



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0047232
(43) 공개일자 2010년05월07일

(51) Int. Cl.

B01D 53/94 (2006.01) B01J 23/30 (2006.01)
B01J 23/63 (2006.01) F01N 3/20 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7001549

(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년06월25일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년01월22일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2008/050490

(87) 국제공개번호 WO 2009/001131

국제공개일자 2008년12월31일

(30) 우선권주장

0712228.6 2007년06월25일 영국(GB)

(71) 출원인

존슨 맷제이 퍼블릭 리미티드 컴파니
영국 런던 이 씨 1 엔 8이이 해튼 가든 40-42

(72) 발명자

콜리어, 질리안 옐라인

영국 알지4 7엔엘 베크셔 리딩 케이버샵 모어캠비
애비뉴 12

라로제, 실비 세실

영국 오엑스10 0큐비 옥스퍼드셔 브라이트웰 캠
소트웰 닉트쳇 그린 16

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김영, 양영준

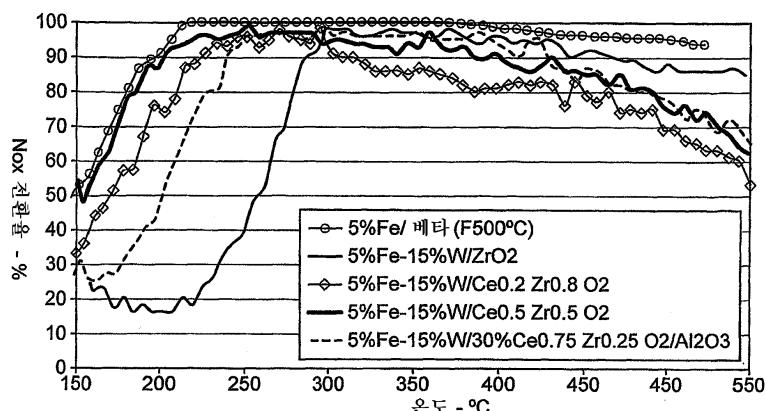
전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 비-제올라이트 비금속 SCR 촉매

(57) 요 약

가스 스트림 중 질소 산화물을 질소로 전환시키는 방법은 (a) 지지 물질로서 세륨 및 지르코늄으로 구성되는 혼합 산화물 또는 복합 산화물 또는 이들의 혼합물 상에 분산된 1종 이상의 전이 금속; 또는 (b) 비활성 산화물 지지 물질 상에 단일 산화물 또는 이들의 복합 산화물 또는 단일 산화물 및 복합 산화물의 혼합물로서의 산화세륨 및 산화지르코늄이 분산되고, 이들 상에 분산된 1종 이상의 전이 금속으로 구성되는 비-제올라이트 비금속 촉매의 존재 하에 질소 산화물을 질소성 환원제와 접촉시키는 것을 포함한다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

라자람, 라즈 라오

영국 에스엘3 7피에이치 버킹엄셔 슬라우 버클랜드
애비뉴 34

프리스트, 데이비드 윌리엄

영국 디에이치1 4엘에스 더럼 스프링필드 파크 힐
크레스트

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 지지 물질로서 세륨 및 지르코늄으로 구성되는 혼합 산화물 또는 복합 산화물 또는 이들의 혼합물 상에 분산된 1종 이상의 전이 금속; 또는
- (b) 비활성 산화물 지지 물질 상에 단일 산화물 또는 이들의 복합 산화물 또는 단일 산화물 및 복합 산화물의 혼합물로서의 산화세륨 및 산화지르코늄이 분산되고, 이들 상에 분산된 1종 이상의 전이 금속으로 구성되는 비-제올라이트 비금속 (base matal) 촉매의 존재 하에 질소 산화물을 질소성 환원제와 접촉시킴으로써 가스 스트림 중 질소 산화물을 질소로 전환시키는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 촉매 중 산화물로서의 세륨 및 지르코늄의 함유물이 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 이며, 여기서 X는 0.1 내지 0.9인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 2종 이상의 분산된 전이 금속으로 구성되는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 1종 이상의 전이 금속 또는 이들 각각이 VIB족 금속, IB족 금속, IVA족 금속, VB족 금속, VIIIB족 금속, VIII족 금속 및 임의의 이들의 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 1종 이상의 전이 금속이 Cr, Ce, Mn, Fe, Co, Ni, W 및 Cu로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 1종 이상의 전이 금속이 Fe, W, Ce 및 Cu로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 7

제4항에 있어서, VIB족 금속이 텅스텐인 방법.

