



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0083941
(43) 공개일자 2012년07월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 29/80 (2006.01) *B01D 53/56* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7017210(분할)
(22) 출원일자(국제) 2010년11월30일
 심사청구일자 積음
(62) 원출원 특허 10-2012-7016607
 원출원일자(국제) 2010년11월30일
(85) 번역문제출일자 2012년07월02일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2010/003186
(87) 국제공개번호 WO 2011/064666
 국제공개일자 2011년06월03일
(30) 우선권주장
 0920927.1 2009년11월30일 영국(GB)

(71) 출원인
존슨 맷제이 퍼블릭 리미티드 컴파니
영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링던 스트리트 25
5티에이치 플로어
(72) 발명자
챈들러 가이 리차드
영국 캠브리지 씨비23 1에이치비 리틀 에버스텐
할튼 로드 48
그린 알렉산더 니콜라스 마이클
영국 허트포드셔 에스쥐7 5에이엘 발독 이크널드
웨이 42
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
송봉식, 정삼영

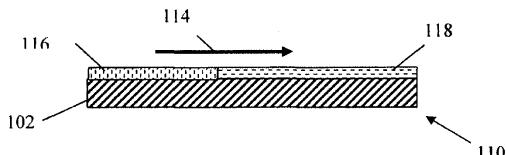
전체 청구항 수 : 총 30 항

(54) 발명의 명칭 일시적 NOx 배출물을 처리하기 위한 촉매

(57) 요약

중간 공극, 큰 공극 또는 메조-공극 결정 구조를 갖고, 선택적으로 제 1 금속을 함유하는 제 1 문자 시브와 작은 공극 결정 구조를 갖고, 선택적으로 제 2 금속을 함유하는 제 2 문자 시브의 적어도 하나의 조합, 및 상기 촉매 성분이 위에 또는 내부에 통합된 모노리스 기판을 가진 이종성 촉매 물품으로서, 제 1 및 제 2 문자 시브의 조합은 혼합물, 복수의 총들 및/또는 복수의 구역들이다.

대 표 도



(72) 발명자

멜빌 조안 엘리자베스

영국 스태포드셔 에스터10 4에스더블유 위딩톤 리
틀 헤드랜즈 팜

필립스 폴 리차드

영국 허트포드셔 에스쥐8 5와이알 로이스톤 배싱본
포춘 웨이 4

레이드 슈튜어트 데이빗

영국 캠버른 씨비23 5제이에이 그레이트 캠버른 메
이필드 웨이 19

특허청구의 범위

청구항 1

선택적 촉매 환원(SCR)에서 사용하기 위한 촉매로서, MFI 구조 타입의 하나 이상의 제올라이트, 및 CHA 구조 타입의 하나 이상의 제올라이트를 포함하고, MFI 구조 타입의 하나 이상의 제올라이트의 적어도 일부는 철(Fe)을 함유하며, CHA 구조 타입의 하나 이상의 제올라이트의 적어도 일부는 구리(Cu)를 포함하는 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서, CHA 구조 타입의 하나 이상의 제올라이트에 대해 MFI 구조 타입의 하나 이상의 제올라이트의 중량비는 0.1 내지 1의 범위인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 제올라이트 중 하나 이상은 자신의 제올라이트 골격에 Al과 Si를 모두 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 4

제 3 항에 있어서, CHA 구조 타입의 하나 이상의 제올라이트에서 실리카 대 알루미나의 몰비(SAR)는 8 내지 150의 범위인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 5

제 1 항에 있어서, MFI 구조 타입의 하나 이상의 제올라이트에서 Fe의 양은 상기 하나 이상의 제올라이트의 중량을 기준으로 0.01 내지 20중량%의 범위인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 6

제 1 항에 있어서, MFI 구조 타입의 하나 이상의 제올라이트에서 Fe의 양은 상기 하나 이상의 제올라이트의 중량을 기준으로 0.1 내지 10중량%의 범위인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 7

제 1 항에 있어서, CHA 구조 타입의 하나 이상의 제올라이트에서 Cu의 양은 상기 하나 이상의 제올라이트의 중량을 기준으로 0.01 내지 20중량%의 범위인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 8

제 1 항에 있어서, CHA 구조 타입의 하나 이상의 제올라이트에서 Cu의 양은 상기 하나 이상의 제올라이트의 중량을 기준으로 0.1 내지 10중량%의 범위인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 9

제 1 항의 촉매가 위에 제공된 허니콤 기판을 포함하는 촉매 물품.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 기판은 플로-스루 기판 및 월 플로 기판으로 구성되는 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 11

제 9 항에 있어서, 촉매는 기판 위에 제공된 워시코드 층을 포함하고, 제올라이트는 1개의 층에 함유된 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 12

제 1 항에 따른 촉매, 내연 엔진 및 내연 엔진과 유체 연통된 배기 가스 도관을 포함하는 배기 가스 처리 시스

템으로서, 상기 촉매가 배기 가스 도관에 존재하고, 내연 엔진이 린번 엔진 또는 디젤 엔진 중 하나인 배기 가스 처리 시스템.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 제 1 항에 따른 촉매의 상류에 위치된 산화 촉매 및 디젤 미립자 필터 중 적어도 하나를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 배기 가스 처리 시스템.

청구항 14

NOx를 포함하는 가스 스트림의 처리 방법으로서, 제 1 항에 따른 촉매 위로 가스 스트림을 지나가게 하는 것을 포함하며, 가스 스트림은 디젤 배기 가스 스트림인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 가스 스트림이 암모니아 및 요소 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 NOx를 포함하는 가스 스트림의 처리 방법.

청구항 16

제 14 항에 있어서, CHA 구조 탑입의 하나 이상의 제올라이트에 대해 MFI 구조 탑입의 하나 이상의 제올라이트의 중량비가 0.1 내지 1의 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제 3 항에 있어서, CHA 구조 탑입의 하나 이상의 제올라이트에서 실리카 대 알루미나의 몰비(SAR)는 25 내지 50의 범위인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 18

제 1 항에 있어서, MFI 구조 탑입의 하나 이상의 제올라이트에서 Fe의 양은 상기 하나 이상의 제올라이트의 중량을 기준으로 0.5 내지 5.0중량%의 범위인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 19

제 1 항에 있어서, CHA 구조 탑입의 하나 이상의 제올라이트에서 Cu의 양은 상기 하나 이상의 제올라이트의 중량을 기준으로 2.0 내지 4.0중량%의 범위인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 20

AEL, AFI, AFO, AFR, ATO, 철 동형 BEA, BEA, GME, HEU, MFI, MWW, OFF, 및 메조-공극 결정 구조로 구성되는 군으로부터 선택된, 제 1 금속을 함유하는 제 1 골격 구조를 가진 제 1 문자 시브; 및

ACO, AEI, AEN, AFN, AFT, AFX, ANA, APC, APD, ATT, CDO, CHA, DDR, DFT, EAB, EDI, EPI, ERI, GIS, GOO, IHW, ITE, ITW, LEV, KFI, MER, MON, NSI, OWE, PAU, PHI, RHO, RTH, SAT, SAV, SIV, THO, TSC, UEI, UFI, VNI, YUG 및 ZON으로 구성되는 군으로부터 선택된, 제 2 금속을 함유하는 제 2 골격 구조를 가진 제 2 문자 시브를 포함하며,

상기 제 1 및 제 2 금속은 Cr, Mn, Fe, Co, Ce, Ni, Cu, Zn, Ga, Mo, Ru, Rh, Pd, Pt, Ag, In, Sn, Re, 및 Ir로 구성되는 군으로부터 선택된 촉매 조합.

청구항 21

제 20 항에 있어서, 상기 제 1 문자 시브는 상기 제 1 금속을 약 0.01 내지 약 20중량% 함유하고, 상기 제 2 문자 시브는 상기 제 2 금속을 약 0.01 내지 약 20중량% 함유하는 것을 특징으로 하는 촉매 조합.

청구항 22

제 20 항에 있어서, 상기 제 2 금속은 구리이고, 상기 제 2 문자 시브는 CHA 골격 구조를 가지며, 약 0.5 내지 약 5중량% 구리를 함유하고, 상기 제 1 금속은 철이고, 상기 제 1 문자 시브는 실리카 대 제2산화철 비가 약 50 내지 약 200인 철 동형 BEA 골격 구조 또는 0.5 내지 5.0중량% 철을 함유하는 예비-시효된 BEA 골격 구조를 갖

는 것을 특징으로 하는 촉매 조합.

청구항 23

제 22 항에 있어서, 상기 제 2 분자 시브는 약 8 내지 약 150의 실리카 대 알루미나 비를 갖는 것을 특징으로 하는 촉매 조합.

청구항 24

제 22 항에 있어서, 상기 제 2 분자 시브는 약 2.0 내지 약 4.0중량% 구리를 함유하는 것을 특징으로 하는 촉매 조합.

청구항 25

제 22 항에 있어서, 상기 제 2 분자 시브는 SSZ-13인 것을 특징으로 하는 촉매 조합.

청구항 26

제 25 항에 있어서, 상기 촉매 조합은 약 0.1 내지 약 1.0의 상기 제 1 분자 시브 대 상기 제 2 분자 시브의 중량비를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 조합.

청구항 27

제 26 항에 있어서, 상기 제 1 분자 시브는 철 동형 BEA 골격 구조를 가지고, 상기 중량비는 약 0.2 내지 약 0.6인 것을 특징으로 하는 촉매 조합.

청구항 28

제 20 항에 따른 촉매 조합; 및

상기 촉매 조합이 위에 또는 내부에 통합된 모노리스 기관을 포함하며,

상기 촉매 조합은 혼합물, 복수의 층들, 및 복수의 구역들로 구성되는 군으로부터 선택된 형태이고, 상기 제 2 분자 시브가 상기 제 1 및 제 2 분자 시브의 합계 중량을 기준으로 상기 조합의 대부분을 차지하는 이종성 촉매 물품.

청구항 29

디젤 배기 가스 스트림을 처리하는 방법으로서, 약 150°C 내지 약 750°C의 온도에서 질소성 환원제의 존재하에 제 28 항에 따른 이종성 촉매 물품 위에서 또는 그것을 통과해서 공급 배기 가스 스트림을 접촉시켜서 처리된 배기 가스 스트림을 생성하는 것을 포함하며, 상기 공급 배기 가스 스트림은 제 1 NOx 농도를 가지고, 상기 처리된 배기 가스 스트림은 제 2 NOx 농도를 가지며, 상기 제 2 NOx 농도는 상기 제 1 NOx 농도보다 낮은 방법.

청구항 30

제 29 항에 있어서, 상기 제 1 분자 시브는 실리카 대 제2산화철 비가 약 50 내지 약 200인 철 동형 BEA 골격 구조 또는 0.5 내지 5.0중량% 철을 함유하는 예비-시효된 BEA 골격 구조를 가지고;

상기 제 2 분자 시브는 실리카 대 알루미나 비가 약 8 내지 약 150인 CHA 골격 구조를 가지고, 약 0.5 내지 약 5중량% 구리를 함유하고;

상기 조합은 상기 제 1 분자 시브 및 상기 제 2 분자 시브를 약 0.25 내지 약 0.50의 중량비로 포함하고;

상기 온도는 약 175°C 내지 약 400°C이고;

상기 공급 배기 가스 스트림은 약 10,000/hr 내지 약 200,000/hr의 기체 시간 공간 속도로 상기 이종성 촉매 물품과 접촉하는 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 질소성 환원제의 존재하에 차량용 린번 내연 엔진과 같은 이동 발생원으로부터 배출된 배기 가스에 존재하는 질소 산화물(NO_x)을 전환하기 위한 선택적으로 금속-촉진 분자 시브 성분을 포함하는 선택적 촉매 환원 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

본원에서 사용된 용어 "선택적 촉매 환원"(SCR)은 질소성 환원제를 사용하여 질소 산화물을 이질소(N_2)로 환원시키는 촉매 과정을 정의한다. SCR은 화력발전소와 같은 산업상의 고정 발생원으로부터의 NO_x 배출물을 처리하는 것으로부터 알려졌다. 더 최근에는 승용차, 트럭 및 버스와 같은 이동 발생원으로부터의 NO_x 배출물을 처리하기 위한 SCR 기술이 개발되었다. 이동 발생원으로부터의 NO_x 를 처리하는데 있어서 어려움은 배기 가스에 존재하는 NO_x 의 양이 일시적이라는 점인데, 즉 NO_x 의 양이 구동 상태에 따라서, 예를 들어 가속, 감속 및 다양한 속도로 운전하고 있는 중에 변한다는 것이다. 이동 발생원의 배기 가스에서 NO_x 성분의 일시적 성질은 질소성 환원제의 낭비나 대기 배출 없이 충분한 NO_x 를 환원시킬 수 있도록 질소성 환원제를 정확히 계량하는 것을 포함해서 많은 기술적 도전을 제시한다.

[0003]

실제로 SCR 촉매는 질소성 환원제를 흡착(또는 저장)할 수 있으며, 이로써 이용가능한 환원제가 적절히 공급될 수 있도록 완충지대를 제공한다. 기술자들은 이 현상을 이용해서 배기 가스에 주입되는 질소성 환원제를 적절히 검정하고 있다.

[0004]

즉, 요약하면, 이동 발생원을 위한 SCR 촉매는 다음 세 가지 기능을 광범하게 수행한다: (i) 질소성 환원제로서, 예를 들어 암모니아(NH_3)를 사용한 NO_x 의 전환; (ii) 가스 공급분에 과잉의 NH_3 가 존재할 때 NH_3 의 저장; 및 (iii) 가스 공급분에 NH_3 가 충분히 존재하지 않는 조건에서 저장된 NH_3 를 활용하여 필요한 전환의 달성을.

