



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0127108  
(43) 공개일자 2016년11월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B01J 37/00* (2006.01) *B01D 53/86* (2006.01)  
*B01D 53/94* (2006.01) *B01J 29/85* (2006.01)  
*B01J 37/02* (2006.01)

(52) CPC특허분류  
*B01J 37/0018* (2013.01)  
*B01D 53/8628* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7026799

(22) 출원일자(국제) 2015년02월27일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2016년09월27일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2015/050579

(87) 국제공개번호 WO 2015/128668

국제공개일자 2015년09월03일

(30) 우선권주장

61/946,075 2014년02월28일 미국(US)

(71) 출원인  
존슨 맷제이 퍼블릭 리미티드 컴파니  
영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링던 스트리트 25  
5티에이치 플로어

(72) 발명자  
콜리어 질리안 엘레인  
영국 버크셔 알쥐4 7엔엘 리딩 캐버샵 모어캠브  
애비뉴 12  
디담스 폴  
영국 허트포드셔 에스쥐7 5에이엘 발독 이크널드  
웨이 42  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
송봉식, 정삼영

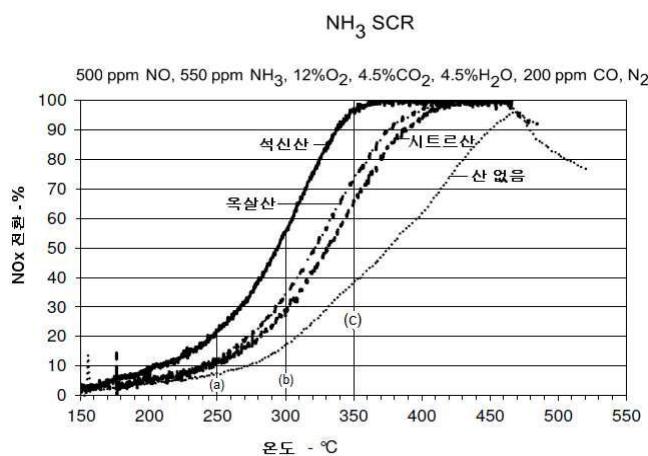
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 개선된 저온 성능을 가진 SCR 촉매, 및 그것의 제조 및 사용 방법

### (57) 요약

분자체를 적어도 하나의 이온성 철 종 및 적어도 하나의 유기 화합물과 조합하여 혼합물을 형성하고, 다음에 혼합물을 하소하여 적어도 하나의 유기 화합물을 제거함으로써 SCR-활성 분자체 기반 촉매가 제조된다. 이 과정은 유기 화합물로 처리되지 않은 철-함유 분자체와 비교하여 분자체 내에 철의 분산을 개선한다. 철-함유 페리아라이트 제올라이트는 노화 또는 수증기 노출 전 배기 가스에서 300°C에서 25%를 초과하는 전환의, NH<sub>3</sub> 또는 요소에 의한 질소 산화물의 선택적 촉매 환원을 나타낸다. 철-함유 베타 제올라이트는 10% H<sub>2</sub>O의 존재하에 700°C에서 20시간 동안 노화 후 배기 가스에서 (a) 300°C에서 40% 초과 전환 및 (b) 400°C에서 80% 초과 전환의, NH<sub>3</sub> 또는 요소에 의한 질소 산화물의 선택적 촉매 환원을 나타낸다.

### 대 표 도



(52) CPC특허분류

*B01D 53/9418* (2013.01)

*B01J 29/072* (2013.01)

*B01J 29/46* (2013.01)

*B01J 29/68* (2013.01)

*B01J 29/7615* (2013.01)

*B01J 29/763* (2013.01)

*B01J 29/85* (2013.01)

*B01J 37/0203* (2013.01)

*B01J 37/0234* (2013.01)

(72) 발명자

듀란-마틴 테지레

영국 버크셔 알쥐30 2디와이 리딩 벡슬레이 코트

32

모 천화

영국 버크셔 에스엘3 7피에이치 슬라우 벡랜드 애

비뉴 34

라자람 라이 라오

영국 버크셔 에스엘3 7피에이치 슬라우 벡랜드

에비뉴 34

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

분자체를 적어도 하나의 이온성 철 종 및 적어도 하나의 유기 화합물과 조합하여 혼합물을 형성하는 단계; 및 혼합물을 하소함으로써 적어도 하나의 유기 화합물을 제거하는 단계  
를 포함하는, SCR-활성 분자체 기반 촉매의 제조 방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 적어도 하나의 이온성 철 종 및 적어도 하나의 유기 화합물은 약 1:1 내지 약 1:10의 몰 비로 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 3