청구항 8

제4항에 있어서, VIII족 금속이 철인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 비금속 촉매의 전이 금속 성분이 철 및 텅스텐으로 구성되는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매 중에 존재하는 1종 이상의 전이 금속의 총량이 촉매의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 50 wt %인 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 촉매 중에 존재하는 1종 이상의 전이 금속의 총량이 촉매의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 30 wt %인 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 촉매 중에 존재하는 1종 이상의 전이 금속의 총량이 촉매의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 20 wt %인 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, (b)의 비활성 산화물 지지체가 알루미나, 티타니아, 비-제올라이트 실리카-알루미나, 세리아, 지르코니아 및 임의의 이들의 2종 이상의 혼합물, 복합 산화물 및 혼합 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 질소 산화물을 100°C 이상의 온도에서 질소성 환원제를 사용하여 환원하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 온도가 약 150°C 내지 750°C인 방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 질소 산화물 환원이 산소의 존재 하에 수행되는 방법.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매 주입구에서의 NH₃가 1:1 NH₃/NO 및 4:3 NH₃/NO₂로 계산된 이론적 암모니아의 60% 내지 200%로 조절되도록 질소성 환원제의 첨가를 조절하는 방법.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매 주입 가스 중 일산화질소 대 이산화질소의 부피비가 4:1 내지 1:3인 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 가스 중 일산화질소 대 이산화질소의 몰비가 촉매의 상류에 위치한 산화 촉매를 사용하여 일산화질소를 이산화질소로 산화시킴으로써 조정되는 방법.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 질소성 환원체가 암모니아 자체, 히드라진, 또는 우레아 ((NH₂)₂CO), 암모늄 카르보네이트, 암모늄 카르바메이트, 암모늄 수소 카르보네이트 및 암모늄 포르메이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 암모니아 전구체로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 질소 산화물을 함유하는 가스가 연소 공정으로부터 유래되는 방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 연소 공정이 내연 기관 내에서의 연료의 연소인 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 내연 기관이 자동차 린번 내연 기관인 방법.

청구항 24

(a) 지지 물질로서 세륨 및 지르코늄으로 구성되는 혼합 산화물 또는 복합 산화물 또는 이들의 혼합물 상에 분산된 1종 이상의 전이 금속; 또는

(b) 비활성 산화물 지지 물질 상에 단일 산화물 또는 이들의 복합 산화물 또는 단일 산화물 및 복합 산화물의 혼합물로서의 산화세륨 및 산화지르코늄이 분산되고, 이들 상에 분산된 1종 이상의 전이 금속으로 구성되며, 여기서 1종 이상의 전이 금속 또는 이들 각각은 VIB족 금속, IB족 금속, IVA족 금속, VB족 금속, VIIB족 금속, VIII족 금속 및 임의의 이들의 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 따른 방법에 사용하기 위한 비균질 비-제올라이트 비금속 촉매.

청구항 25

제24항에 있어서, 세륨 및 지르코늄으로 구성되는 혼합 산화물 또는 복합 산화물 상에 분산된 텅스텐으로 구성되는 촉매.

청구항 26

제24항에 있어서, 세륨 및 지르코늄으로 구성되는 혼합 산화물 또는 복합 산화물 상에 분산된 철 및 텅스텐으로 구성되는 촉매.

청구항 27

제24항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, (b)의 비활성 산화물 지지체가 알루미나, 티타니아, 비-제올라이트 실리카-알루미나, 세리아, 지르코니아 및 임의의 이들의 2종 이상의 혼합물, 복합 산화물 및 혼합 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 촉매.

청구항 28

지르코니아 상에 분산된 철 및 텅스텐으로 구성되는 촉매와의 조합으로 제25항 내지 제28항 중 어느 한 항에 따른 촉매를 포함하는, 제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 따른 방법에 사용하기 위한 비균질 촉매 비-제올라이트 비금속 촉매.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 암모니아 (NH_3)와 같은 질소성 환원제를 사용하여 비-제올라이트, 비-바나듐 비금속 (base metal) 촉매로 가스 스트림 중에 존재하는 질소 산화물 (NO_x)을 질소로 선택적으로 촉매적으로 전환하는 방법에 관한 것이며, 특히 촉매가 공지된 비-제올라이트 비금속 촉매와 비교하여 상대적으로 낮은 온도에서 특히 활성인 것인 상기 방법에 관한 것이다.

배경기술

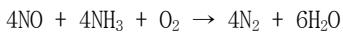
[0002]

몇몇 화학 반응은 환원제로서 NH_3 를 사용하는 선택적 촉매성 환원 (SCR) 시스템에서 일어나며, 이들 모두는 NO_x 를 질소 원소로 환원시키는 바람직한 반응을 나타낸다. 주요 반응 메커니즘은 하기 반응식 (1)로 표시된다.

[0003]

<반응식 1>

[0004]



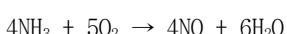
[0005]

산소와의 경쟁적이며 비-선택적인 반응은 부차적인 방출물을 생성시킬 수 있거나, 또는 비생산적으로 NH_3 를 소비 할 수 있다. 이와 같은 비-선택적인 한 가지 반응은 하기 반응식 (2)로 표시되는 NH_3 의 완전 산화이다.

[0006]

<반응식 2>

[0007]



[0008]

또한, NO_x 중에 존재하는 NO_2 의 NH_3 와의 반응은 하기 반응식 (3)에 따라 진행되는 것으로 생각된다.

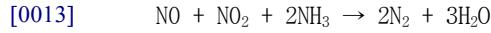
[0009]

<반응식 3>



[0011] 또한, NH_3 및 NO 및 NO_2 사이의 반응은 하기 반응식 (4)로 표시된다.

[0012] <반응식 4>



[0014] 상기 반응 (1), (3) 및 (4)의 반응 속도는 반응 온도 및 사용되는 촉매의 종류에 크게 좌우되나, 상기 반응 (4)의 반응 속도는 일반적으로 반응 (1) 및 (3)의 반응 속도의 2배 내지 10배이다.

[0015] 자동차 IC 기관, 특히 린번 (lean-burn) IC 기관으로부터 방출되는 NO_x 를 처리하기 위한 SCR 기술의 적용은 잘 알려져 있다. 이를 위한 전형적인 종래 기술의 SCR 촉매에는 TiO_2 상에 지지된 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ 가 포함된다 (WO 99/39809호 참조). 그러나, 바나듐 기재 촉매의 열적 내구성 및 성능은 몇몇 적용에서 허용가능하지 않을 수 있다.