[0005]

실제 용도에서, 공급 가스 조건이 빠르게 변하는 자동차와 같은 이동 NO_x 발생원으로부터의 NO_x 배출물을 처리하는 것과 마찬가지로, 바람직한 SCR 촉매는 주어진 온도에서 충분한 NH_3 저장 용량(어떤 과잉의 NH_3 가 촉매를 지나 "빠져나가지" 않도록 해서 공급분에 NH_3 가 존재하지 않는 경우에도 전환이 계속될 수 있도록 보장하기 위해서), 및 NH_3 충전 수준(충전 수준은 포화된 NH_3 저장 용량에 대해 정의된다)의 분율과 무관하게 높은 활성을 가진다. NH_3 충전 수준은 주어진 세트의 조건에서의 최대 충전 수준에 대해 완전 촉매(예를 들어, 리터 단위) 상에 존재하는 NH_3 의 양(예를 들어, 그램 단위)으로서 표시될 수 있다. NH_3 흡착은 랑뮈르 흡착법과 같은 본 분야에 알려진 방법에 따라서 결정될 수 있다. 모든 SCR 촉매의 충전 수준이 SCR 촉매의 최대 NO_x 전환 활성에 직접 비례하지는 않는다는 것이 이해될 텐데, 즉 NO_x 전환 활성은 100% 암모니아 충전 수준에서 최대로 증가한다는 명제를 따르지 않는다. 실제로 특정 SCR 촉매는 <100%, 예를 들어 <90%, <80%, <50% 또는 <30%의 충전 수준에서 최대 NO_x 전환율을 나타낼 수 있다.

[0006]

SCR 촉매의 활성을 전체 촉매 모노리스가 노출되었던 NH_3 의 양에 의존할 수 있다. 분자-시브에 기초한 SCR 촉매는 암모니아를 저장할 수 있으며, 저장 용량은 특히 가스 스트림과 촉매의 온도, 공급 가스 조성, 공간 속도, 특히 $\text{NO}:\text{NO}_2$ 비 등에 의존한다. 촉매가 NH_3 에 노출되기 시작한 시점에서 촉매 활성은 촉매가 NH_3 에 비교적 많이 노출되었을 때나, 또는 포화 상태로 노출되었을 때의 활성보다 실질적으로 낮을 수 있다. 실제 차량 용도에서, 이것은 우수한 활성을 확보하기 위해서 적절한 NH_3 로딩으로 촉매가 미리 로딩될 필요가 있음을 의미한다. 그러나, 이 요건은 중요한 일부 문제를 제시한다. 특히, 일부 작동 조건에서는 필요한 NH_3 로딩을 달성하는 것이 불가능하며, 이 예비-로딩 방법은 어떤 엔진 작동 조건이 예비-로딩에 뒤따라 오는지 안다는 것이 불가능하므로 제한적이다. 예를 들어, 촉매가 NH_3 로 미리 로딩되었지만, 이어진 엔진 부하가 공전 상태라면, NH_3 가 대기로 빠져나갈 수 있다. 따라서, 실제 용도에서, 예비 저장된 NH_3 의 양은, 낮은 부하 상태 대신에 NH_3 를 예비-로딩하는 것이 필요한 높은 부하 상태에서 엔진이 작동중일 때 NH_3 의 제한적 슬립을 보장하기 위해서 최적 양보다 적어야 한다.

[0007]

자동차와 같은 이동 용도에서 사용되는 SCR 촉매는 저온에서 작동해야 하며, 또한 탄화수소에 내성이어야 한다.

저온 작동은 일반적으로 공급 가스에 NO_2 가 아주 약간 존재한다는 것을 의미하며, 이것은 구리에 기초한 SCR 촉매의 사용에 유리하다. 그러나, 철에 기초한 SCR 촉매가 전형적으로 대략 50:50의 $\text{NO}:\text{NO}_2$ 가스 공급분을 처리하는데 매우 우수하며, 또한 배기 시스템이 촉매화된 슈트 필터(CSF)를 함유하고, 이 시스템이 강제로 고온 상태를 조작함으로써 CSF가 주기적으로 재생되도록(즉, 수집된 미립자 물질이 연소된다) 배치된 경우 경험할 수 있는 고온 조건에서도 우수하다.

[0008] WO 2008/132452는 질소 산화물을 적어도 하나의 전이 금속을 함유하는 분자 시브 촉매의 존재하에 질소성 환원제와 접촉시킴으로써, 차량용 린번 내연 엔진의 배기 가스와 같은 가스 중의 질소 산화물을 질소로 전환하는 방법을 개시하며, 이때 분자 시브는 8개의 사면체 원자들의 최대 고리 크기를 함유하는 작은 공극 제올라이트이고, 적어도 하나의 금속은 Cr, Mn, Fe, Co, Ce, Ni, Cu, Zn, Ga, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Re, Ir 및 Pt로 구성되는 군으로부터 선택된다. 적합한 작은 공극 분자 시브는 (국제 제올라이트 학회 구조 협의회에 의해 인정된 3문자 코드를 이용해서) SSZ-13 및 SAPO-34를 포함하는 CHA; LEV, 예를 들어 Nu-3; DDR, 예를 들어 Sigma-1; 및 ZSM-34를 포함하는 ERI를 포함한다. 대략 우리는 WO 2008/132452의 방법에서 사용되는 SCR 촉매가 비교적 높은 충전 수준에서 최대 NO_x 전환을 나타낸다는 것을 발견했다.

[0009] WO'452는 차량과 같은 이동 발생원에 의해 배출된 배기 가스 중의 NO_x 를 전환하는데 ZSM-5와 베타 제올라이트를 사용하는 것의 특정 단점을 설명하는데, 이러한 단점은 이들이 고온 열수 시효 동안의 탈알루미늄화에 민감하며, 그 결과 특히 Cu/Beta 및 Cu/ZSM-5 촉매에서 산성이 상실된다는 것을 포함한다. 또한, 베타 제올라이트계 촉매와 ZSM-5에 기초한 촉매는 모두 비교적 저온에서 촉매 상에 흡착되는 탄화수소에 의해 영향을 받는데("코크스화"라고 알려져 있다), 탄화수소들은 촉매 시스템의 온도가 상승하여 상당한 발열을 생성함에 따라 계속해서 산화될 수 있고, 이것은 촉매를 열적으로 손상시킬 수 있다. 이 문제는 특히 상당량의 탄화수소가 냉-시동 동안 촉매에 흡착될 수 있는 차량용 디젤 용도에서 격심하다. 또한, 코크스화는 활성 촉매 부위를 차단할 수 있으므로 촉매 활성을 감소시킬 수 있다.

[0010] WO'452에 따르면, 전이 금속을 함유하는 작은 공극 분자 시브에 기초한 SCR 촉매는 동일한 전이 금속을 함유하는 중간 공극, 큰 공극 또는 메조-공극 분자 시브 촉매에 비해서 상당히 개선된 NO_x 환원 활성을 나타내며, 전이 금속을 함유하는 작은 공극 분자 시브 촉매는 특히 저온에서 활성이다. 또한, 이들은 N_2 에 대한 높은 선택성(예를 들어, 적은 N_2O 형성) 및 우수한 열수 안정성을 나타낸다. 또한, 적어도 하나의 전이 금속을 함유하는 작은 공극 분자 시브는 공극이 큰 분자 시브에 비해서 탄화수소 억제에 더 내성이다.

[0011] 질소성 환원제(NH_3 전구체인 요소)에 의해 NO_x 를 환원하는 WO 2008/132452에 개시된 특정 SCR 촉매를 시험하는 동안, 상기 촉매의 일시적 반응이 차량의 일시적 배기 가스에 존재하는 NO_x 를 처리하는데 있어서 최적을 밀돈다는 것이 발견되었다. 즉, 시간에 따라 변하는 배기 가스 조성물 중의 NO_x 를 처리할 수 있는 SCR 촉매의 능력이 바람직한 것보다 아래였다.

[0012] SAE 2008-01-1185는 플로-스루(flow-through) 기판 모노리스 상에서 나란히 놓이도록 코팅된 구역들에 분리되어 배열된 철 제올라이트와 구리 제올라이트 촉매를 포함하며, 철 제올라이트 구역이 구리 제올라이트 구역의 상류에 배치된 선택적 촉매 환원 촉매를 개시한다. 사용된 제올라이트에 관한 상세 내용은 주어지지 않는다. 조합된 철 제올라이트/구리 제올라이트 촉매의 일시적 반응의 결과(도 17에 도시된다)가 구리 제올라이트만을 사용한 것과 비우호적으로 비교되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 이제, 우리는 매우 놀랍게도 전이 금속/분자 시브, 예를 들어 제올라이트 촉매의 조합이 NO_x 전환에 더 활성이며, 비교적 빠른 일시적 반응을 나타낸다는 것을 발견했다. 또한, 우리는 철 분자 시브 촉매의 조합이 우수한 활성을 제공할 수 있을 뿐 아니라, 탄화수소에 내성이라는 것을 발견했다.

과제의 해결 수단

[0014] 한 양태에 따라서, 본 발명은

[0015] (a) 중간 공극, 큰 공극, 또는 메조-공극 결정 구조를 갖고, 선택적으로 약 0.01 내지 약 20 중량%의 제 1 금속을 함유하는 제 1 분자 시브와 작은 공극 결정 구조를 갖고, 선택적으로 약 0.01 내지 약 20 중량%의 제 2 금속

을 함유하는 제 2 분자 시브의 조합을 포함하는 촉매 성분으로서, 상기 제 1 금속과 제 2 금속이 분자 시브의 결정 골격과 관련하여 교환되거나 또는 자유롭고, Cr, Mn, Fe, Co, Ce, Ni, Cu, Zn, Ga, Mo, Ru, Rh, Pd, Pt, Ag, In, Sn, Re, 및 Ir로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택되는 촉매 성분; 및

[0016] (b) 상기 촉매 성분이 위에 또는 내부에 통합된 모노리스 기판으로서, 제 1 분자 시브와 제 2 분자 시브의 상기 조합이 혼합물, 복수의 층, 및 복수의 구역으로 구성되는 군으로부터 선택되는 모노리스 기판

[0017] 을 포함하는 이종성 촉매 제품을 제공한다.

[0018] 본 발명에서 유용한 촉매 조합들의 종류는 둘 이상의 촉매의 혼합물, 각 층이 단일 촉매로 구성된 복수의 층, 및 각 구역이 단일 촉매로 구성된 복수의 구역을 포함한다. 조합은 조합과는 무관하게 작용하는 조합의 구성 부분들 중 어느 것에 의해서는 얻을 수 없는 특성을 특징으로 한다. 도 4a-4d로 돌아가면, 본 발명에 따른 상이한 조합들의 특정 구체예가 도시된다. 도 4a는 기판(102) 위에 코팅된 2개 분자 시브(104)의 혼합물을 포함하는 혼합물(100)을 도시한다. 본원에 사용된 대로 용어 "혼합물"은 분자 시브와 관련하여 둘 이상의 분자 시브의 부피가 부피 전체적으로 서로에 대해 대략 동일한 비율을 가진다는 의미이다. 또한, 제 1 분자 시브(116)로 구성된 제 1 구역과 제 2 분자 시브(118)를 포함하는 제 2 구역을 포함하는 복수의 구역(110)의 구체예가 도시되며, 여기서 제 1 구역과 제 2 구역은 기판(102) 위에 코팅되고, 서로 인접해 있으며, 상기 모노리스 기판과도 인접해 있다. 배기 가스 흐름의 방향(114)이 또한 도시된다. 도 4c에는 제 1 층(116)과 제 2 층(118)을 포함하는 복수의 층(120)의 구체예가 도시되며, 여기서 제 2 층이 상기 제 1 층 및 기판과 모두 인접해 있으며, 제 1 층과 기판 사이에 있다. 도 4d는 두 조합(130)을 도시하는데, 여기서 제 1 조합은 2개 구역(분자 시브(116)와 혼합물(104))이고, 제 2 조합은 혼합물(104)이다. 둘 이상의 조합을 이용한 구체예의 경우, 각 조합의 분자 시브는 독립적으로 선택된다. 도면에는 도시되지 않았지만, 다른 다수의 조합들도 역시 본 발명의 범위 내이다. 예를 들어, 도 4d와 유사한 배열이지만, 혼합물 대신에 제 2 조합이 복수의 층일 수 있다. 다른 다수의 조합은 하나 이상의 층으로서 혼합물을 사용하는 것, 하나 이상의 구역으로서 층들을 사용하는 것 등을 포함한다. 다수의 조합이 사용되는 경우, 촉매 성분을 통한 배기 가스 흐름과 관련하여 조합의 순서는 특별히 제한되지 않는다. 그러나, 적어도 하나의 중간 공극, 큰 공극, 또는 메조-공극 분자 시브는 항상 어떤 작은 공극 분자 시브의 상류에 배치되는 것이 매우 바람직하다.

[0019] 조합은 제 2 분자 시브 성분에 비해서 제 1 분자 시브 성분이 대부분인 것이 바람직하다. 특정 구체예에서, 조합은 제 1 분자 시브 : 제 2 분자 시브 중량비가 약 0.1(즉, 1:10) 내지 약 1(즉, 1:1)이 되도록 제 1 분자 시브와 제 2 분자 시브를 포함한다. 특정 구체예에서, 제 1 분자 시브 대 제 2 분자 시브의 중량비는 약 0.25 내지 약 0.50이다. 특정 구체예에서, 제 1 분자 시브 대 제 2 분자 시브의 중량비는 약 0.3 내지 약 0.4이다.

[0020] 다른 양태에 따라서, 조성, 유속 및 온도가 각각 시간에 따라 변할 수 있는 공급 가스 중의 질소 산화물의 질소 성 환원제를 사용한 전환을 선택적으로 촉매하는 촉매가 제공되며, 촉매는 제 1 분자 시브 성분과 제 2 분자 시브 성분의 조합을 포함하고, 연방 검사 과정(FTP) 75 사이클로 시험한 직접 비교에서 촉매는 어느 한 분자 시브 성분을 단독으로 사용한 것에 비해서 NH_3 슬립이 동등하거나 더 적은 상태에서 NO_x 의 더 높은 누적 전환을 나타낸다.