분자체를 적어도 하나의 이온성 철 종 및 적어도 하나의 유기 화합물과 조합하여 혼합물을 형성하는 단계;  
혼합물을 하소하고 적어도 하나의 유기 화합물을 제거하는 단계;  
혼합물을 압출하거나 기판 위에 혼합물을 코팅함으로써 촉매 구조물을 형성하는 단계; 및  
처리될 가스 및 선택적 촉매 환원에서 시약인 암모니아 또는 요소를 위한 하나 이상의 입구를 가진 하우징 내에  
촉매 구조물을 장착하는 단계  
를 포함하는, 선택적 촉매 환원에 의해서 가스 스트림 중의 질소 산화물을 감소시키기 위한 촉매 모듈의 제조  
방법.

#### 청구항 4

분자체, 적어도 하나의 이온성 철 종 및 적어도 하나의 유기 화합물을 포함하는 혼합물을 형성함으로써 워시코트를 제조하는 단계,  
기판에 워시코트를 적용하는 단계,  
코팅된 혼합물을 하소하고 적어도 하나의 유기 화합물을 제거하여 촉매 구조물을 형성하는 단계, 및  
선택적 촉매 환원에서 암모니아 또는 요소와 같은 환원제로 처리될 가스를 위한 하나 이상의 입구를 가진 하우징 내에 촉매 구조물을 장착하는 단계  
를 포함하는, 선택적 촉매 환원에 의해서 가스 스트림 중의 질소 산화물을 감소시키기 위한 촉매 모듈의 제조  
방법.

#### 청구항 5

질소 산화물의 환원이 노화 또는 수증기 노출 전에 측정되는 경우, 유기 화합물로 처리되지 않은 비교용 철-함유 제올라이트보다 적어도 20% 더 크게, 배기 가스에서 300°C에서 NH<sub>3</sub> 또는 요소에 의한 질소 산화물의 선택적 촉매 환원을 나타내는 철-함유 제올라이트.

#### 청구항 6

(a) 10% H<sub>2</sub>O의 존재하에 700°C에서 20시간 동안 노화 후 배기 가스에서 300°C에서 40%를 초과하는 전환; 및 (b)  
10% H<sub>2</sub>O의 존재하에 700°C에서 20시간 동안 노화 후 배기 가스에서 400°C에서 80%를 초과하는 전환의, NH<sub>3</sub> 또는  
요소에 의한 질소 산화물의 선택적 촉매 환원을 나타내는 철-함유 제올라이트.

#### 청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서, 제올라이트가 베타-제올라이트인 것을 특징으로 하는 철-함유 제올라이트.

#### 청구항 8

(a) CS = 0.34 mm/s 및 QS = 0.92 mm/s; 및

(b) CS = 0.48 mm/s 및 QS = 2.4 mm/s

의 이성질체 이동(CS) 및 사중향 갈라짐(QS)을 가진 2개의 이중향, 및

H = 49.1 T, CS = 0.38 mm/s를 가진 육중향

을 포함하며, 상기 CS 및 QS의 값은  $\pm 0.02$  mm/s인, 빙스바우어 스펙트럼을 가진 SCR-활성 철-함유 페리아라이트.

#### 청구항 9

분자체를 적어도 하나의 이온성 철 종 및 적어도 하나의 유기 화합물과 조합하여 혼합물을 형성하는 단계;

혼합물을 하소하고 적어도 하나의 유기 화합물을 제거하는 단계;

혼합물을 압출하거나 기판 위에 혼합물을 코팅함으로써 촉매 구조물을 형성하는 단계; 및

처리될 가스 및 선택적 촉매 환원에서 시약인 암모니아 또는 요소를 위한 하나 이상의 입구를 가진 하우징 내에 촉매 구조물을 장착하는 단계

를 포함하는, 선택적 촉매 환원에 의해서 가스 스트림 중의 질소 산화물을 감소시키기 위한 촉매 모듈의 제조 방법.