[0016] 내연 기관 배기 가스로부터의 NO_x 를 처리하기 위해 연구되어온 SCR 촉매의 한 부류는 전이 금속 교환 제올라이트이다 (WO 99/39809호 및 US 4,961,917호 참조). 그러나 사용시에 ZSM-5 및 베타 제올라이트와 같은 특정 알루미노실리케이트 제올라이트는 많은 결점을 가진다. 이들, 특히 $\text{Cu}/\text{베타}$ 및 $\text{Cu}/\text{ZSM}-5$ 촉매는 고온 수열 노화 동안 탈알루미늄화될 수 있고, 베타 기재 및 ZSM-5-기재 촉매 모두는 또한 탄화수소에 의해 영향을 받는데, 이것은 비교적 저온에서 촉매 상에 흡착되고 촉매 시스템의 온도가 상승함에 따라 산화되어 상당한 발열을 생성시킴으로써, 촉매를 열적으로 손상시킬 수 있다. 이러한 문제는 저온 개시 동안 촉매 상에 상당량의 탄화수소가 흡착될 수 있는 자동차 디젤 적용분야에서 특히 심각하며, 또한, 베타 및 ZSM-5 제올라이트는 탄화수소에 의해 코크스화되어 촉매 성능이 감소되는 경향이 있다. 따라서, 본 발명자들은 SCR용 전이 금속 교환 제올라이트 및 바나듐 기재 촉매에 대한 대안을 발견하는 것을 연구 목적으로 한다.

[0017] 미국 특허 5,552,128호에는 VIB족 금속의 옥시이온 (oxyanion)으로 개질된 IVB족 금속 산화물을 포함하고 또한 IB족, IVA족, VB족, VIIB족 및 VIII족, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 함유하는 산성 고체 성분으로 본질적으로 구성된 촉매의 존재 하에 질소 산화물을 환원제와 접촉시킴으로써 질소 산화물을 질소로 전환하는 방법이 청구되어 있다. 촉매는 수화된 IVB족 금속의 함침, 공-침전 또는 수열 처리 후 VIB족 금속과 접촉시킴으로써 제조할 수 있다. 바람직한 촉매는 본질적으로 철 (VIII족), 텅스텐 (VIB족) 및 지르코늄 (IVB족)으로 구성된다. 지르코늄, 텅스텐 및 세륨으로 구성된 촉매 (촉매 B)가 예시되어 있지만, 특히 심사 진행 사항을 살펴보면, 일본 특허 출원 6-190276호를 근거한 심사관의 거절이유를 충족시키기 위하여, 세륨 및 보다 일반적으로 희토류 금속을 청구항으로부터 제외시켰고, 청구항에서 "포함하는"은 "본질적으로 구성되는"으로 제한되었다.

[0018] 일본 특허 출원 6-190276호에는 산화알루미늄 (Al_2O_3), 산화지르코늄 (ZrO_2), 산화이트륨 (Y_2O_3), 산화칼륨 (Ga_2O_3) 또는 산화주석 (SnO_2) 상에 지지된 염기성 금속 (예컨대, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 란타늄 또는 아연) 또는 이의 산화물 및 산성 금속 (예컨대, 텅스텐, 몰리브덴, 코발트, 철, 은 또는 규소) 또는 이의 산화물 모두를 포함하고 환원 기체로서 탄화수소와 함께 질소 산화물과 접촉시킴으로써 선택적 환원 방법에 의해 질소 산화물을 질소로 환원시키는, 비교적 저온 영역에서 탄화수소와 함께 NO_x 를 선택적으로 환원시키기 위한 촉매가 개시되어 있다. 예시적 예에는 산화텅스텐 또는 산화몰리브덴 및 산화마그네슘 모두로 지지되는 감마 산화알루미늄 및 산화텅스텐 및 산화마그네슘 모두로 지지되는 산화지르코늄이 포함된다.

[0019] EP 1736232호에는 실리카, 알루미나, 티타니아, 지르코니아 및 산화텅스텐으로부터 선택되는 2종 이상의 산화물로 구성된 복합 산화물 및 희토류 금속 또는 전이 금속 ($\text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cr}$ 및 V 은 제외됨)을 활성 구성물로서 함유하는 제1 촉매로 적재되는 제1 반응 유닛, 및 귀금속 및 실리카-알루미나 복합 산화물을 활성 구성물로서 함유하는 제2 촉매로 적재되는 제2 반응 유닛을 포함하는 촉매 시스템이 개시되어 있다. 제1 촉매의 예시적 예에는 복합 산화물 $\text{Ce}-\text{Ti}-\text{SO}_4-\text{Zr}$ (세륨 및 황을 티타니아-지르코니아 유형 캠플렉스 산화물에 첨가함으로써 수득함), $\text{Fe}-\text{Si}-\text{Al}$ (철을 실리카-알루미나 유형 캠플렉스 산화물에 첨가함으로써 수득함) 및 $\text{Ce}-\text{W}-\text{Zr}$ (세륨을 산화텅스텐-지르코니아 유형 캠플렉스 산화물에 첨가함으로써 수득함)이 포함된다.