[0021] 특히, 우리는 적어도 한 구체예에서, 제 1 분자 시브 성분과 제 2 분자 시브 성분 사이의 상승작용적 관계를 관찰했으며, 이것을 이용하여 분자 시브, 예를 들어 작은 공극 분자 시브를 포함하는 SCR 촉매의 NO_x 전환에 대한 일시적 반응을 개선하면서 SCR 촉매 성분으로서 작은 공극 분자 시브를 사용하는 것의 이점을 유지할 수 있다. "질소성 환원제에 의한 공급 가스 중의 질소 산화물의 환원을 선택적으로 촉매하는 촉매"는 본원에서 "선택적 촉매 환원"(또는 "SCR") 촉매라고 언급될 것이다. 의심을 피하기 위해서, 3개 이상의 분자 시브의 조합을 함유하는 SCR 촉매도 본 발명의 범위에 들어가는 것으로 의도한다.

[0022] 바람직한 구체예에서, 촉매는 어느 한 분자 시브 성분을 단독으로 사용한 것에 비해서 NH_3 슬립이 동등하거나 더 적은 상태에서 NO_x 의 더 높은 누적 전환을 나타내며, 이 경우 상기 촉매로 들어가는 공급 가스에서 누적 몰 $\text{NO}:\text{NO}_2$ 비는 1 이하이다. 다른 바람직한 특정 구체예에서, 공급 배기 가스 스트림 중의 $\text{NO}:\text{NO}_2$ 비는 약 0.8 내지 약 1.2이다. 다른 바람직한 특정 구체예에서, 공급 배기 가스 스트림 중의 $\text{NO}:\text{NO}_2$ 비는 약 0.3 미만이고, 다른 바람직한 구체예에서 이 비는 약 3을 초과한다.

[0023] 다른 바람직한 구체예에서, 촉매는 어느 한 분자 시브 성분을 단독으로 사용한 것에 비해서 NH_3 슬립이 동등하거나 더 적은 상태에서 NO_x 의 이질소로의 더 높은 누적 전환을 나타낸다.

- [0024] 본 발명은 촉매 활성을 상당히 개선하며, 이로써 최신 SCR 촉매와 비교하여 NH₃ 노출이 더 적은 상태에서 더 높은 활성이 얻어진다(촉매의 포화된 저장 용량에 비해 적은 노출). 제로 암모니아 노출에서부터 포화된 암모니아 노출까지 활성의 증가 속도가 "일시적 반응"이라고 언급된다.
- [0025] 한 구체예에서, 제 1 문자 시브 성분은 제 2 문자 시브 성분에 비해서 선택된 조건에서 더 낮은 NH₃ 충전 수준에서 최대 NO_x 전환을 달성한다. 예를 들어, 제 1 문자 시브 성분의 암모니아 충전 수준은 10-80%, 예를 들어 20-60% 또는 30-50%의 범위일 수 있다.
- [0026] 제 1 및 제 2 문자 시브는 제올라이트 및 비-제올라이트 문자 시브로부터 독립적으로 선택될 수 있다. 국제 제올라이트 학회에 따르면 "제올라이트"는 일반적으로 알루미노-실리케이트인 것으로 간주되고, "비-제올라이트 문자 시브"는 상응하는 제올라이트와 동일한 골격 타입(또는 결정 구조)이지만, 하나 이상의 비-알루미늄/비-규소 양이온, 예를 들어 인, 코발트와 인, 구리 또는 철이 결정 격자에 존재하는 문자 시브일 수 있다. 즉, 예를 들어 SSZ-13은 골격 타입 코드 CHA의 제올라이트이고, SAPO-34는 동일한 CHA 골격 타입 코드를 공유하는 실리코-알루미노포스페이스 비-제올라이트 문자 시브이다. 특히 바람직한 것은 철-함유 알루미노실리케이트 제올라이트(본원에 정의된 비-제올라이트 문자 시브), 예를 들어 Fe-함유 ZSM5, Beta, CHA 또는 FER이며, 이들은 예를 들어 WO2009/023202 및 EP2072128A1에 개시되는데, 열수에서 안정하고, 비교적 높은 SCR 활성을 가진다. 유익하게도 우리는 또한 특정 구체예에서, 이들 철-함유 알루미노실리케이트 제올라이트를 포함하는 촉매가 질산암모늄을 거의 또는 전혀 생산하지 않으며, 비교적 높은 선택성, 예를 들어 적은 N₂O를 나타낸다는 것을 발견했다. 이러한 재료에 있어서 전형적인 SiO₂/Al₂O₃ 몰비는 30 내지 100이고, SiO₂/Fe₂O₃의 몰비는 20 내지 300, 예를 들어 20 내지 100이다.
- [0027] 바람직한 구체예에서, 제 1 (제올라이트 또는 비-제올라이트) 문자 시브 성분은 8개의 사면체 원자들의 최대 고리 크기를 함유하는 작은 공극 문자 시브일 수 있으며, 이들은 선택적으로 표 1에 제시된 것들로부터 선택된다. 선택적으로, 제 2 (제올라이트 또는 비-제올라이트) 문자 시브 성분도 역시 8개의 사면체 원자들의 최대 고리 크기를 함유하는 작은 공극 문자 시브일 수 있으며, 표 1에 제시된 것들로부터 제 1 문자 시브 성분과 독립적으로 선택될 수 있다.

표 1

본 발명에서 사용되는 작은 공극 분자 시브의 상세 내용

골격 타입 (골격 타입 코드)	재료 타입* 및 예시적인 동형 골격 구조	차원성	공극 크기(Å)	추가 정보
ACO	*ACP-1	3D	3.5 x 2.8, 3.5 x 3.5	고리 크기 - 8, 4
AEI	*AlPO-18	3D	3.8 x 3.8	고리 크기 - 8, 6, 4
	[Co-Al-P-O]-AEI			
	SAPO-18			
	SIZ-8			
	SSZ-39			
AEN	*AlPO-EN3	2D	4.3 x 3.1, 2.7 x 5.0	고리 크기 - 8, 6, 4
	AlPO-53(A)			
	AlPO-53(B)			
	[Ga-P-O]-AEN			
	CFSAPO-1A			
	CoIST-2			
	IST-2			
	JDF-2			
	MCS-1			
	MnAPO-14			
	Mu-10			
	UiO-12-500			
	UiO-12-as			
AFN	*AlPO-14	3D	1.9 x 4.6, 2.1 x 4.9, 3.3 x 4.0	고리 크기 - 8, 6, 4
	(C ₃ N ₂ H ₁₂) ₂ -[Mn-Al- P-O]-AFN			
	GaPO-14			
AFT	*AlPO-52	3D	3.8 x 3.2, 3.8 x 3.6	고리 크기 - 8, 6, 4
AFX	*SAPO-56	3D	3.4 x 3.6	고리 크기 - 8, 6, 4
	MAPSO-56, M=Co, Mn, Zr			
	SSZ-16			

[0028]

골격 타입 (골격 타입 코드)	재료 타입* 및 예시적인 동형 골격 구조	차원성	공극 크기(Å)	추가 정보
ANA	*Analcime	3D	4.2 x 1.6	고리 크기 - 8, 6, 4
	AlPO ₄ -pollucite			
	AlPO-24			
	Ammonioleucite			
	[Al-Co-P-O]-ANA			
	[Al-Si-P-O]-ANA			
	[Cs-[Al-Ge-O]-ANA			
	[Cs-[Be-Si-O]-ANA			
	[Cs ₁₆ [Cu ₈ Si ₄₀ O ₉₆]- ANA			
	[Cs-Fe][Si-O]-ANA			
	[Cs-Na-(H ₂ O)][Ga-Si- O]-ANA			
	[Ga-Ge-O]-ANA			
	[K- [B-Si-O]-ANA			
	[K- [Be-B-P-O]-ANA			
	[Li- [Li-Zn-Si-O]- ANA			
	[Li-Na][Al-Si-O]- ANA			
	[Na- [Be-B-P-O]- ANA			
	[(NH ₄)- [Be-B-P-O]- ANA			
	[(NH ₄)- [Zn-Ga-P-O]- ANA			
	[Zn-As-O]-ANA			
	Ca-D			
	Hsianghualite			
	Leucite			
	Na-B			
	Pollucite			
	Wairakite			
APC	*AlPO-C	2D	3.7 x 3.4, 4.7 x 2.0	고리 크기 - 8, 6, 4
	AlPO-H3			
	CoAPO-H3			
APD	*AlPO-D	2D	6.0 x 2.3, 5.8 x 1.3	고리 크기 - 8, 6, 4
	APO-CJ3			
ATT	*AlPO-12-TAMU	2D	4.6 x 4.2, 3.8 x 3.8	고리 크기 - 8, 6, 4
	AlPO-33			
	RMA-3			

골격 타입 (골격 타입 코드)	재료 타입* 및 예시적인 동형 골격 구조	차원성	공극 크기(Å)	추가 정보
CDO	*CDS-1	2D	4.7 x 3.1, 4.2 x 2.5	고리 크기 - 8, 5
	MCM-65			
	UZM-25			
CHA	*Chabazite	3D	3.8 x 3.8	고리 크기 - 8, 6, 4
	AIPO-34			
	[Al-As-O]-CHA			
	[Al-Co-P-O]-CHA			
	[Co] [Be-P-O]-CHA			
	[Co ₃ (C ₆ N ₄ H ₂₄) ₃ (H ₂ O) ₉] [Be ₁₂ P ₁₈ O ₇₂]-CHA			
	[Co-Al-P-O]-CHA			
	[Li-Na] [Al-Si-O]-CHA			
	[Mg-Al-P-O]-CHA			
	[Si-O]-CHA			
	[Zn-Al-P-O]-CHA			
	[Zn-As-O]-CHA			
	CoAPO-44			
	CoAPO-47			
	DAF-5			
	GaPO-34			
	K-Chabazite			
	Linde D			
	Linde R			
	LZ-218			
	MeAPO-47			
	MeAPSO-47			
	(Ni(deta) ₂)-UT-6			
	Phi			
	SAPO-34			
	SAPO-47			
	SSZ-13			
	UiO-21			
	Willhendersonite			
	ZK-14			
	ZYT-6			
DDR	*Deca-dodecasil 3R	2D	4.4 x 3.6	고리 크기 - 8, 6, 5, 4
	[B-Si-O]-DDR			
	Sigma-1			
	ZSM-58			

[0030]

골격 타입 (골격 타입 코드)	재료 타입* 및 예시 적인 동형 골격 구조	차원성	공극 크기(Å)	추가 정보
DFT	*DAF-2	3D	4.1 x 4.1, 4.7 x 1.8	고리 크기 - 8, 6, 4
	ACP-3, [Co-Al-P-O]-DFT			
	[Fe-Zn-P-O]-DFT			
	[Zn-Co-P-O]-DFT			
	UCSB-3GaGe			
	UCSB-3ZnAs			
	UiO-20, [Mg-P-O]-DFT			
EAB	*TMA-E	2D	5.1 x 3.7	고리 크기 - 8, 6, 4
	Bellbergite			
EDI	*Edingtonite	3D	2.8 x 3.8, 3.1 x 2.0	고리 크기 - 8, 4
	$[(C_3H_{12}N_2)_{2.5}]$ [Zn ₅ P ₅ O ₂₀]-EDI			
	[Co-Al-P-O]-EDI			
	[Co-Ga-P-O]-EDI			
	[Li-[Al]-Si-O]-EDI			
	$[Rb_7~Na~(H_2O)_3]$ [Ga ₈ Si ₁₂ O ₄₀]-EDI			
	[Zn-As-O]-EDI			
	K-F			
	Linde F			
	Zeolite N			
EPI	*Epistilbite	2D	4.5 x 3.7, 3.6 x 3.6	고리 크기 - 8, 4
ERI	*Erionite	3D	3.6 x 5.1	고리 크기 - 8, 6, 4
	AlPO-17			
	Linde T			
	LZ-220			
	SAPO-17			
	ZSM-34			
GIS	*Gismondine	3D	4.5 x 3.1, 4.8 x 2.8	고리 크기 - 8, 4
	Amicite			
	[Al-Co-P-O]-GIS			
	[Al-Ge-O]-GIS			
	[Al-P-O]-GIS			
	[Be-P-O]-GIS			
	$[(C_3H_{12}N_2)_4]$ [Be ₈ P ₈ O ₃₂]-GIS			
	$[(C_3H_{12}N_2)_4]$ [Zn ₈ P ₈ O ₃₂]-GIS			

골격 타입 (골격 타입 코드)	재료 타입* 및 예시적인 동형 골격 구조	차원성	공극 크기(Å)	추가 정보
	[Co-Al-P-O]-GIS			
	[Co-Ga-P-O]-GIS			
	[Co-P-O]-GIS			
	$[\text{Cs}_4][\text{Zn}_4\text{B}_4\text{P}_8\text{O}_{32}]$ -GIS			
	[Ga-Si-O]-GIS			
	[Mg-Al-P-O]-GIS			
	$[(\text{NH}_4)_4][\text{Zn}_4\text{B}_4\text{P}_8\text{O}_{32}]$ -GIS			
	$[\text{Rb}_4][\text{Zn}_4\text{B}_4\text{P}_8\text{O}_{32}]$ -GIS			
	[Zn-Al-As-O]-GIS			
	[Zn-Co-B-P-O]-GIS			
	[Zn-Ga-As-O]-GIS			
	[Zn-Ga-P-O]-GIS			
	Garronite			
	Gobbinsite			
	MAPO-43			
	MAPSO-43			
	Na-P1			
	Na-P2			
	SAPO-43			
	TMA-gismondine			
GOO	*Goosecreekite	3D	2.8 x 4.0, 2.7 x 4.1, 4.7 x 2.9	고리 크기 - 8, 6, 4
IHW	*ITQ-32	2D	3.5 x 4.3	고리 크기 - 8, 6, 5, 4
ITE	*ITQ-3	2D	4.3 x 3.8, 2.7 x 5.8	고리 크기 - 8, 6, 5, 4
	Mu-14			
	SSZ-36			
ITW	*ITQ-12	2D	5.4 x 2.4, 3.9 x 4.2	고리 크기 - 8, 6, 5, 4
LEV	*Levyne	2D	3.6 x 4.8	고리 크기 - 8, 6, 4
	AlPO-35			
	CoDAF-4			
	LZ-132			
	NU-3			
	RUB-1 [B-Si-O]-LEV			
	SAPO-35			
	ZK-20			
	ZnAPO-35			
KFI	ZK-5	3D	3.9 x 3.9	고리 크기 - 8, 6, 4