#### 청구항 10

분자체, 적어도 하나의 이온성 철 종 및 적어도 하나의 유기 화합물을 포함하는 혼합물을 형성함으로써 워시코드를 제조하는 단계,

기판에 워시코드를 적용하는 단계,

코팅된 혼합물을 하소하고 적어도 하나의 유기 화합물을 제거하여 촉매 구조물을 형성하는 단계, 및

선택적 촉매 환원에서 암모니아 또는 요소와 같은 환원제로 처리될 가스를 위한 하나 이상의 입구를 가진 하우징 내에 촉매 구조물을 장착하는 단계

를 포함하는, 선택적 촉매 환원에 의해서 가스 스트림 중의 질소 산화물을 감소시키기 위한 촉매 모듈의 제조 방법.

#### 청구항 11

제 1 항, 제 9 항 및 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 분자체는 제올라이트 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO)인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 12

제 1 항, 제 9 항 및 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 분자체는 베타-제올라이트, ZSM-5, 페리아라이트, 카바자이트, AFX, AEI, SFW, SAPO-34, SAPO-56, SAPO-18 또는 SAV SAPO STA-7인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 13

제 1 항, 제 9 항 및 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 화합물은 산소-함유 유기 화합물 또는 질소-함유 화합물인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 14

제 1 항, 제 9 항 및 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 화합물은 폴리카복실산, 테트라알킬 암모늄 염 또는 트리알킬아민인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 15**

제 1 항, 제 9 항 및 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 화합물은 L-아스코르브산, 시트르산, 석신산, 옥살산, 수크로오스, 글루코오스, 에틸렌글리콜, 에틸렌디아민, 테트라메틸 암모늄 하이드록시드, 테트라에틸 암모늄 하이드록시드, 테트라프로필암모늄 브로마이드, 아다만틴-치환 테트라알킬 암모늄 하이드록시드, 트리에틸 메틸 암모늄 염, 테트라-n-프로필암모늄 염, 피롤리딘, 디-n-프로필아민 또는 디아미노옥탄, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 16**

제 1 항, 제 9 항 및 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조합은 액체상 이온-교환, 초기 습윤 함침, 습윤 함침, 분무 건조 및 고체-상태 혼합 기술을 통해서 용해된 철 염으로서 적어도 하나의 이온성 철 종과 적어도 하나의 유기 화합물을 분자체에 도입하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 17**

제 16 항에 있어서, 적어도 하나의 용해된 철 염은 질산철, 황산철, 암모늄 철 옥살레이트, 염화철, 철 아세테이트, 철 암모늄 설페이트, 및 철 암모늄 시트레이트로 구성되는 군으로부터 선택되며, 철은 Fe(II) 또는 Fe(III), 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 18**

질소 산화물의 환원이 노화 또는 수증기 노출 전에 측정되는 경우, 유기 화합물로 처리되지 않은 비교용 제올라이트보다 적어도 20% 더 크게, 배기 가스에서 300°C에서 NH<sub>3</sub> 또는 요소에 의한 질소 산화물의 선택적 촉매 환원을 나타내는 철-함유 제올라이트.

**청구항 19**

(a) 10% H<sub>2</sub>O의 존재하에 700°C에서 20시간 동안 노화 후 배기 가스에서 300°C에서 40%를 초과하는 전환; 및 (b) 10% H<sub>2</sub>O의 존재하에 700°C에서 20시간 동안 노화 후 배기 가스에서 400°C에서 80%를 초과하는 전환의, NH<sub>3</sub> 또는 요소에 의한 질소 산화물의 선택적 촉매 환원을 나타내는 철-함유 제올라이트.

**청구항 20**

제 18 항 또는 제 19 항에 있어서, 제올라이트는 베타-제올라이트인 것을 특징으로 하는 철-함유 제올라이트.

**발명의 설명****기술 분야**

[0001]

본 발명은 일반적으로 암모니아(NH<sub>3</sub>)나 요소(CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)와 같은 질소성 환원제를 사용하여 가스 스트림에 존재하는 질소 산화물(NO<sub>x</sub>)을 질소로 선택적으로 전환하는데 사용되는 분자체 기반 촉매에 관한 것이며, 특히 종래의 Fe 제올라이트 촉매와 관련하여 상대적으로 저온에서 특히 활성인 Fe-함유 촉매에 관한 것이다. 이들 촉매에서 분자체는 바람직하게 제올라이트 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO)이다.