[0020] 미국 특허 4,085,193호에는 성분 (A)로서 티탄과 성분 (B)로서 산화물 형태인 몰리브덴 (Mo), 텅스텐 (W), 철

(Fe), 바나듐 (V), 니켈 (Ni), 코발트 (Co), 구리 (Cu), 크롬 (Cr) 및 우라늄 (U)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속과의 친밀한 혼합물을 포함하는 질소 산화물을 환원시키기 위한 촉매 조성물, 및 승온에서 질소 산화물 및 분자 산소 및 환원 기체를 함유하는 가스 혼합물과 촉매 조성물을 접촉시키는 것을 포함하는 질소 산화물을 질소로 환원시키는 방법이 개시되어 있다. Ti-W 및 Ti-W-Fe가 예시되어 있고 Ti-W의 활성은 Zr-W의 활성과 바람직하게 비교되어 있다.

[0021] 미국 특허 4,916,107호에는 산화물 형태인 3종 이상의 금속, 즉 (A) 구성물 (A)로서의 티탄, (B1) 제1 구성물 (B)로서의 텅스텐, 및 (B2) 제2 구성물 (B)로서의 바나듐, 철, 니오븀 및/또는 몰리브덴 중 1종 이상의 금속의 친밀한 혼합물 (구성물 (A) 대 (B)의 금속의 원자 비는 1:0.001 내지 1, 바람직하게는 1:0.003 내지 0.3임)로부터의 질소 산화물의 암모니아와의 선택적 환원을 위한 촉매가 개시되어 있다.

[0022] JP 52-42464호에는 200 내지 500°C의 온도 범위에서 배기 가스 및 암모니아를 촉매와 접촉시키는 것을 포함하는 배기 가스 중 NO_x를 환원시키고 제거하는 방법이 기재되어 있으며, 상기 촉매는 제1 활성 구성성분으로서 산화티탄 50 내지 97% (원자 백분율), 제2 활성 구성성분으로서 산화세륨 2 내지 49% (원자 백분율) 및 제3 활성 구성성분으로서 산화몰리브덴, 산화텅스텐, 산화바나듐, 산화철 및 산화구리로부터 선택되는 1종 이상의 화합물 1 내지 30% (원자 백분율)을 함유한다. 예시적 예에는 Ti-Ce-Cu, Ti-Ce-Fe, Ti-Ce-W 및 Ti-Ce-Mo이 포함된다.

[0023] GB 1473883호에는 산화물 형태의 철 및 텅스텐을 1:0.001 내지 1의 Fe/W 원자 비로 포함하고 표면적이 5 m²/g 이상이고 300 내지 700°C에서의 소성에 의해 수득할 수 있는, 질소 산화물의 환원을 위한 촉매 조성물이 개시되어 있다. 촉매는 IB, IIA, IIIB, IV, VA, VIA, VIII족으로부터의 추가 원소의 산화물 또는 희토류, 예를 들어 Cu, Mg, Al, Si, Ti, Zr, Sn, V, Nb, Cr, Mo, Co, Ni 및 Ce의 산화물을 철을 기준으로 한 원자 비가 1:0.15를 초과하지 않도록 함유할 수 있다. 촉매는 예를 들어 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나, 규조토, 산성 백토, 활성 백토, 제올라이트, 티타니아 또는 지르코니아 상에 지지될 수 있으며 함침 또는 침전에 의해 제조될 수 있다.

[0024] 엔. 아포스톨레스쿠 (N. Apostolescu) 등의 문헌 [Applied Catalysis B: Environmental 62 (2006) 104-114]에는 Fe₂O₃/ZrO₂와 비교하여 개선된 SCR 성능을 나타내는, ZrO₂를 1.4 mol% Fe 및 7.0 mol% WO₃ SCR 촉매로 코팅함으로써 수득할 수 있는 디젤 배기 가스 중 NO_x를 처리하기 위한 SCR 촉매가 개시되어 있다. ZrO₂는 ZrO(NO₃)₂를 히드라진의 수용액에 첨가함으로써 수득한다. 본 발명자의 연구에서, 본 발명자들은 개선된 열안정성 및 SCR 활성을 위해 ZrO₂이 정방정계 상으로 존재하는 것이 중요하다는 것을 발견하였다. 본 발명자들은 엔. 아포스톨레스쿠 등의 촉매를 조사하였으며, 이들은 ZrO₂ 정방정계 상을 얻은 것으로 주장하고 있지만, 이들의 촉매는 본 발명자들이 제조한 ZrO₂ 함유 촉매만큼의 활성을 나타내지 않는다는 것을 발견하였다.

[0025] JP 2003-326167호에는 황산화 산화지르코늄으로 구성된 담체 상의 산화텅스텐 또는 산화몰리브덴을 포함하는 내연 기관으로부터의 배기 가스 중 NO_x를 처리하기에 적합한 SCR 촉매가 개시되어 있다.

[0026] SAE 2007-01-0238호에는 NH₃-SCR 촉매반응에 사용하기 위한 산성의 도핑된 지르코니아에 대한 연구가 개시되어 있다. 시험된 물질에는 Zr-Si, Zr-Si-W 및 Zr-Ti-Si-W가 포함된다.

발명의 내용

[0027] 본 발명자들은 비교적 저온에서 미국 특허 5,552,128호의 바람직한 촉매, 즉 Fe-W/ZrO₂보다 더 활성인 비-제올라이트, 비-바나듐 비금속 NH₃ SCR 촉매를 드디어 발견하였다. 특히, 본 발명자들은 Fe-W/CeZrO₂ 물질이 특히 저온에서 빠른 SCR 반응 (본원의 상기 반응식 (4))에 대해 Fe-W/ZrO₂ 촉매보다 상당히 더 우수한 성능을 나타내는 것을 발견하였다.