골격 타입 (골격 타입 코드)	재료 타입* 및 예시적인 동형 골격 구조	차원성	공극 크기(Å)	추가 정보
	[18-crown-6][Al-Si-O]-KFI			
	[Zn-Ga-As-O]-KFI			
	(Cs,K)-ZK-5			
	P			
	Q			
MER	*Merlinoite	3D	3.5 x 3.1, 3.6 x 2.7, 5.1 x 3.4, 3.3 x 3.3	고리 크기 - 8, 4
	[Al-Co-P-O]-MER			
	[Ba-][Al-Si-O]-MER			
	[Ba-Cl-][Al-Si-O]-MER			
	[Ga-Al-Si-O]-MER			
	[K-][Al-Si-O]-MER			
	[NH ₄ -][Be-P-O]-MER			
	K-M			
	Linde W			
	Zeolite W			
MON	*Montesommaite	2D	4.4 x 3.2, 3.6 x 3.6	고리 크기 - 8, 5, 4
	[Al-Ge-O]-MON			
NSI	*Nu-6(2)	2D	2.6 x 4.5, 2.4 x 4.8	고리 크기 - 8, 6, 5
	EU-20			
OWE	*UiO-28	2D	4.0 x 3.5, 4.8 x 3.2	고리 크기 - 8, 6, 4
	ACP-2			
PAU	*Paulingite	3D	3.6 x 3.6	고리 크기 - 8, 6, 4
	[Ga-Si-O]-PAU			
	ECR-18			
PHI	*Phillipsite	3D	3.8 x 3.8, 3.0 x 4.3, 3.3 x 3.2	고리 크기 - 8, 4
	[Al-Co-P-O]-PHI			
	DAF-8			
	Harmotome			
	Wellsite			
	ZK-19			
RHO	*Rho	3D	3.6 x 3.6	고리 크기 - 8, 6, 4
	[Be-As-O]-RHO			
	[Be-P-O]-RHO			
	[Co-Al-P-O]-RHO			
	[H-][Al-Si-O]-RHO			
	[Mg-Al-P-O]-RHO			

[0033]

골격 타입 (골격 타입 코드)	재료 타입* 및 예시적인 동형 골격 구조	차원성	공극 크기(Å)	추가 정보
	[Mn-Al-P-O]-RHO			
	[Na ₁₆ Cs ₈] [Al ₂₄ Ge ₂₄ O ₉₆]-RHO			
	[NH ₄][Al-Si-O]-RHO			
	[Rb-][Be-As-O]-RHO			
	Gallosilicate ECR-10			
	LZ-214			
	Pahasapaita			
RTH	*RUB-13	2D	4.1 x 3.8, 5.6 x 2.5	고리 크기 - 8, 6, 5, 4
	SSZ-36			
	SSZ-50			
SAT	*STA-2	3D	5.5 x 3.0	고리 크기 - 8, 6, 4
SAV	*Mg-STA-7	3D	3.8 x 3.8, 3.9 x 3.9	고리 크기 - 8, 6, 4
	Co-STA-7			
	Zn-STA-7			
SBN	*UCSB-9	3D	TBC	고리 크기 - 8, 4, 3
	SU-46			
SIV	*SIZ-7	3D	3.5 x 3.9, 3.7 x 3.8, 3.8 x 3.9	고리 크기 - 8, 4
THO	*Thomsonite	3D	2.3 x 3.9, 4.0 x 2.2, 3.0 x 2.2	고리 크기 - 8, 4
	[Al-Co-P-O]-THO			
	[Ga-Co-P-O]-THO			
	[Rb ₂₀][Ga ₂₀ Ge ₂₀ O ₈₀]- THO			
	[Zn-Al-As-O]-THO			
	[Zn-P-O]-THO			
	[Ga-Si-O]-THO)			
	[Zn-Co-P-O]-THO			
TSC	*Tschörtnerite	3D	4.2 x 4.2, 5.6 x 3.1	고리 크기 - 8, 6, 4
UEI	*Mu-18	2D	3.5 x 4.6, 3.6 x 2.5	고리 크기 - 8, 6, 4
UFI	*UZM-5	2D	3.6 x 4.4, 3.2 x 3.2 (cage)	고리 크기 - 8, 6, 4
VNI	*VPI-9	3D	3.5 x 3.6, 3.1 x 4.0	고리 크기 - 8, 5, 4, 3
YUG	*Yugawaralite	2D	2.8 x 3.6, 3.1 x 5.0	고리 크기 - 8, 5, 4
	Sr-Q			
ZON	*ZAPO-M1	2D	2.5 x 5.1, 3.7 x 4.4	고리 크기 - 8, 6, 4

[0034]

골격 타입 (골격 타입 코드)	재료 타입* 및 예시적인 동형 골격 구조	차원성	공극 크기(Å)	추가 정보
	GaPO-DAB-2			
	UiO-7			

[0035]

[0036]

한 구체예에서, 작은 공극 문자 시브는 ACO, AEI, AEN, AFN, AFT, AFX, ANA, APC, APD, ATT, CDO, CHA, DDR, DFT, EAB, EDI, EPI, ERI, GIS, GOO, IHW, ITE, ITW, LEV, KFI, MER, MON, NSI, OWE, PAU, PHI, RHO, RTH, SAT, SAV, SIV, THO, TSC, UEI, UFI, VNI, YUG 및 ZON으로 구성되는 골격 타입 코드의 군으로부터 선택될 수 있다.

[0037]

린번 내연 엔진의 배기 가스, 예를 들어 차량 배기 가스 중의 NO_x를 처리하기 위한 특정 용도를 가진 작은 공극 문자 시브가 표 2에 제시된다.

표 2

본 발명에 따른 **SCR**에서 사용되는
바람직한 작은 공급 문자 시브

구조	분자 시브
CHA	SAPO-34
	AlPO-34
	SSZ-13
LEV	Levynite
	Nu-3
	LZ-132
	SAPO-35
	ZK-20
ERI	Erionite
	ZSM-34
	Linde type T
DDR	Deca-dodecasil 3R
	Sigma-1
KFI	ZK-5
	18-crown-6
	[Zn-Ga-As-O]-KFI

[0038]

구조	분자 시브
EAB	TMA-E
PAU	ECR-18
MER	Merlinoite
AEI	SSZ-39
GOO	Goosecreekite
YUG	Yugawaralite
GIS	P1
VNI	VPI-9

[0039]

[0040] 특정 구체예에서, 제 2 문자 시브(제올라이트 또는 비-제올라이트 문자 시브) 성분은 중간 공극, 큰 공극 또는 메조-공극 크기의 문자 시브일 수 있다.

[0041]

특히 바람직한 구체예에서, 제 1 문자 시브는 CuCHA 재료이고, 제 2 문자 시브는 FeBEA, FeFER, FeCHA 또는 FeMFI(예를 들어, ZSM-5)이며, 여기서 Fe는 문자 시브의 결정 격자 내에 함침되고, 이온-교환되고 및/또는 존재한다.

[0042]

본원에서 "중간 공극"은 10개의 사면체 원자들의 최대 고리 크기를 함유하는 문자 시브를 의미하고, "큰 공극"은 12개의 사면체 원자들의 최대 고리 크기를 함유하는 문자 시브를 의미한다. 메조-공극 문자 시브는 >12의 최대 고리 크기를 가진다.

[0043]

본 발명에서 제 2 문자 시브로 사용되는 적합한 중간 공극 문자 시브는 ZSM-5(MFI), MCM-22(MWW), AlPO-11 및 SAPO-11(AEL), AlPO-41 및 SAPO-41(AFO), 페리어라이트(FER), 휘비석(Heulandite) 또는 클리노프틸로라이트(HEU)를 포함한다. 본 발명에서 사용되는 큰 공극 문자 시브는 제올라이트 Y, 예를 들어 초안정성-Y(또는 USY), 파우자사이트 또는 SAPO-37(FAU), AlPO-5 및 SAPO-5(AFI), SAPO-40(AFR), AlPO-31 및 SAPO-31(ATO), Beta(BEA), 그렐리나이트(GME), 모데나이트(MOR) 및 오프레타이트(OFF)를 포함한다.

[0044]

특정한 중간 공극 및 큰 공극 문자 시브, 예를 들어 ZSM-5 제올라이트 또는 Beta 제올라이트의 사용이 촉매 코

크스화를 가져올 수 있다는 것은 WO 2008/132452의 코멘트로부터 자명하다. 특정한 중간 공극 및 큰 공극 분자 시브 성분의 선택이 일부 용도에는 부적합할 수 있으며, 본질적으로는 한편의 개선된 일시적 반응과 다른 한편의 코크스화 문제 사이에 균형이 이루어진다. 그러나, 적절한 배기 시스템 디자인에 의해, 예를 들어 중간 공극, 큰 공극 또는 메조-공극 분자 시브 성분을 코크스화할 수 있는 공급 가스 중의 탄화수소를 일부 전환할 수 있는 산화 촉매를 SCR 촉매의 상류에 위치시키는 것에 의해 이러한 코크스화 문제를 줄이거나 피하는 것이 가능할 수 있다. 또한, 작은 공극 분자 시브가 중간 공극, 큰 공극 또는 메조-공극 분자 시브와 조합된 특정 구체 예에서는, 작은 공극 분자 시브의 존재가 중간 공극, 큰 공극 또는 메조-공극 분자 시브의 코크스화를 줄이는 것이 가능하다. 이런 배열의 또 다른 이익은 촉매와 접촉하는 공극 가스 중의 NO:NO₂의 비를 조정하여 SCR 촉매 상에서 전체 NO_x 전환을 개선할 수 있다는 점이다.

[0045] 본 발명에서 사용되는 분자 시브는 1-차원, 2-차원 및 3-차원 분자 시브로부터 독립적으로 선택될 수 있다. 3-차원의 차원성을 나타내는 분자 시브는 공극 구조가 세 결정학적 차원에서 모두 서로 연결되고, 2-차원의 차원성을 가진 분자 시브는 공극들이 두 결정학적 차원에서만 서로 연결된다. 1-차원의 차원성을 나타내는 분자 시브는 공극들이 제 2 결정학적 차원으로부터 서로 연결되지 않는다.

[0046] 본 발명에서 사용되는 작은 공극 분자 시브, 특히 알루미노실리케이트 제올라이트는 2 내지 300, 선택적으로 4 내지 200, 예를 들어 8 내지 150, 예를 들어 15 내지 50 또는 25 내지 40의 실리카 대 알루미나 비(SAR)를 가질 수 있다. SAR이 높을수록 열 안정성을 개선하는 데는 바람직하지만(특히 열수 시효 후 저온에서 높은 촉매 활성), 이것은 전이 금속 교환에는 부정적인 영향을 미칠 수 있음이 인정된다. 따라서, 바람직한 재료를 선택하는데 있어서 이들 두 특성들 사이에 균형이 이루어질 수 있도록 SAR이 고려될 수 있다. 골격 내에 철이 있는 분자 시브에 대한 SAR은 본 설명의 다른 곳에서 논의된다.

[0047] 바람직한 구체예에서, 제 1 분자 시브, 제 2 분자 시브 또는 제 1 분자 시브와 제 2 분자 시브가 둘 다 Cr, Mn, Fe, Co, Ce, Ni, Cu, Zn, Ga, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Re, Ir 및 Pt로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의 금속을 함유한다. 제 1 분자 시브에 함유된 금속은 제 2 분자 시브의 금속과 동일하거나 상이할 수 있다. 즉, 예를 들어 제 1 분자 시브는 구리를 함유할 수 있고, 제 2 분자 시브는 철을 함유할 수 있다. 한 구체예에서, 이 두 분자 시브는 함께 이온-교환될 수 있다.

[0048] 예를 들어, 상기 표 1로부터, 본원에서 "하나 이상의 전이 금속을 함유하는 분자 시브"가 알루미늄과 규소 이외의 다른 원소들이 분자 시브의 골격에 치환되어 들어가 있는 분자 시브를 망라하도록 의도된다는 것이 인정된다. 이러한 분자 시브는 "비-제올라이트 분자 시브"라고 알려져 있으며, 하나 이상의 금속으로 치환된 "SAPO", "MeAPO", "FeAPO", "A1P04", "TAPO", "ELAPO", "MeAPSO" 및 "MeAlPO"를 포함한다. 적합한 치환체 금속은, 제한은 아니지만 As, B, Be, Co, Fe, Ga, Ge, Li, Mg, Mn, Ti, Zn 및 Zr 중 하나 이상을 포함한다. 이러한 비-제올라이트 분자 시브는 이어서 상기 리스트된 적합한 금속들, 즉 Cr, Mn, Fe, Co 등으로 함침될 수 있다. 제 1 및 제 2 분자 시브 중 하나 또는 둘 다는 치환체 골격 금속을 함유할 수 있다. 제 1 분자 시브와 제 2 분자 시브가 모두 치환체 골격 금속을 함유하는 경우, 치환체 금속 또는 각 치환체 금속은 상기 리스트로부터 독립적으로 선택된다.

[0049] 특정 구체예에서, 본 발명에서 사용되는 작은 공극 제올라이트 및 비-제올라이트 분자 시브는 알루미노실리케이트 제올라이트, 금속-치환된 알루미노실리케이트 분자 시브, 예를 들어 바람직한 철-함유 알루미노실리케이트 제올라이트 및 알루미노포스페이트 분자 시브로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0050] 본 발명에서 용도를 가진 알루미노포스페이트 분자 시브는 알루미노포스페이트(AlPO₄) 분자 시브, 금속-치환된 알루미노포스페이트 분자 시브(MeAlPO), 실리코-알루미노포스페이트(SAPO) 분자 시브 및 금속-치환된 실리코-알루미노포스페이트 (MeAPSO) 분자 시브를 포함한다.