**배경 기술**

[0002]

선택적 촉매 환원(SCR) 시스템은 NO<sub>x</sub>를 원소 질소를 환원하기 위한 환원제로서 NH<sub>3</sub>를 이용한다. SCR 기술의 원칙적 적용은 전동 차량의 내연 엔진, 특히 린번 내연 엔진으로부터의 NO<sub>x</sub> 배출물의 처리에서이다. SCR 시스템은 또한 파워 플랜트와 같은 NO<sub>x</sub>의 고정식 공급원에 적용된다.

[0003]

SCR 촉매의 한 부류는 전이금속 교환된 제올라이트이다. 바나듐계 SCR 촉매는 이들의 열 불안정성으로 인하여 고온 환경에서 부적합하다. 이것은 구리 및 철 촉진된 제올라이트의 발생을 초래했다. 구리 제올라이트 촉매는 상대적으로 저온(약 180°C 내지 약 250°C)에서 높은 NO<sub>x</sub> 전환(90% 이상)을 달성하지만, 이들은 상대적으로

고온(약 450°C 초과)에서 효과적이려면 상당량의 요소의 분사를 필요로 한다. 종래의 철 제올라이트 촉매는 350°C를 넘는 온도에서 NO<sub>x</sub>의 높은 전환(90% 이상)을 달성하지만, 정상 디젤 엔진 배기에 더 전형적인 저온에서는(약 180°C 내지 약 250°C) 높은 수준의 NO<sub>2</sub>(총 NO<sub>x</sub> 수준의 50%, 즉 1:1 NO<sub>2</sub>:NO)의 존재하에서만 높은 전환(최대 약 90%)이 얻어진다.

[0004] 따라서, 개선된 저온(약 180°C 내지 약 300°C) 성능 및/또는 개선된 노화 내성을 가진 SCR 촉매를 제공하는 것이 바람직하다.

### 발명의 내용

[0005] 본 발명은 철이 분자체에 도입된 때 특정 그룹의 유기 화합물의 존재가 분자체의 철-교환 부위에 철의 분산을 개선할 수 있고, 이로써 분자체의 저온 성능 및/또는 노화 내성을 개선할 수 있다는 본 발명자들의 놀라운 발견을 반영한다. 이를 촉매에서 분자체는 바람직하게 제올라이트 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO)이다.

[0006] 따라서, 한 양태에서, 본 발명은 분자체, 바람직하게 제올라이트 또는 SAPO를 적어도 하나의 이온성 철 종 및 적어도 하나의 유기 화합물과 조합하여 혼합물을 형성하는 단계; 및 혼합물을 하소하여 적어도 하나의 유기 화합물을 제거하는 단계를 포함하는, SCR-활성 분자체 기반 촉매를 제조하는 방법에 관한 것이다. 적어도 하나의 유기 화합물의 제거는 연소 및 분해를 포함하는 다양한 과정을 통해서 일어날 수 있다.

[0007] 분자체는 바람직하게 BEA(베타-제올라이트), MFI(ZSM-5), FER(페리아라이트), CHA(카바자이트), AFX, AEI, SFW, SAPO-34, SAPO-56, SAPO-18 또는 SAV SAPO STA-7이다.

[0008] 유기 화합물은 산소-함유 유기 화합물, 예컨대 하나 이상의 폴리카복실산, 질소-함유 화합물, 예컨대 하나 이상의 테트라알킬암모늄 염, 또는 하나 이상의 트리알킬아민 또는 이들의 혼합물이다. 바람직하게, 유기 화합물은 L-아스코르브산, 시트르산, 석신산, 옥살산, 수크로오스, 글루코오스, 에틸렌글리콜, 에틸렌디아민, 피롤리딘, 디-n-프로필아민, 디아미노옥탄, 테트라메틸암모늄 하이드록시드, 테트라에틸암모늄 하이드록시드, 테트라프로필암모늄 브로마이드, 아다만틴-치환 테트라알킬암모늄 하이드록시드, 트리에틸메틸암모늄 염, 및 테트라-n-프로필암모늄 염으로 구성되는 군으로부터 선택된다. 이들 화합물은 전통적인 유기 화합물로 명명된다. 여기 사용된 용어 유기 화합물은 또한 금속 복합체 또는 염을 포함하며, 이 경우 이온 중 하나가 유기 기이다. 바람직하게, 염은 철 및 이온성 유기 기, 예컨대 아세테이트, 시트레이트, 석시네이트, 글루코네이트 등을 포함한다. 이 방법은 복수의 유기 화합물을 사용할 수 있는데, 예컨대 전통적인 유기 화합물 및 상기 설명된 철 유기 염 또는 금속 유기 복합체를 사용할 수 있다.