[0028] 제1 측면에 따라, 본 발명은

[0029] (a) 지지 물질로서 세륨 및 지르코늄으로 구성되는 혼합 산화물 또는 복합 산화물 또는 이들의 혼합물 상에 분산된 1종 이상의 전이 금속; 또는

[0030] (b) 비활성 산화물 지지 물질 상에 단일 산화물 또는 이들의 복합 산화물 또는 단일 산화물 및 복합 산화물의 혼합물로서의 산화세륨 및 산화지르코늄이 분산되고, 이들 상에 분산된 1종 이상의 전이 금속

- [0031] 으로 구성되는 비-제올라이트 비금속 촉매의 존재 하에 질소 산화물을 질소성 환원제와 접촉시킴으로써 가스 스트림 중 질소 산화물을 질소로 전환시키는 방법을 제공한다.
- [0032] 한 실시양태에서, 촉매 중 산화물로서의 세륨 및 지르코늄의 함유물은 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 이며, 여기서 X는 0.1 내지 0.9이다.
- [0033] 혼합 산화물은 고체 용액 중의 혼합 산화물일 수 있다. 본원에 정의된 "복합 산화물"은 2종 이상의 원소로 구성된 실제 혼합 산화물이 아닌, 2종 이상의 원소의 산화물을 포함하는 주로 비정질인 산화물 물질을 의미한다.
- [0034] 또다른 실시양태에서, 비금속 촉매는 2종 이상의 전이 금속으로 구성된다.
- [0035] 실시양태에서, 1종 이상의 전이 금속 또는 이들 각각은 VIB족 금속, IB족 금속, IVA족 금속, VIIIB족 금속, VIII족 금속, 희토류 금속 및 임의의 이들의 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 전이 금속 성분 또는 이들 각각은 산화물, 수산화물 또는 유리 금속 (즉, 0가의 원자가)의 형태로 존재할 수 있다. VIII족 금속은 Ni, Co 및 Fe 중 임의의 1종 이상일 수 있고, 본 발명에 사용하기 위한 IVA족 금속의 예시적 예는 Sn 및 Pb이고, VB족 금속에는 Sb 및 Bi가 포함되고, Mn, Tc 및 Re 중 1종 이상이 VIIIB족 금속으로서 사용될 수 있고, 희토류 금속에는 Ce가 포함되고, IB족 금속에는 Cu가 포함될 수 있고, Cr, Mo 및 W 중 1종 이상이 VIB족 금속으로 사용될 수 있다. 본 발명자들은 비금속보다 고비용일 뿐만 아니라, 상기 반응식 (2)와 같은 비-선택적 반응을 원치않게 촉진하기 때문에 VIII족 귀금속의 사용을 피하는 것을 선호한다.
- [0036] 1종 이상의 전이 금속을 Cr, Ce, Mn, Fe, Co, Ni, W 및 Cu로 이루어진 군으로부터 또는 보다 구체적으로 Fe, W, Ce 및 Cu로 이루어진 군으로부터 선택할 수 있다.
- [0037] 하나의 특정 실시양태에서, VIB족 금속은 텉스텐이다.
- [0038] 또다른 특정 실시양태에서, VIII족 금속은 철이다.
- [0039] 특정 실시양태에서, 1종 이상의 전이 금속은 텉스텐으로 구성된다. 추가의 특정 실시양태에서, 비금속 촉매의 전이 금속 성분은 철 및 텉스텐으로 구성된다. 그러나, 세리아 기재 촉매에 대해 주목할 점은 이들이 황에 의해 비활성화될 수 있다는 점이다. 본 발명자의 연구를 통해, 본 발명자들은 텉스텐이 세리아가 황산화되려는 경향을 감소시킬 수 있다는 것을 발견하였다. 또한, 텉스텐을 포함하는 전이 금속의 2원 조합물 (예컨대 텉스텐 및 철)은 조합물 중의 비-텅스텐 전이 금속 (이 경우에 Fe)의 황에 대한 저항성을 개선시킨다. 특정 실시양태에서, 본 발명에 따른 촉매는 텉스텐, 세륨 및 지르코늄의 염을 단지 공-침전시키는 것에 의해 수득되지 않는다. 추가의 실시양태에서, 본 발명에 따른 촉매는 세륨 및 지르코늄 염을 공-침전시키고, 이어서 얻어진 생성물에 단지 텉스텐 염을 함침시키고 600°C 미만의 온도에서 소성시키는 것에 의해 수득되지 않는다. 추가의 실시양태에서, 본 발명에 따른 촉매는 단지 세륨, 지르코늄 및 텉스텐으로만 구성되지 않는다. 즉, 세륨, 지르코늄, 철 및 텉스텐을 포함하는 촉매가 배제되지 않는다.
- [0040] 촉매 중에 존재하는 1종 이상의 전이 금속의 총량은 촉매의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 50 wt %, 예를 들어 0.1 내지 30 wt % 또는 0.5 내지 20 wt %일 수 있다.
- [0041] 실시양태에서, (b)의 비활성 산화물 지지체는 알루미나, 티타니아, 비-제올라이트 실리카-알루미나, 세리아, 지르코니아 및 임의의 이들의 2종 이상의 혼합물, 복합 산화물 및 혼합 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0042] 본 발명에 따른 방법에 사용하기 위한 촉매는 수성 전이 금속 염으로의 지지 물질의 함침, 초기 습윤 (incipient wetness) 또는 공-침전을 비롯한 당업자에게 공지된 방법에 의해 수득가능하다. 어떤 제조 경로를 선택하든지 간에, 본 발명의 중요한 측면에서, 본 발명자들은 본 발명에서 사용하기 위한 촉매를 활성화시키기 위해서는 기존 환경에서, 예를 들어 대기 중에서 적절한 기간 동안 승온으로, 예를 들어 600°C 초과, 예컨대 650°C 이상 또는 700°C 이상으로 가열해야 한다는 것을 발견하였다. 본 발명자들은 또한 이 가열 활성화 단계가 지르코니아 상에 분산된 철 및 텉스텐으로 구성된 촉매에 요구된다는 것을 발견하였다.
- [0043] 본 발명에 따른 방법에서, 질소 산화물은 100°C 이상, 예컨대 약 150°C 내지 170°C의 온도에서 질소성 환원제를 사용하여 환원시킬 수 있다.
- [0044] 특정 실시양태에서, 질소 산화물 환원은 산소의 존재 하에 수행된다.
- [0045] 본 발명에 따른 방법에서, 촉매 주입구에서의 NH_3 가 1:1 NH_3/NO 및 4:3 NH_3/NO_2 로 계산된 이론적 암모니아의 60% 내지 200%로 조절되도록 질소성 환원제의 첨가를 조절할 수 있다.