[0051] 제 1 또는 제 2 분자 시브 성분으로 사용되는 분자 시브 성분들의 특히 흥미로운 그룹은 철-치환된 알루미노실리케이트, 즉 철이 분자 시브의 골격에 존재하는 것들이다. 본 발명에서 사용되는, 즉 이동 NO_x 발생원으로부터의 배기 가스를 처리하기 위한 SCR 촉매의 바람직한 용도에서, 철-치환된 알루미노실리케이트는 이들이 강력한 "온실" 가스인 N₂O를 비교적 적게 또는 거의 생산하지 않기 때문에 특히 흥미롭다.

[0052] 한 구체예에서, 적어도 하나의 전이 금속은 Cr, Ce, Mn, Fe, Co, Ni 및 Cu로 구성되는 군으로부터 선택된다. 바람직한 구체예에서, 적어도 하나의 전이 금속은 Cu, Fe 및 Ce로 구성되는 군으로부터 선택된다. 특정 구체예에서, 적어도 하나의 전이 금속은 Cu로 구성된다. 다른 특정 구체예에서, 적어도 하나의 전이 금속은 Fe로 구성된다. 다른 특정 구체예에서, 적어도 하나의 전이 금속은 Cu 및/또는 Fe이다.

- [0053] 적어도 하나의 전이 금속-함유 분자 시브에 포함될 수 있는 적어도 하나의 전이 금속의 합계는 적어도 하나의 전이 금속을 함유하는 분자 시브 촉매의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 20.0wt%일 수 있다. 한 구체예에서, 포함될 수 있는 적어도 하나의 전이 금속의 합계는 0.1 내지 10.0wt%일 수 있다. 특정 구체예에서, 포함될 수 있는 적어도 하나의 전이 금속의 합계는 0.5 내지 5.0wt%이다. 바람직한 구체예에서, 전이 금속 로딩량은 2.0 내지 4.0wt%이고, SAR은 25 내지 50 또는 >40 또는 >60, 예를 들어 40<100, 40<70 또는 60<100이며, 단 골격 내에 철이 있는 분자 시브의 경우에는 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 비가 충족된다(존재하는 경우, $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 은 50 내지 200, 바람직하게 50 내지 100이다).
- [0054] 전이 금속은 액체-상 교환 또는 고체-이온 교환을 포함하는 본 분야에 잘 공지된 기술을 사용하여, 또는 막 시작된 습윤 공정에 의해 본 발명에서 사용되는 분자 시브에 통합될 수 있다. 철-함유 알루미노실리케이트 제올라이트의 제조에 관해서는 Journal of Catalysis 232(2)318-334(2005); EP2072128; 및 WO 2009/023202와 여기서 인용된 참고자료 및 조사 내용을 참조한다.
- [0055] 특히 바람직한 구체예에서, 촉매 성분은 큰 공극 분자 시브인 제 1 분자 시브와 작은 공극 분자 시브인 제 2 분자 시브의 조합을 포함하거나, 또는 구성된다. 바람직한 특정 구체예에서, 작은 공극 분자 시브는 CHA 골격, 더 바람직하게 SSZ-13 골격을 가지고, 구리를 함유한다. 바람직한 특정 구체예에서, 이 작은 공극 분자 시브는 BEA 골격을 가진 큰 공극 분자 시브와 조합된다. 바람직하게, BEA 골격은 교환되거나 자유로운 철 또는 철 동형 BEA 분자 구조(BEA-타입 페로실리케이트라고도 한다)를 함유하며, 철 동형 BEA 분자 구조가 특히 바람직하다.
- [0056] 바람직한 특정 구체예에서, 철 동형 BEA 분자 구조는 (1) 약 20 내지 약 300의 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 몰비를 갖는 철-함유 BEA-골격 구조를 가지고, (2)갓 생성된 상태에서 함유된 철의 적어도 80%는 분리된 철 이온 Fe^{3+} 이고 및/또는 $\log(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{mol}$ 이 적어도 약 2인 결정질 실리케이트이다.
- [0057] 본 발명에서 유용한 바람직한 BEA-타입 페로실리케이트는 다음 식에 의해 표시되는 조성을 가진다:
- $$(x+y) \text{M}_{(2/n)}\text{O} \bullet x \text{Fe}_2\text{O}_3 \bullet y \text{Al}_2\text{O}_3 \bullet z \text{SiO}_2 \bullet w \text{H}_2\text{O}$$
- [0058]
- [0059] 상기 식에서, n은 양이온 M의 원자가이고; x, y 및 z는 각각 Fe_2O_3 , Al_2O_3 및 SiO_2 의 몰 분율을 표시하고; $x+y+z=1$ 이고; w는 적어도 0의 수이고; z/x 는 20 내지 300이고, y는 0일 수 있고, 선택적으로 z/y 는 적어도 100이다.
- [0060] 바람직하게, 철-함유 BEA-골격 구조는 약 25 내지 약 300, 약 20 내지 약 150, 약 24 내지 약 150, 약 25 내지 약 100, 또는 약 50 내지 약 80의 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 몰비를 가진다. $\log(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{mol}$ 의 상한은 특별히 제한되지 않으며, 단 $\log(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{mol}$ 은 적어도 2이다(즉, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 적어도 100이다). $\log(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{mol}$ 은 바람직하게 적어도 2.5(즉, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 적어도 310), 더 바람직하게 적어도 3(즉, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 적어도 1,000)이다. $\log(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{mol}$ 이 4를 초과하는 경우(즉, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 적어도 10,000이 될 때)에는 질소 산화물 환원 성능이 최고 수준에서 일정하게 유지된다.
- [0061] 바람직한 특정 구체예에서, CHA 분자 시브는 약 1 마이크론, 바람직하게 약 1 내지 약 5 마이크론의 평균 결정 크기를 갖는 것을 특징으로 하며, 약 2 내지 약 4 마이크론이 가장 바람직하다. BEA-타입 페로실리케이트에서 질소 산화물의 환원에 대한 촉매 활성을 가장 우세하게 나타내는 철 성분은 Fe_2O_3 로 응집되지 않고, 골격 구조 내에 분리된 철 이온 Fe^{3+} 로서 분산된다(즉, 실리케이트 골격 구조에 또는 이온 교환 부위에 분리되어 분산된다). 분리된 철 이온 Fe^{3+} 는 전자 스펜 공명 측정에 의해 검출될 수 있다. BEA-타입 페로실리케이트의 조성을 정의하는데 사용된 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 몰비는 BEA-타입 페로실리케이트에 존재하는 분리된 철 이온 Fe^{3+} 를 포함하는 전체 철 함량을 한정할 수 있는 편리한 표현이다.
- [0062] 작은 공극/큰 공극 제올라이트 혼합물, 특히 구리 교환된 SSZ-13/Fe-BEA 조합의 사용은 구성 성분들과 비교하여 N_2O 의 형성을 증가시킬 수 있다. 따라서, 이 조합의 사용은 특정 용도에는 해로울 수 있다. 그러나, 구리 교환된 SSZ-13/BEA-타입 페로실리케이트 조합의 사용은 놀랍게도 이 문제를 극복했으며, 질소에 대한 개선된 선택

성을 제공했다. 특히 배기 가스가 약 50/50의 NO 대 NO_2 비를 갖는 경우, 구역화되고 충상화된 SCR 촉매가 추가적인 개선을 제공한다. 이 촉매는 NO/NO_2 가 낮은 가스 혼합물에서 월등한 일시적 반응 및 우수한 전환율을 유지하면서 혼합된 동등물에 비하여 대략 75%까지 N_2O 배출물을 감소시킨다.

[0063] 놀랍게도, 구리 교환된 SSZ-13/예비-시효된 Fe-BEA의 조합은 종래의 Fe-BEA를 가진 조합보다 실질적으로 더 나은 결과를 야기할 수 있다.

[0064] 따라서, 1시간 동안 500°C에서 시효하는 더 종래의 처리 대신에, 바람직하게 Fe-BEA 재료는 600~900°C, 바람직하게 650~850°C, 더 바람직하게 700~800°C, 더욱더 바람직하게 725~775°C에서 3~8 시간, 바람직하게 4~6 시간, 더 바람직하게 4.5~5.5 시간, 더욱더 바람직하게 4.75~5.25 시간 동안 시효된다.

[0065] 구리 교환된 SSZ-13/예비-시효된 Fe-BEA 조합을 사용한 구체에는 N_2O 의 형성이 바람직하지 않은 용도에서 이점을 가진다. Cu:SSZ-13 대 Fe-BEA 및 Cu:SSZ-13 대 BEA-페로실리케이트의 것들과 유사한 Cu:SSZ-13 대 예비-시효된 Fe-BEA의 비가 본 발명의 범위에 포함된다. 또한, Cu:SSZ-13 대 Fe-BEA 및 Cu:SSZ-13 대 BEA-페로실리케이트의 것들과 유사한 Cu:SSZ-13 대 예비-시효된 Fe-BEA의 조합이 본 발명의 범위에 포함된다.

[0066] 제 1 문자 시브와 제 2 문자 시브는 둘 다 동일한 촉매 코팅에 존재할 수 있는데, 즉 적합한 기판 모노리스 위에 워시코트로 코팅될 수 있거나, 또는 제 1 문자 시브 성분과 제 2 문자 시브 성분은 각각 서로 적층된 워시코트 층들에 분리될 수 있으며, 한 층의 제 1 문자 시브 성분이 제 2 문자 시브 성분 위에 놓이거나, 또는 그 반대일 수 있다. 또는 달리, 제 1 문자 시브와 제 2 문자 시브는 모두 압출 타입의 기판 모노리스를 형성하기 위한 조성물에 조합될 수 있다. 선택적으로, 압출된 모노리스는 제 1 및 제 2 문자 시브 성분(들) 중 하나 또는 둘 다를 함유하는 워시코트로 더 코팅될 수 있다. 다른 대안은 제 1 문자 시브 성분과 제 2 문자 시브 성분을 둘 다가 아니라 이들 중 하나를 포함하는 압출된 기판 모노리스를 형성하고, 압출된 기판 모노리스를 압출물에 존재하지 않는 나머지 문자 시브 성분을 함유하는 워시코트로 코팅하는 것을 포함하거나, 또는 워시코트는 제 1 문자 시브와 제 2 문자 시브를 둘 다 함유할 수 있다. 압출되고 코팅된 기판 모노리스를 조합한 모든 배열에서, 제 1 및/또는 제 2 문자 시브 성분이 압출물과 촉매 코팅 모두에 존재하는 경우, 제 1 문자 시브 성분은 압출물과 코팅 모두에서 동일할 수 있거나, 또는 상이하다는 것이 이해될 것이다. 즉, 예를 들어 워시코트는 SSZ-13 제올라이트를 함유할 수 있고, 압출물은 SAPO-34를 함유할 수 있다. 이것은 제 2 문자 시브 성분에 대해서도 동일하게 적용되며, 예를 들어 워시코트는 ZSM-5 제올라이트를 함유할 수 있고, 압출물은 Beta 제올라이트를 함유할 수 있다.

[0067] 모노리스 기판 위에 코팅하기 위한, 또는 압출 타입 기판 모노리스를 제조하기 위한 본 발명에서 사용되는 문자 시브를 함유하는 워시코트 조성물은 알루미나, 실리카, (비-제올라이트) 실리카-알루미나, 자연 발생 클레이, TiO_2 , ZrO_2 및 SnO_2 로 구성되는 군으로부터 선택된 바인더를 포함할 수 있다.

[0068] 적합한 기판 모노리스는 코디어라이트와 같은 세라믹 재료로 제조된 소위 말하는 플로-스루 기판 모노리스(즉, 전 부분을 통해서 축 상으로 이어진 많은 작은 평행한 채널들을 가진 허니콤 모노리스 촉매 지지 구조), 또는 예를 들어 FeCr 합금(fecralloy)으로 제조된 금속 기판을 포함한다. 기판 모노리스는 코디어라이트, 알루미늄 티타네이트, 탄화규소 또는 몰라이트로 제조된 월 플로(wall-flow) 필터; 세라믹 품; 소결 금속 필터 또는 EP1057519 또는 WO 01/080978에 개시된 것들과 같은 소위 말하는 부분 필터를 포함하는 필터일 수 있다.

[0069] 다른 양태에 따라서, 본 발명은 배기 가스의 이동 발생원으로부터의 질소 산화물을 함유하는 유동 배기 가스를 처리하기 위한 배기 시스템을 제공하며, 시스템은 본 발명에 따른 SCR 촉매로부터 흐름 방향으로 상류에 배치된 질소성 환원제 공급원을 포함한다.

[0070] 질소성 환원제 공급원은, 예를 들어 적합하게 프로그램된 전자 제어 유닛의 제어하에 작동되는 적합한 주입장치 수단을 포함할 수 있으며, 이로써 적합한 양의 환원제나 그것의 전구체(적합한 용기나 탱크에 보유된)를 송달함으로써 NOx를 원하는 정도까지 전환할 수 있다. 액체 또는 고체 암모니아 전구체는, 예를 들어 요소($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), 탄산암모늄, 암모늄 카바메이트, 탄산수소암모늄 또는 포름산 암모늄일 수 있다. 또는 달리, 암모니아 자체 또는 히드라진이 사용될 수 있다.

[0071] 대안의 구체예에서, 질소성 환원제 공급원은 적어도 하나의 엔진 실린더가, 예를 들어 나머지 엔진 실린더의 정상 작동 조건보다 부화된 상태에서 작동함으로써, 예를 들어 아화학량론적으로 균형을 이룬 레독스 조성물, 또는 부화된 레독스 조성물을 생성하도록 구성된 엔진, 및/또는 NOx 흡수체의 상류에 배치된 유동 배기 가스에 탄

화수소를 주입하기 위한 별도의 탄화수소 주입장치 수단과 조합된 NOx 흡수체(NOx 트랩, 희박 NOx 트랩, 또는 NOx 흡수체 촉매(NAC)라고도 알려져 있다)이다. NOx 흡수체 상에 흡수된 NOx는 흡수된 NOx를 환원 환경과 접촉 시킴으로써 암모니아로 환원된다. NOx 흡수체의 하류에 본 발명에 따른 SCR 촉매를 배치함으로써, NOx 흡수체를, 예를 들어 엔진에 의해서 생성된 부화된 배기 가스와 접촉시킴으로써 NOx 흡수체가 재생될 때 SCR 촉매 상에서의 NOx 환원을 위해 원위치 생산된 암모니아가 활용될 수 있다.

