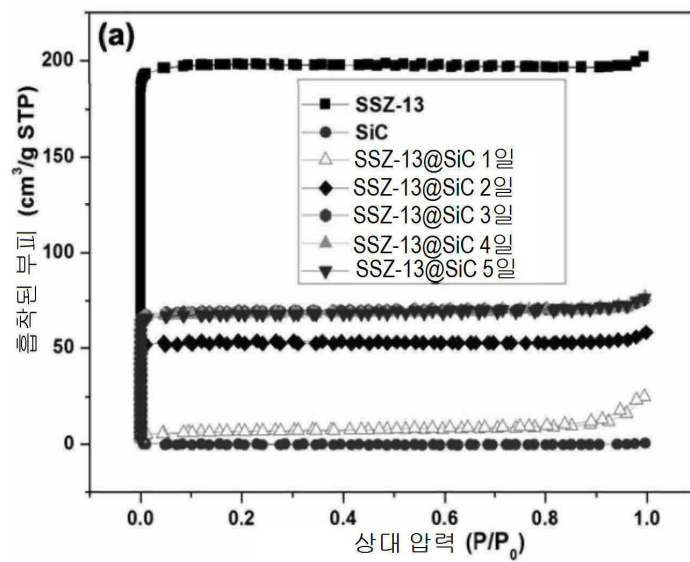
도면4e



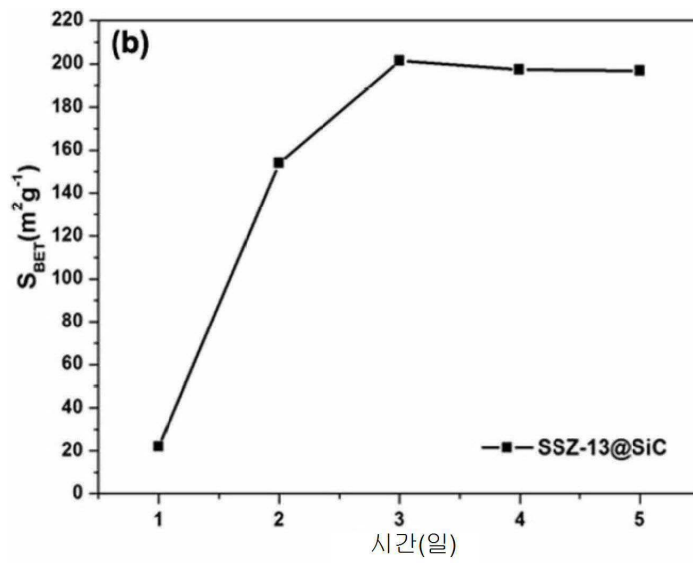
도면4f



도면5a



도면5b



도면6