- [0046] 실시양태에서, 촉매 주입 가스 중 일산화질소 대 이산화질소의 부피비는 4:1 내지 1:3이다. 이에 대해, 가스 중 일산화질소 대 이산화질소의 비는 촉매의 상류에 위치한 산화 촉매를 사용하여 일산화질소를 이산화질소로 산화시킴으로써 조정할 수 있다.
- [0047] 질소성 환원제는 암모니아 자체, 히드라진, 또는 우레아 $((\text{NH}_2)_2\text{CO})$, 암모늄 카르보네이트, 암모늄 카르바메이트, 암모늄 수소 카르보네이트 및 암모늄 포르메이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 암모니아 전구체를 비롯한 임의의 적합한 공급원으로부터 유도될 수 있다.
- [0048] 질소 산화물을 함유하는 가스는 임의의 공급원으로부터 유래될 수 있으나, 특히 연소 공정으로부터 유래될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 연소 공정은 내연 기관, 예컨대 자동차 린번 내연 기관 내에서의 연료의 연소이다. 특히, 자동차 린번 내연 기관은 디젤 기관일 수 있다.
- [0049] 제2 측면에 따라, 본 발명은
- [0050] (a) 지지 물질로서 세륨 및 지르코늄으로 구성되는 혼합 산화물 또는 복합 산화물 또는 이들의 혼합물 상에 분산된 1종 이상의 전이 금속; 또는
- [0051] (b) 비활성 산화물 지지 물질 상에 단일 산화물 또는 이들의 복합 산화물 또는 단일 산화물 및 복합 산화물의 혼합물로서의 산화세륨 및 산화지르코늄이 분산되고, 이들 상에 분산된 1종 이상의 전이 금속
- [0052] 으로 구성되며, 여기서 1종 이상의 전이 금속 또는 이들 각각은 VIB족 금속, IB족 금속, IVA족 금속, VB족 금속, VIIIB족 금속, VIII족 금속 및 임의의 이들의 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인
- [0053] 본 발명에 따른 방법에 사용하기 위한 비균질 비-제올라이트 비금속 촉매를 제공한다.
- [0054] 특정 실시양태에서, 촉매는 세륨 및 지르코늄으로 구성되는 혼합 산화물 또는 복합 산화물 상에 분산된 철 및 텅스텐으로 구성된다.
- [0055] 제3 측면에 따라, 본 발명은 지르코니아 상에 분산된 철 및 텅스텐으로 구성되는 촉매와의 조합으로 본 발명의 제2 측면에 따른 촉매를 포함하는, 본 발명에 따른 방법에 사용하기 위한 비균질 촉매 비-제올라이트 비금속 촉매를 제공한다. 본원에서 "~와의 조합"은 물리적 혼합물; 다른 성분으로 구성되는 제2 영역의 상류에 있는 $\text{Fe}-\text{W}/\text{ZrO}_2$ 와 같은 하나의 성분으로 구성되는 제1 영역 코팅을 포함하는 기판 모노리스 (monolith); 및 예를 들어 $\text{Fe}-\text{W}/\text{CeZrO}_2$ 가 $\text{Fe}-\text{W}/\text{ZrO}_2$ 상부 층 아래의 층에 위치하는 층상 시스템을 포함한다.
- [0056] 본 발명을 보다 완전히 이해할 수 있도록, 첨부된 도면을 참조로서 단지 예시적 목적으로 하기 실시예를 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0057] 도 1은 $\text{Fe}-\text{W}/\text{ZrO}_2$ 촉매 및 새로운 Fe/베타 촉매와 비교한 본 발명에 따른 $\text{Fe}-\text{W}/\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ 촉매에 대한 NO_x 전환 프로파일을 나타내는 그래프이고,
- 도 2는 $\text{Fe}-\text{W}/\text{ZrO}_2$, 새로운 Fe/베타 촉매 및 두 촉매의 50:50 물리적 혼합물의 NO_x 전환 성능을 비교한 그래프이고,
- 도 3은 새로운 $\text{Fe}-\text{W}/\text{CeZrO}_2$ 와 새로운 W/CeZrO_2 촉매 (모두 본 발명에 따른)의 NO_x 전환 성능을 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0058] 실시예 1 - 촉매 및 비교 촉매 샘플의 제조 방법

- [0059] Fe/베타 제올라이트 촉매

- [0060] 상업적으로 입수가능한 베타 제올라이트 상의 5 wt % Fe 촉매 (5%Fe/베타 - 비교 실시예)를 다음과 같이 제조하였다. 5 wt % Fe을 적재하기 위해 요구되는 양의 질산철 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)을 탈이온화된 H_2O 에 용해시켰다. 용액의 총 부피는 지지 샘플의 기공 부피와 동일하였다 (초기 습윤법). 용액을 베타 제올라이트 물질에 첨가하고 얻어진 혼합물을 105°C에서 밤새 건조시키고 500°C에서 1시간 동안 공기 중에서 소성시켰다.