[0072] 또는 달리, 질소성 환원제 공급원은 정상보다 부화된 상태에서 간헐적으로 또는 연속적으로 작동하도록 구성된 적어도 하나의 엔진 실린더의 각각의 배기 매니폴드에 위치된 별도의 촉매, 예를 들어 NOx 트랩 또는 개질 촉매일 수 있다.

[0073] 다른 구체예에서, 배기 가스 중의 일산화질소를 이산화질소로 산화시키는 산화 촉매가 배기 가스로 들어가는 질소성 환원제를 계량하는 지점과 SCR 촉매의 상류에 위치될 수 있다.

[0074] 산화 촉매는 플로-스루 모노리스 기판상에 코팅된 적어도 하나의 귀금속, 바람직하게는 백금족 금속(또는 이들의 어떤 조합), 예를 들어 백금, 팔라듐 또는 로듐을 포함할 수 있다. 한 구체예에서, 적어도 하나의 귀금속은 백금, 팔라듐 또는 백금과 팔라듐의 조합 또는 선택적으로 Pt-Pd와 조합된 Pd-Au의 합금이다. 귀금속은 알루미나, 알루미노실리케이트 제올라이트, 실리카, 비-제올라이트 실리카 알루미나, 세리아, 지르코니아, 티타니아, 또는 세리아와 지르코니아를 모두 함유하는 혼성 또는 복합 산화물과 같은 고 표면적 워시코트 성분상에서 지지될 수 있다.

[0075] 다른 구체예에서, 적합한 필터 기판이 산화 촉매와 본 발명에 따른 촉매 사이에 위치된다. 필터 기판은 상기 언급될 것들 중 어느 것으로부터 선택될 수 있으며, 예를 들어 월 플로 필터이다. 필터가, 예를 들어 상기 논의된 종류의 산화 촉매로 촉매화된 경우, 질소성 환원제를 계량하는 지점은 필터와 본 발명에 따른 촉매 사이에 위치되는 것이 바람직하다. 이 배열은 WO 99/39809에 개시된다. 또는 달리, 필터가 촉매화되지 않은 경우, 질소성 환원제를 계량하는 수단은 산화 촉매와 필터 사이에 위치될 수 있다.

[0076] 다른 구체예에서, 본 발명에서 사용되는 SCR 촉매는 필터 상에 코팅되거나, 또는 산화 촉매의 하류에 위치된 압출 타입 촉매의 형태일 수 있다. 필터가 본 발명에서 사용되는 SCR 촉매를 포함하는 경우, 질소성 환원제를 계량하는 지점은 산화 촉매와 필터 사이에 위치되는 것이 바람직하다.

[0077] 다른 양태에 따라서, 본 발명은 본 발명에 따른 배기 시스템을 포함하는 린번 내연 엔진을 제공한다. 특정 구체예에서, 엔진은 압축점화 엔진 또는 양극점화 엔진일 수 있다. 양극점화 엔진은 가솔린 연료, 메탄올 및/또는 에탄올을 포함하는 산소공급원과 혼합된 가솔린 연료, 액체 석유가스 또는 압축 천연가스를 포함하는 다양한 연료를 사용하여 연료를 보급할 수 있다. 압축점화 엔진은 디젤 연료, 기체-액체 방법에 의해 생산된 합성 탄화수소를 포함하는 비-디젤 탄화수소와 혼합된 디젤 연료 또는 생물 유래 성분들을 사용하여 연료를 보급할 수 있다.

[0078] 또 다른 양태에서, 본 발명은 본 발명에 따른 린번 내연 엔진을 포함하는 차량을 제공한다.

[0079] 또 다른 양태에서, 본 발명은 배기 가스의 조성, 유속 및 온도가 각각 시간에 따라 변할 수 있는 이동 발생원의 배기 가스 중의 질소 산화물(NOx)을 전환하는 방법을 제공하며, 상기 방법은 NOx를 제 1 분자 시브 성분과 제 2 분자 시브 성분의 조합을 포함하는 선택적 촉매 환원 촉매의 존재하에 질소성 환원제와 접촉시키는 단계를 포함하고, 이때 연방 검사 과정(FTP) 75 사이클로 시험한 직접 비교에서 촉매는 어느 한 분자 시브 성분을 단독으로 사용한 것에 비해서 NH₃ 슬립이 동등하거나 더 적은 상태에서 NOx의 더 높은 누적 전환을 나타낸다.

[0080] 한 구체예에서, 촉매는 어느 한 분자 시브 성분을 단독으로 사용한 것에 비해서 NH₃ 슬립이 동등하거나 더 적은 상태에서 NOx의 더 높은 누적 전환을 나타내며, 이때 상기 촉매로 들어가는 공급 가스에서 누적 몰 NO:NO₂ 비는 1 이하이다.

[0081] 또 다른 구체예에서, 촉매는 어느 한 분자 시브 성분을 단독으로 사용한 것에 비해서 NH₃ 슬립이 동등하거나 더 적은 상태에서 NOx의 이질소로의 더 높은 누적 전환을 나타낸다.

[0082] 다른 구체예에서, 질소 산화물은 적어도 100°C의 온도에서 질소성 환원제에 의해 환원된다. 다른 구체예에서, 질소 산화물은 약 150°C 내지 750°C의 온도에서 환원제에 의해 환원된다. 후자의 구체예는 대형 및 소형 디젤 엔진, 특히 예를 들어 필터 상류에서 배기 시스템에 탄화수소를 주입함으로써 활발히 재생되는(선택적으로 촉매화된) 디젤 미립자 필터를 포함하는 배기 시스템을 포함하는 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하는데 특히 유

용하며, 여기서 본 발명에 따른 촉매는 필터의 하류에 위치된다.

[0083] 특정 구체예에서, 온도 범위는 175 내지 550°C이다. 다른 구체예에서, 온도 범위는 175 내지 400°C이다.

[0084] 다른 구체예에서, 질소 산화물 환원은 산소의 존재하에 수행된다. 다른 구체예에서, 질소 산화물 환원은 산소의 부재하에 수행된다.

[0085] 질소 산화물 함유 가스는 $5,000\text{hr}^{-1}$ 내지 $500,000\text{hr}^{-1}$, 선택적으로 $10,000\text{hr}^{-1}$ 내지 $200,000\text{hr}^{-1}$ 의 기체 시간 공간 속도에서 본 발명에 따른 촉매와 접촉할 수 있다.

[0086] SCR 촉매와 접촉하는 질소성 환원제의 계량은 1:1 NH_3/NO 및 4:3 NH_3/NO_2 에서 계산했을 때 이론적 암모니아의 60% 내지 200%가 SCR 촉매로 들어가는 배기 가스에 존재하도록 배열될 수 있다.

[0087] 다른 구체예에서, 배기 가스 중의 일산화질소를 이산화질소로 산화시키는 단계는 어떤 질소성 환원제의 도입 전에 수행될 수 있다. 적합한 이러한 NO 산화 단계는 적합한 산화 촉매를 사용하여 행해질 수 있다. 한 구체예에서, 산화 촉매는, 예를 들어 250°C 내지 450°C의 산화 촉매 입구에서의 배기 가스 온도에서 부피 기준으로 NO 대 NO_2 의 비가 약 4:1 내지 약 1:3인 SCR 촉매로 들어가는 가스 스트림을 산출하도록 개조된다.

도면의 간단한 설명

[0088] 본 발명을 더 충분히 이해할 수 있도록 첨부된 도면을 참조한다.

도 1은 본 발명에 따른 배기 시스템 구체예의 도식도이다.

도 2는 본 발명에 따른 다른 배기 시스템 구체예의 도식도이다.

도 3은 실시예 1, 2 및 3에 따라서 제조된 신선한 촉매를 대상으로 실시예 3에 설명된 NO_x 전환 활성 테스트를 수행한 결과를 도시한 그래프이다.

도 4a-4d는 기관 상의 제 1 문자 시브와 제 2 문자 시브의 상이한 종류의 조합을 도시한다.

도 5, 6a, 6b, 7 및 8a-8c는 본 발명의 특정 구체예와 관련된 데이터를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0089] 도 1에는 소형 디젤 엔진(12)과 엔진으로부터 배출된 배기 가스를 대기(15)로 수송하기 위한 도관을 포함하는 배기 시스템(14)을 포함하는 장치(10)가 도시되며, 도관 내에 흐름 방향으로 NO_x 트랩 또는 희박 NO_x 트랩(16)이라고도 하는 NO_x 흡수체 촉매(NAC)로 코팅된 금속 기관 모노리스와 본 발명에 따른 SCR 촉매(추가의 이온-교환된 철과도 이온 교환되는 철-도입 제올라이트 골격 BEA와 혼합된 Cu/SSZ-13)로 코팅된 월 플로 필터(18)가 차례로 배치된다. 알루미나 상에 Pt가 비교적 적게 로딩된 클린업 촉매(24)가 월 플로 필터(18)의 하류에 배치된다.

[0090] 사용시 엔진은 화학량론상 희박 상태에서 운행되며, 이때 NO_x 가 NAC에 흡수된다.

[0091] 간헐적으로 엔진은 NO_x 를 탈착시켜 환원할 수 있는 부화된 상태에서 운행된다. 부화 운행 동작 동안, 일부 NO_x 는 NH_3 로 환원되고, SCR 촉매의 하류에 저장되어 NO_x 환원을 더 거치게 된다. 또한, SCR 촉매는 간헐적 부화 시기 동안 NO_x 를 처리한다. NAC 상에서 NO_2 로 산화된 NO를 사용해서 피동적으로 필터(18)에 포집된 그을음을 연소시킬 수 있다. 또한, NAC를 사용하여 간헐적인 필터의 강제된(능동적) 재생 동안 추가의 탄화수소를 연소시킬 수 있다.

[0092] 도 2는 디젤 엔진(12)과 그것을 위한 배기 시스템(13)을 포함하는 본 발명에 따른 대안적 장치(11)를 도시한다. 배기 시스템(13)은 촉매 후처리 성분들, 즉 엔진의 배기 매니폴드에 가까이 배치된(소위 말하는 인접 연결된 위치) 불활성 세라믹 플로-스루 기관(19) 위에 코팅된 $2\text{Au}-0.5\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 연결하는 도관(17)을 포함한다. 소위 말하는 바닥밀 위치에서 인접-연결된 촉매(19)의 하류에는 Cu와 이온-교환된 알루미노실리케이트 CHA와 FeCHA의 혼합물을 포함하는 압출 타입의 플로-스루 촉매(22)가 있으며, Fe는 문자 시브 골격 구조 내에 존재한다. 질소성 환원제 공급원(요소)가 탱크(28)에 제공되고, 이것이 촉매(19)와 촉매(22) 사이의 배기 가스 도관(17)에 주입된다.

[0093] 특정 구체예에서, 조성, 유속 및 온도가 각각 시간에 따라 변할 수 있는 공급 가스 중의 질소성 환원제를 사용

한 질소 산화물의 전환을 선택적으로 촉매하는 촉매가 제공되며, 상기 촉매는 제 1 분자 시브 성분과 제 2 분자 시브 성분의 조합을 포함하고, 연방 검사 과정(FTP) 75 사이클로 시험한 직접 비교에서 촉매는 어느 한 분자 시브 성분을 단독으로 사용한 것에 비해서 NH_3 슬립이 동등하거나 더 적은 상태에서 NO_x 의 더 높은 누적 전환을 나타낸다.

[0094] 바람직하게, 촉매는 어느 한 분자 시브 성분을 단독으로 사용한 것에 비해서 NH_3 슬립이 동등하거나 더 적은 상태에서 NO_x 의, 바람직하게는 원소 질소로의 더 높은 누적 전환을 나타내며, 이때 상기 촉매로 들어가는 공급가스에서 누적 몰 $\text{NO}:\text{NO}_2$ 비는 1 이하이다.

[0095] 특정 구체예에서, SCR 촉매는 제 1 분자 시브 성분을 가지며, 이것은 제 2 분자 시브 성분에 비해서 선택된 조건에서 더 낮은 NH_3 충전 수준에서 최대 NO_x 전환을 달성한다. 바람직하게, 제 1 분자 시브 성분의 낮은 NH_3 충전 수준은 10~80%의 범위이다.

[0096] SCR 촉매의 특정 구체예에서, 제 1 및 제 2 분자 시브는 제올라이트 및 비-제올라이트 분자 시브로부터 독립적으로 선택될 수 있다. 바람직하게, 분자 시브 성분들 중 하나는 8개의 사면체 원자들의 최대 고리 크기를 함유하는 작은 분자 시브이고, 바람직하게는 ACO, AEI, AEN, AFN, AFT, AFX, ANA, APC, APD, ATT, CDO, CHA, DDR, DFT, EAB, EDI, EPI, ERI, GIS, GOO, IHW, ITE, ITW, LEV, KFI, MER, MON, NSI, OWE, PAU, PHI, RHO, RTH, SAT, SAV, SIV, THO, TSC, UEI, UFI, VNI, YUG 및 ZON로 구성되는 골격 타입 코드의 군으로부터 선택되며, CHA, LEV, ERI, DDR, KFI, EAB, PAU, MER, AEI, GOO, YUG, GIS 및 VNI이 특히 바람직하다. 바람직하게, 나머지 분자 시브 성분은 작은 공극, 중간 공극, 큰 공극 또는 메조-공극 크기 분자 시브로부터 선택된다. 바람직한 중간 공극 분자 시브는 MFI, MWW, AEL, AFO, FER 및 HEU를 포함한다. 바람직한 큰 공극 분자 시브는 FAU, AFI, AFR, ATO, BEA, GME, MOR 및 OFF를 포함한다.

[0097] 특정 구체예에서, 제 1 분자 시브와 제 2 분자 시브 중 하나 또는 둘 다는 As, B, Be, Co, Fe, Ga, Ge, Li, Mg, Mn, Ti, Zn 및 Zr로 구성되는 군으로부터 선택된 치환체 골격 금속을 함유한다. 특정 구체예에서, 제 1 분자 시브 성분과 제 2 분자 시브 성분 중 하나 또는 둘 다는 Cr, Mn, Fe, Co, Ce, Ni, Cu, Zn, Ga, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Re, Ir 및 Pt, 바람직하게 Cr, Ce, Mn, Fe, Co, Ni 및 Cu로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의 금속을 함유한다.