[0061] Fe-W 촉매

ZrO₂ 상의 5wt%Fe-15wt%W 촉매 (5%Fe-15%W/ZrO₂ - 비교 실시예); Ce_xZr_{1-x}O₂ (x = 0.2) 상의 5wt%Fe-15wt%W 혼합 산화물 촉매 (5%Fe-15%W/Ce0.2Zr0.8O₂ - 본 발명에 따름); Ce_xZr_{1-x}O₂ (x = 0.5) 상의 5wt%Fe-15wt%W 혼합 산화물 촉매 (5%Fe-15%W/Ce0.5Zr0.5O₂ - 본 발명에 따름); 및 30 wt% Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ - Al₂O₃ (감마 알루미나 상에 지지된 세륨 및 지르코늄 단일 또는 복합 산화물 - 30%Ce0.75Zr0.25O₂/Al₂O₃ - 본 발명에 따름)을 다음과 같이 제조하였다. 목적하는 5 wt% Fe 및 15 wt% W을 적재하기 위해 요구되는 양의 질산철 (Fe(NO₃)₃ · 9H₂O) 및 암모늄 메타텅스테이트를 탈이온화된 H₂O에 용해시켰다. 용액의 총 부피는 지지 샘플의 기공 부피와 동일하였다 (초기 습윤법). 용액을 지지 물질에 첨가하고 얻어진 혼합물을 105°C에서 밤새 건조시키고 이어서 700°C에서 3시간 동안 소성시켰다. Ce_xZr_{1-x}O₂ (x = 0.5) 상의 15wt%W 혼합 산화물 촉매 (15%W/Ce0.5Zr0.5O₂ - 본 발명에 따름)를, 함침 매질 중에 철이 포함되지 않았다는 것을 제외하고는, 유사한 방법으로 제조하였다.

[0063] 지지체: ZrO₂ 상의 5wt%Fe-15wt%W 촉매를 위해, 상업적으로 입수 가능한 Zr(OH)₄를 사용하였고; Ce_xZr_{1-x}O₂ (x = 0.2) 상의 5wt%Fe-15wt%W 혼합 산화물 촉매를 위해, 상업적으로 입수 가능한 Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ 물질을 사용하였고; Ce_xZr_{1-x}O₂ (x = 0.5) 상의 5wt%Fe-15wt%W 혼합 산화물 촉매를 위해, 상업적으로 입수 가능한 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 물질을 사용하였고; 입자성 감마 알루미나와 적합한 양/농도의 세륨 수화물 및 수성 지르코늄 니트레이트를 조합하여 원하는 적재를 달성한 후 밀링하여 30 wt% Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂-Al₂O₃를 제조하였다. 이어서 얻어진 물질을 105°C에서 밤새 건조시키고 소성시켰다.

[0064] 실시예 2 - 예시적인 조합 촉매 시스템

[0065] 실시예 1에 따라 각각 제조된 Fe/베타 제올라이트 및 5wt%Fe-15wt%W/ZrO₂의 1:1 혼합물을 동일 비율의 두 물질을 함께 블렌딩함으로써 제조하였다.

[0066] 실시예 3 - NH₃ SCR 활성 시험 조건

[0067] 최초 샘플을 펠렛화하고, 펠렛을 분쇄하고 이어서 얻어진 분말을 255 내지 350 μm의 체에 통과시켜 실시예 1 및 2에 따라 제조된 촉매의 분말 샘플을 수득하였다. 분말 샘플을 합성 촉매 활성 시험 (SCAT) 반응기에 적재한 후 45,000/시의 공간 속도 (가스 유속 2L/분)에서 질소성 환원제를 포함하는 합성 디젤 배기 가스 혼합물 (100 ppm NO, 100 ppm NO₂, 200 ppm NH₃, 12% O₂, 4.5% H₂O, 4.5% CO₂, 200 ppm CO, 100 ppm C₃H₆, 20 ppm SO₂, 나머지 N₂)을 (주입구에서) 사용하여 시험하였다. 샘플을 5°C/분의 속도로 150°C에서 550°C로 램프식 (ramp-wise)으로 가열하고 배기 가스의 조성을 검출하고 이로부터 NO_x 환원을 촉진하는 샘플의 활성도를 추론하였다. 결과를 첨부된 도에 나타내었다.

[0068] 도 1로부터, Ce_xZr_{1-x}O₂ 혼합 산화물 상에 분산된 Fe 및 W을 함유하고 700°C에서 활성화되는 촉매가 NO-NO₂ 등을 혼합물 중의 빠른 SCR 반응 (상기 반응 (4))에 대해 특히 저온에서 Fe-W/ZrO₂ 촉매보다 상당히 더 우수한 성능을 나타내는 것을 볼 수 있다.