[0098] 본 발명의 한 양태에서, 배기 가스의 이동 발생원으로부터의 질소 산화물을 함유하는 유동 배기 가스를 처리하기 위한 배기 시스템이 제공되며, 상기 시스템은 본원에 개시된 선택적 촉매 환원 촉매로부터 흐름 방향으로 상류에 배치된 질소성 환원제 공급원을 포함한다. 특정 구체예에서, 상기 시스템은 질소성 환원제 공급원과 SCR 촉매의 상류에 배치된 산화 촉매를 더 포함한다. 특정 구체예에서, 시스템은 산화 촉매와 질소성 환원제 공급원 사이에 배치된 필터를 더 포함한다.

[0099] 본 발명의 한 양태에서, 본원에 설명된 배기 시스템을 포함하는 압축점화 엔진 또는 양극점화 엔진과 같은 린번 내연 엔진이 제공된다. 특정 구체예에서, 엔진은 적어도 부분적으로 질소성 환원제로서 기능하는 NO_x 흡수체를 포함한다.

[0100] 본 발명의 한 양태에서, 본원에 설명된 린번 내연 엔진을 포함하는 차량이 제공된다.

[0101] 본 발명의 한 양태에서, 배기 가스의 조성, 유속 및 온도가 각각 시간에 따라 변할 수 있는 이동 발생원의 배기 가스 중의 질소 산화물(NO_x)을 전환하기 위한 방법이 제공되며, 상기 방법은 제 1 분자 시브 성분과 제 2 분자 시브 성분의 조합을 포함하는 선택적 촉매 환원 촉매의 존재하에 NO_x 를 질소성 환원제와 접촉시키는 단계를 포함하고, 연방 검사 과정(FTP) 75 사이클로 시험한 직접 비교에서 촉매는 어느 한 분자 시브 성분을 단독으로 사용한 것에 비해서 NH_3 슬립이 동등하거나 더 적은 상태에서 NO_x 의 더 높은 누적 전환을 나타낸다. 상기 방법의 특정 구체예에서, 촉매는 어느 한 분자 시브 성분을 단독으로 사용한 것에 비해서 NH_3 슬립이 동등하거나 더 적은 상태에서 NO_x 의, 바람직하게는 이질소로의 더 높은 누적 전환을 나타내며, 이때 상기 촉매로 들어가는 공급가스에서 누적 몰 $\text{NO}:\text{NO}_2$ 비는 1 이하이다. 상기 방법의 특정 구체예에서, NO_x 는 적어도 100°C, 바람직하게 약 150°C 내지 750°C의 온도에서 전환된다. 상기 방법의 특정 구체예에서, NO_x 를 함유하는 기체는 $5,000\text{hr}^{-1}$ 내지 $500,000\text{hr}^{-1}$ 의 기체 시간 공간 속도에서 SCR 촉매와 접촉된다. 특정 구체예에서, 1:1 $\text{NH}_3:\text{NO}$ 및 4:3 $\text{NH}_3:\text{NO}_2$ 에서 계산되었을 때 이론적 암모니아의 약 60% 내지 약 200%가 SCR 촉매와 접촉된다. 상기 방법의 특정 구체예에

서, SCR 촉매와 접촉하는 기체 중의 NO:NO2 비는 부피 기준으로 약 4:1 내지 약 1:3이다.

[0102] 다음 실시예들은 단지 예시를 위해서만 제공된다.

[0103] 실시예

[0104] 실시예 1 - 프레쉬 3wt% Cu/SSZ-13(알루미노실리케이트 CHA) 촉매의 제조 방법

[0105] 상업적으로 입수가능한 SSZ-13 제올라이트(CHA)를 NH_4NO_3 의 용액 중에서 NH_4^+ 이온 교환한 다음 여과했다. 결과의 재료를 교반하면서 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 의 수성 용액에 첨가했다. 슬러리를 여과한 다음, 세척하고 건조시켰다. 이 과정을 반복하여 원하는 금속 로딩량을 달성할 수 있다. 최종 생성물을 하소시켰다. 이 실시예에 따라서 제조된 재료를 본원에서 "프레쉬"라고 한다.

[0106] 실시예 2 - 프레쉬 5wt% Fe/Beat 촉매의 제조 방법

[0107] 상업적으로 입수가능한 Beta 제올라이트를 NH_4NO_3 의 용액 중에서 NH_4^+ 이온 교환한 다음 여과했다. 결과의 재료를 교반하면서 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 의 수성 용액에 첨가했다. 슬러리를 여과한 다음, 세척하고 건조시켰다. 이 과정을 반복하여 원하는 금속 로딩량을 달성할 수 있다. 최종 생성물을 하소시켰다. 이 실시예에 따라서 제조된 재료를 본원에서 "프레쉬"라고 한다.

[0108] 실시예 3 - 촉매 혼합물

[0109] 프레쉬 촉매와 시효된 촉매의 중량 기준으로 1:3 Fe/Beta:Cu/SSZ-13의 분리된 물리적 혼합물을 실시예 1 및 2에 따라서 제조된 샘플의 물리적 혼합물에 대해서 제조했다. 마찬가지로, 중량 기준으로 1:3 BEA-페로실리케이트:CuSSZ-13의 물리적 혼합물을 제조했다.

[0110] 실시예 4 - NO_x 전환 활성 테스트

[0111] 실시예 1, 2 및 3에 따라서 제조된 프레쉬 분말 샘플의 활성을 다음의 가스 혼합물을 사용하여 실험실 장치에서 250°C에서 테스트했다: 125ppm NO, 375ppm NO_2 , 750ppm NH_3 , 14% O_2 , 4.5% H_2O , 4.5% CO_2 , 나머지 N_2 , 공간 속도 $60,000\text{hr}^{-1}$. 샘플의 하류에서 20ppm NH_3 가 검출되면 테스트를 중단한다. 결과가 도 3에 도시된다.

[0112] 이 결과로부터 Fe/Beta 샘플이 빠른 일시적 반응과 제한적인 최대 전환을 가진다는 것을 알 수 있다. 또한, Cu/SSZ-13 및 Fe/Beta + Cu/SSZ-13 혼합물과 비교하여 이 테스트에서는 NH_3 가 초기에 빠져나간다. 일시적 반응은 촉매 상의 NH_3 충전 수준이 증가함에 따라 NO_x 전환이 증가하는 속도로서 정의된다. Cu/SSZ-13는 더 좋은 높은 최대 전환을 나타내지만, 일시적 반응은 느렸다. Fe/Beta와 Cu/SSZ-13의 조합은 빠른 일시적 반응, 높은 최대 전환을 제공하며, 또한 중간 NH_3 충전 수준에서 개별 성분보다 높은 전환을 나타내는데, 이것은 상승작용의 증거이다. 예비-시효된 1:3 Fe/Beta:Cu/SSZ-13도 역시 개선된 결과를 제공할 것이다.

[0113] 실시예 5 - 혼합물, 층, 및 구역 조합의 비교

[0114] 1:3 (중량 기준) BEA-페로실리케이트:CuSSZ-13 조합의 3개 샘플을 제조하고, 혼합물, 구역, 및 층으로서 기판에 각각 코팅했다. 3개의 코팅된 기판을 NO:NO₂ 비가 약 50:50인 것을 제외하면 실시예 4에 설명된 것과 유사한 테스트 환경에 노출시켰다. 결과가 도 5에 도시된다.

[0115] 이 결과로부터 구역과 혼합물이 혼합물과 비교하여 더 높은 NO_x 전환을 달성한다는 것을 알 수 있다.

[0116] 실시예 6 - N₂O 형성

[0117] 1:3 (중량 기준) FeBEA:CuSSZ-13 조합의 한 샘플과 1:3 (중량 기준) BEA-페로실리케이트:CuSSZ-13 조합의 3개 샘플을 제조한 다음, 각각 기판에 코팅했다. FeBEA:CuSSZ-13 조합은 혼합물로서 코팅했고, BEA-페로실리케이트:CuSSZ-13 조합의 샘플은 혼합물, 구역 및 층으로 각각 코팅했다. 각 샘플을 NH_3 투입 (20ppm 슬립)과 조합한 시뮬레이트된 디젤 배기 가스에 노출시켰다. 노출 동안 평균 N₂O 형성을 기록했으며, 도 6a 및 6b에 도시된다.

[0118] FeBEA:CuSSZ-13 혼합물이 상당한 N₂O를 생산하며, 그 결과 최대 전환 및 "N₂ 선택적" 일시적 반응이 분명히 감

소한다는 것이 확실하다. 이런 전환 감소는 또한 독립적으로 평가된 두 성분에 대해 관찰된 것보다 더 크다. 놀랍게도, BEA-페로실리케이트:CuSSZ-13 혼합물은 어떤 다른 CuSSZ-13/제올라이트 혼합물에서 관찰된 것보다 실질적으로 적은 N₂O를 생산한다. 그러나, BEA-페로실리케이트:CuSSZ-13의 충돌 및 구역들은 혼합물에서 관찰된 것보다 적은 N₂O를 유지하면서, 또한 상이한 NO_x 수준에서 개선된 일시적 반응을 나타낸다(도 7 참조).

[0119] 실시예 7 - NO:NO₂ 비의 효과

[0120] BEA-페로실리케이트:CuSSZ-13의 4개 샘플을 제조하고, NH₃ 환원제와 조합한 시뮬레이트된 디젤 배기 가스에 노출되는 동안의 NO_x 전환 용량에 대해 테스트했다. 테스트는 250°C 및 약 60,000/hr의 기체 시간 공간 속도에서 수행되었다. 결과는 아래 표에 제공된다. 여기서, 기준("ref") 촉매는 CuSSZ-13이고, "저 충전"은 배기 가스에서 약 0.5g/L 미만의 NH₃ 수준을 말하며, "고 충전"은 배기 가스에서 약 1g/L 이상의 NH₃를 말한다.

	0% NO ₂	50% NO ₂	75% NO ₂
3:1 BEA-페로실리케이트: CuSSZ-13 (혼합물)	ref보다 양호	ref보다 양호	저충전시 유사, 고충전시 양호
1:1 BEA-페로실리케이트: CuSSZ-13 (혼합물)	ref보다 저충전시 불량, 고충전시 양호	ref보다 양호	저충전시 유사, 고충전시 양호
1:3 BEA-페로실리케이트: CuSSZ-13 (구역)	ref와 유사	ref보다 훨씬 더 양호 훨씬 양호한 선택성	저충전시 ref보다 양호, 고충전시 유사
1:3 BEA-페로실리케이트가 CuSSZ-13 위에 적층됨	ref와 유사	ref보다 훨씬 더 양호 훨씬 양호한 선택성	저충전시 ref보다 양호, 고충전시 유사

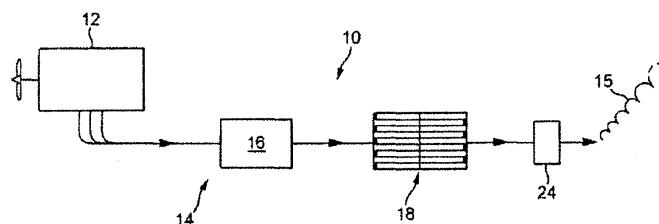
[0121]

[0122] 실시예 8 - 다수 조합

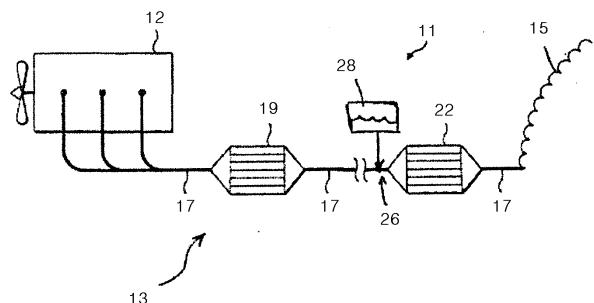
[0123] FeBEA, CuSSZ-13, 및 BEA-페로실리케이트의 샘플을 제조하고, 도 8a-8c에 도시된 지시된 조합 및 다수 조합으로 조합했다. 관례대로 비는 중량 기준이고, 혼합물은 팔호에 나타내며, 구역은 "://"로 표시되고, 제 1 성분은 촉매를 지나는 가스 흐름과 관련하여 상류에 배치된다. 조합 및 다수 조합은 각각 NH₃ 환원제를 함유하는 시뮬레이트된 디젤 가스 배기 가스 스트림에 노출되었다. 배기 가스 중의 NO:NO₂ 비는 상이한 조건에서 촉매를 테스트하기 위해서 100% NO, 50:50 NO:NO₂(중량 기준), 및 75% NO₂(중량 기준)로 다양하게 했다. 각 조합 또는 다수 조합을 NH₃ 충전 수준의 함수로서 NO_x 전환(N₂O 형성에 대해 보정된)에 대해 평가했다.