[0069] 또한, 촉매의 조성에 따라 저온 활성에서의 개선이 좌우되고, Fe-W/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂로 구성된 샘플은 반응 (4)에 대하여 새로운 Fe/베타 촉매와 비교하여 유사한 저온 활성 (200°C 미만에서)을 갖음을 볼 수 있다.

[0070] 도 2는 Fe-W/ZrO₂ 및 Fe/베타 제올라이트 촉매를 조합하면 NO-NO₂ 공급 혼합물 중에서 전체적인 NH₃ SCR 활성 영역이 상당하게 개선됨을 보여준다. 조합된 촉매는 Fe/베타 제올라이트 촉매의 활성으로 인한 우수한 저온 활성, 및 Fe-W/ZrO₂ 촉매로 인한 우수한 고온 활성을 나타냈다. 즉, 두 촉매 모두의 이점이 혼합물에 포함되었다. 특히 고온 활성은 혼합 촉매 시스템에서 완전히 유지되었다. 이는 이들 조건이 헤비 둔티 디젤 조건과 관계되기 때문에 중요한 것으로 여겨진다. 도 1에 나타난 결과로부터, 본 발명에 사용하기 위한 Fe-W/Ce_{0.2}-ZrO₂ 촉매의 저온 기능과 Fe-W/ZrO₂를 조합하는 것이 유사한 이점을 나타낼 것임을 예상할 수 있다.

[0071] 또한, 본 발명자들은 물리적 혼합물 이외에, 고온에서 우수한 선택성을 달성하기 위해 유입식 (flowthrough) 기관 모노리스의 주입구의 한 영역에 Fe-W/ZrO₂ 제형물을 배치하고, Fe-W/CeZrO₂ 제형물을 촉매 층의 한 영

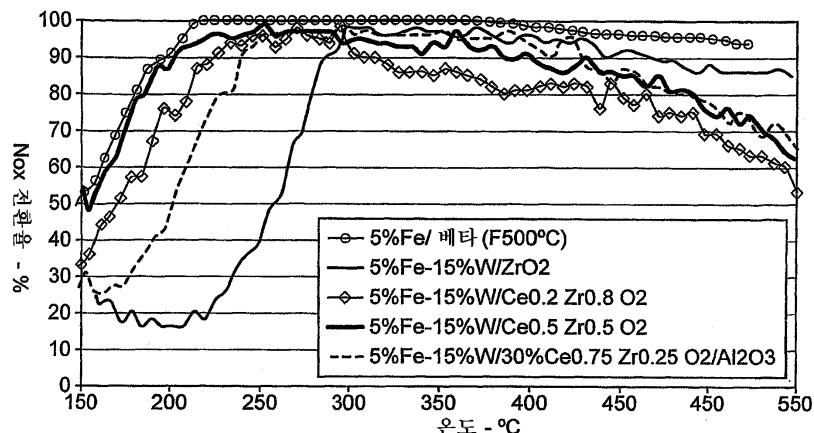
역에 배치함으로써 두 성분의 유리한 배치를 달성할 수 있다고 믿는다. Fe-W/CeZrO₂가 Fe-W/ZrO₂ 상부 층 아래의 층에 위치하는 층상 시스템이 유사한 이점을 제공할 것으로 또한 예상한다.

[0072] 도 3은 새로운 15%W/Ce0.5Zr0.5O₂ 및 새로운 5%Fe-15%W/Ce0.5Zr0.5O₂ (둘다 본 발명에 따름)의 활성을 비교한 것이며, 이로부터 W/CeZrO₂ 물질이 Fe-W/CeZrO₂ 물질보다 낮은 저온 성능을 나타내지만 고온에서는 Fe-W/CeZrO₂와 유사한 성능을 나타낸다는 것을 알 수 있다. VIII족 금속의 존재가 촉매의 성능에 필수적이지 않을 수 있다고 추정된다. 그러나, 결과에서 Fe의 존재가 황을 함유하는 대기 중에서의 회박 수열 노화 (lean hydrothermal ageing) 후에 활성을 유지시킬 수 있다는 것은 알 수 없다. 이에 따라, Fe는 상대적으로 높은 연료 황 업계에서 유리할 수 있다.

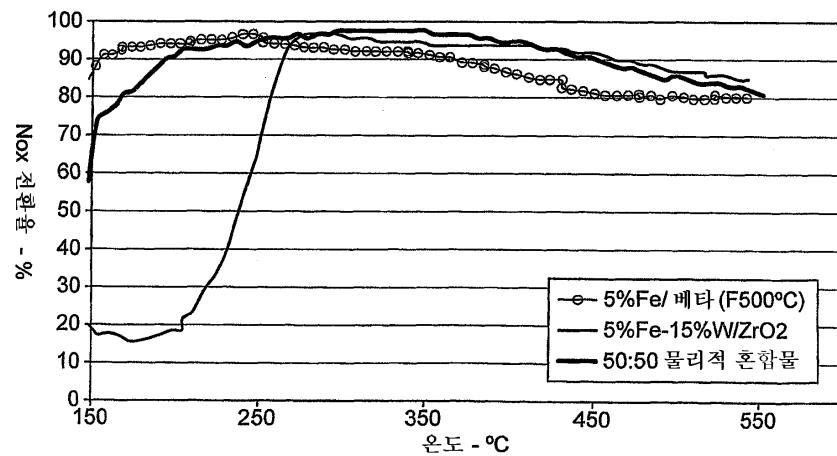
[0073] 임의의 불명화함을 회피하기 위해, 본원에서 인용되는 모든 참조 문헌의 전체 내용은 본원에 참조로서 포함된다.

도면

도면1



도면2



도면3