도면

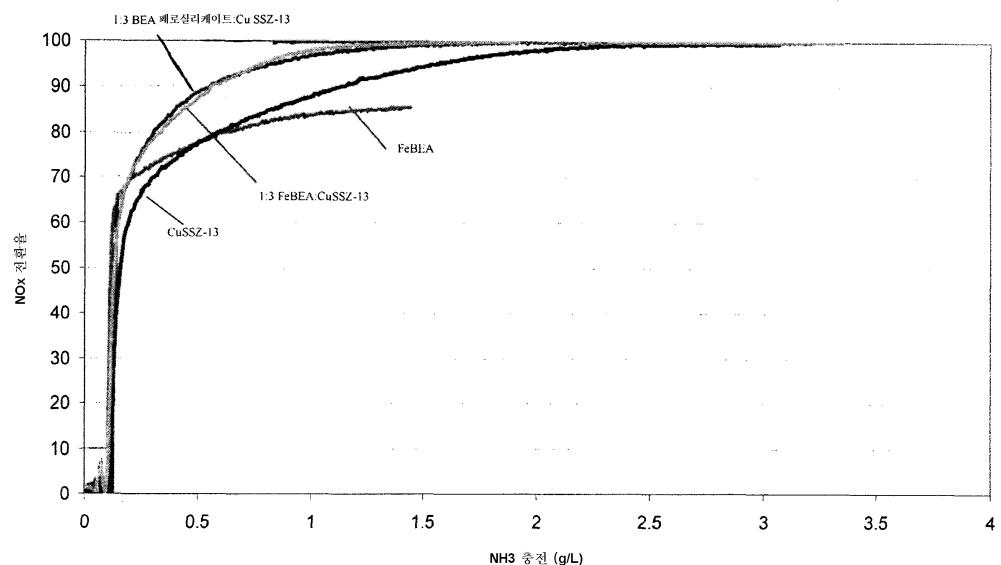
도면1



도면2



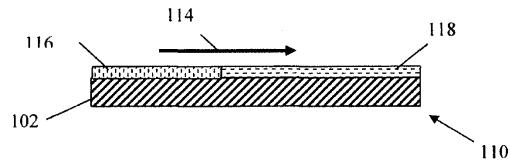
도면3



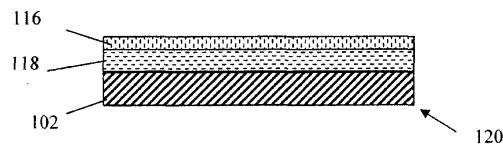
도면4a



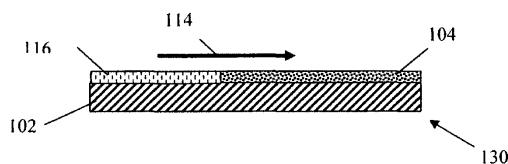
도면4b



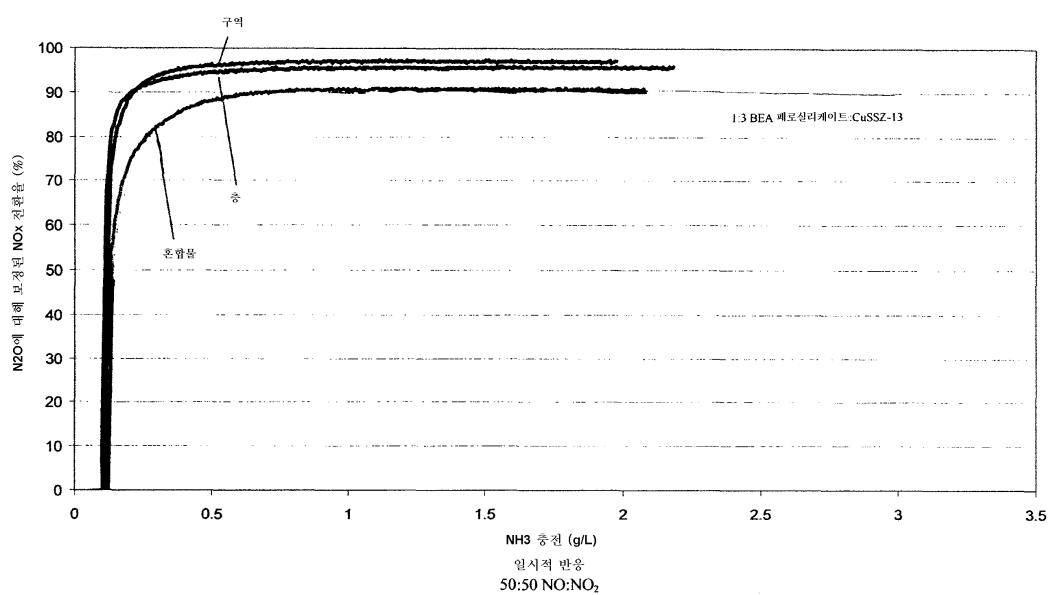
도면4c



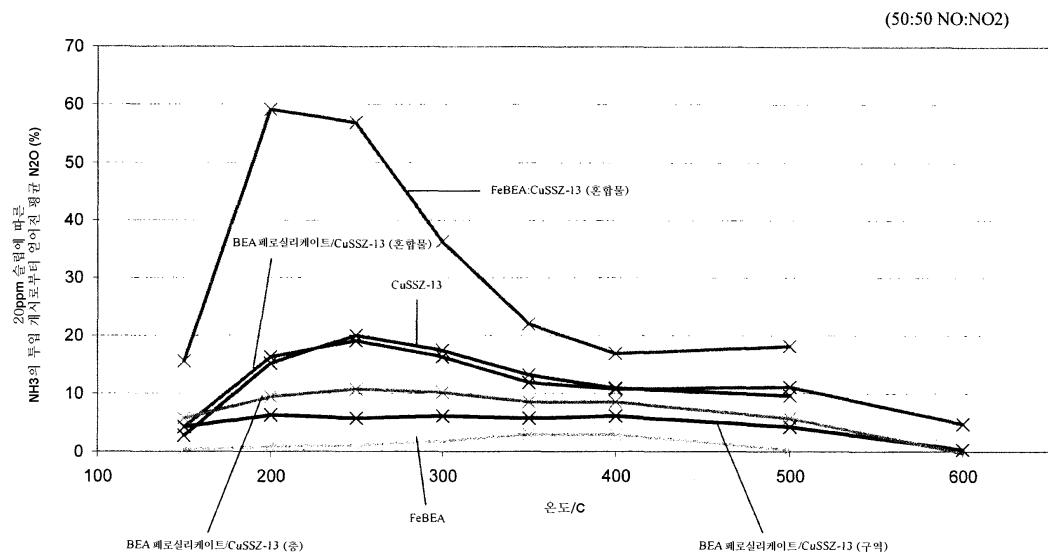
도면4d



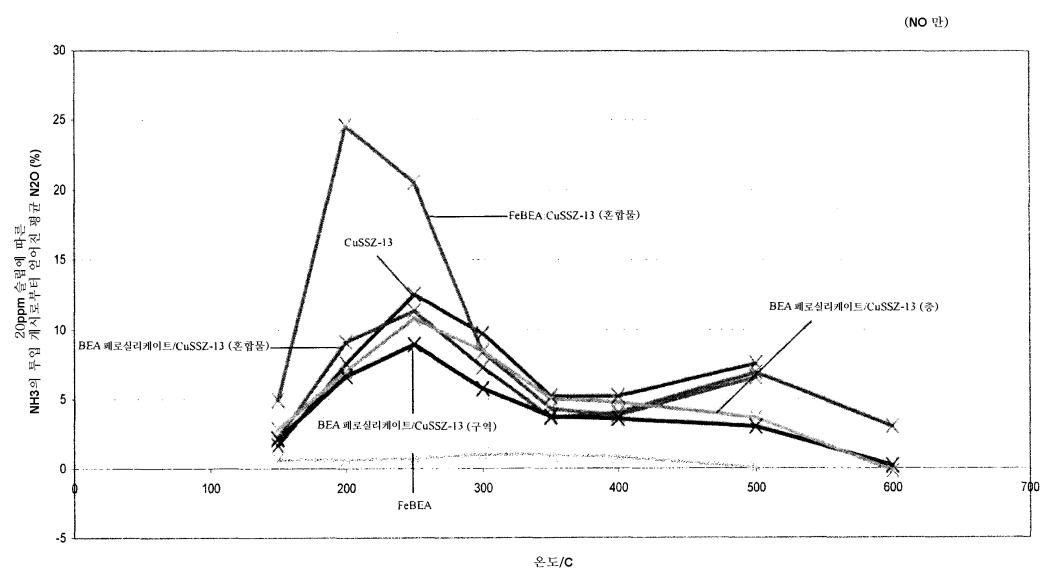
도면5



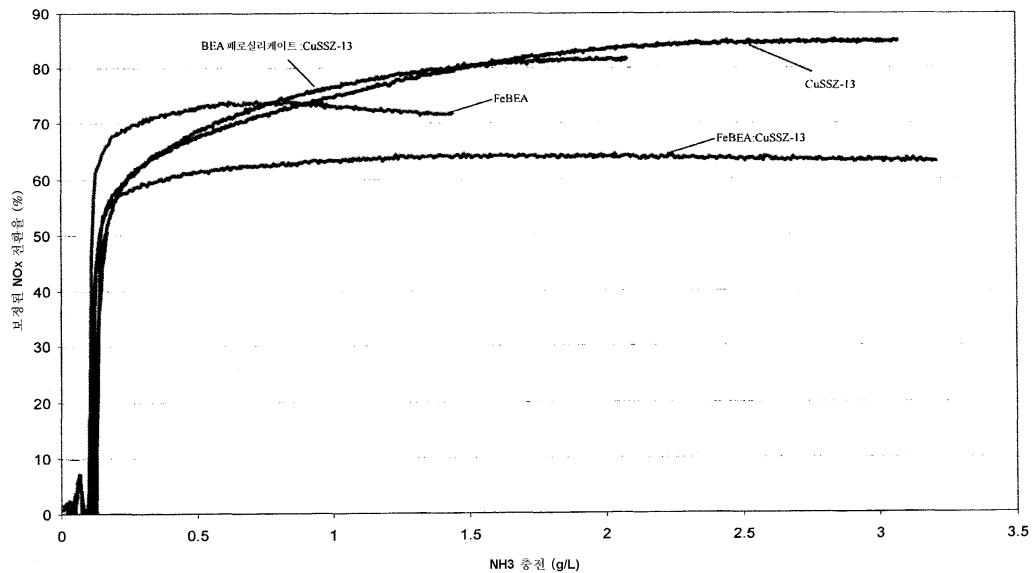
도면6a



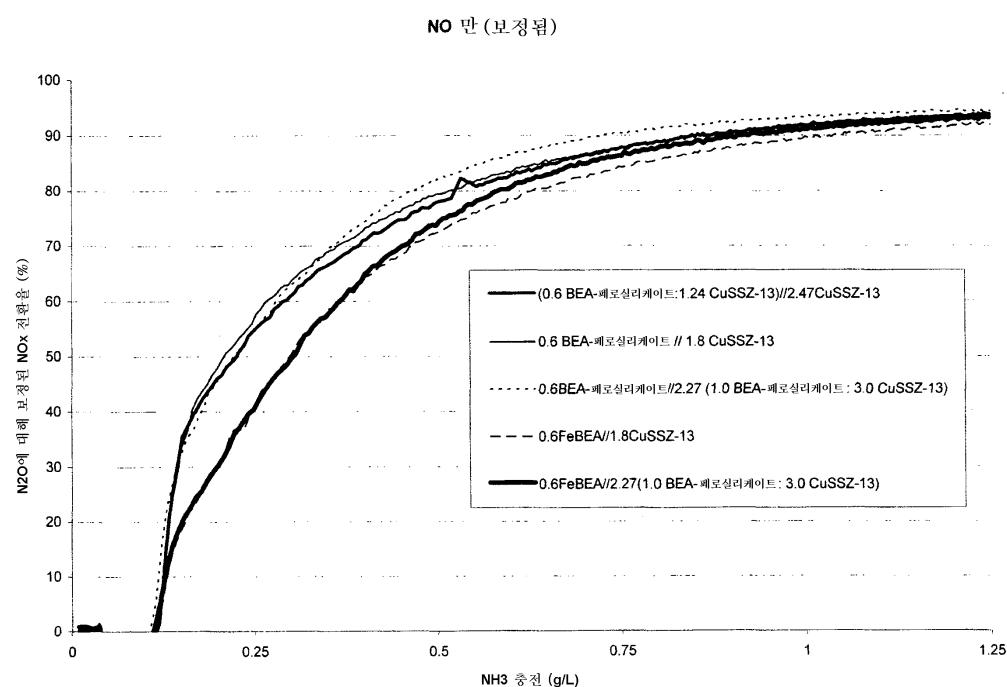
도면6b



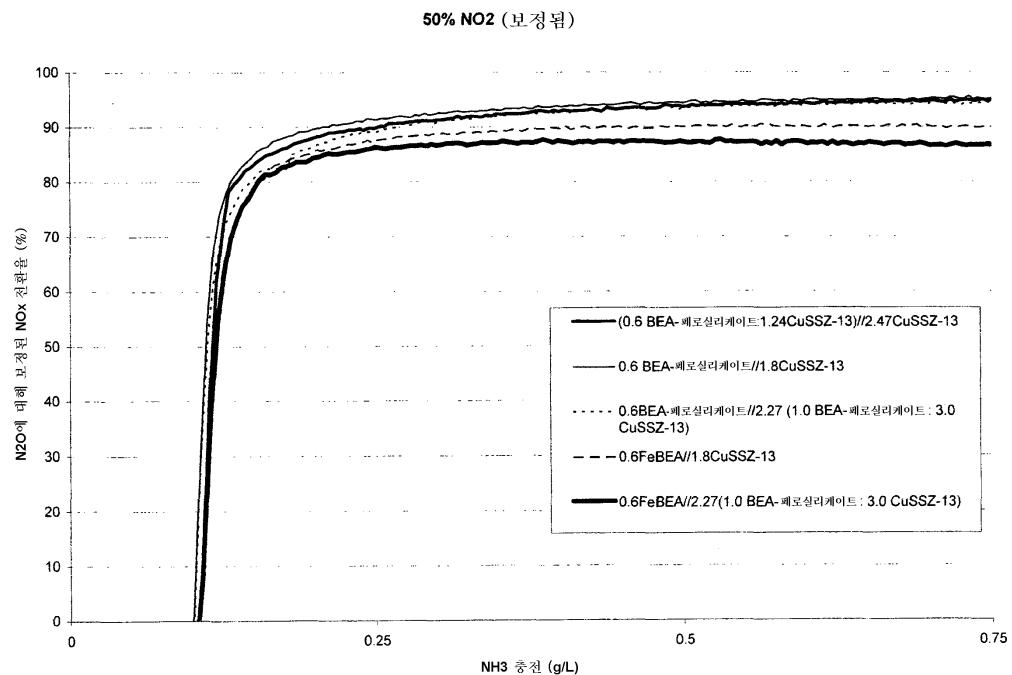
도면7



도면8a



도면8b



도면8c