[0009] 이 방법은 분자체, 바람직하게 제올라이트 또는 SAPO를 적어도 하나의 이온성 청 화합물 및 적어도 하나의 유기 화합물과 조합하는 단계, 및 액체상 이온-교환, 초기 습윤 합침, 습윤 합침, 분무 건조 및 고체-상태 혼합 기술과 같은 적합한 촉매 제조 방법을 통해 분자체에 철 화합물을 도입하는 단계를 포함한다. 이들 고체-상태 기술은 간단한 느슨한 혼합에서부터 분쇄를 거쳐서 볼 밀링과 같은 고 에너지 혼합 방법에까지 이른다.

[0010] 바람직하게, 적어도 하나의 용해된 철 염은 질산철, 황산철, 암모늄 철 옥살레이트, 염화철, 철 아세테이트, 철 암모늄 살레이트, 및 철 암모늄 시트레이트로 구성되는 군으로부터 선택된 하나 이상의 구성원이며, 철은 Fe(II) 또는 Fe(III), 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0011] 적어도 하나의 이온성 철 종 및 적어도 하나의 유기 화합물은 약 1:1 내지 약 1:10, 바람직하게 약 1:2 내지 약 1:8, 더 바람직하게 약 1:3 내지 약 1:6, 및 가장 바람직하게 약 1:4의 몰 비로 존재한다.

[0012] 하소는 약 1 내지 약 3시간의 시간 동안 약 400 내지 약 600°C의 온도에서 수행된다.

[0013] 다른 양태에서, 본 발명은 또한 선택적 촉매 환원에 의해서 가스 스트림 중의 질소 산화물을 감소시키기 위한 촉매 모듈의 제조 방법에 관한 것이다. 촉매 모듈은 하우징 내에 촉매를 함유하는 장치이며, 하우징은 하우징으로 들어가는 가스 스트림을 위한 하나 이상의 입구, 및 가스가 하우징에서 촉매를 통과한 후 빠져나가기 위한 하나 이상의 출구를 포함한다. 촉매 모듈을 제조하는 방법은 분자체, 바람직하게 제올라이트 또는 SAPO를 적어도 하나의 이온성 철 종 및 적어도 하나의 유기 화합물과 조합하여 혼합물을 형성하는 단계, 혼합물을 하소하고 적어도 하나의 유기 화합물을 제거하는 단계, 기관에 하소된 혼합물을 압출하거나 기관 위에 하소된 혼합물을 코팅함으로써 촉매 구조물을 형성하는 단계, 및 선택적 촉매 환원에서 암모니아나 요소와 같은 환원제로 처리될 가스를 위한 하나 이상의 입구를 가진 하우징 내에 촉매 구조물을 장착하는 단계를 포함한다. 촉매 모듈은 또한 촉매체, 바람직하게 제올라이트 또는 SAPO, 적어도 하나의 이온성 철 종 및 적어도 하나의 유기 화합물을 포

함하는 혼합물을 형성함으로써 워시코트를 제조하는 단계, 기판에 워시코트를 적용하는 단계, 코팅된 혼합물을 하소하고 적어도 하나의 유기 화합물을 제거함으로써 촉매 구조물을 형성하는 단계, 및 선택적 촉매 환원에서 암모니아나 요소와 같은 환원제로 처리될 가스를 위한 하나 이상의 입구를 가진 하우징 내에 촉매 구조물을 장착하는 단계를 포함하는 방법에 의해서 제조될 수 있다.

[0014] 또 다른 양태에서, 본 발명은 철-함유 분자체, 바람직하게 제올라이트 또는 SAPO, 더 바람직하게 페리어라이트 제올라이트에 관한 것이며, 여기서 철-함유 분자체는 노화 또는 수증기 노출 전 배기 가스에서 300°C에서 약 25%를 초과하는 전환의, NH<sub>3</sub> 또는 요소에 의한 질소 산화물의 선택적 촉매 환원을 나타낸다. 바람직하게, 철-함유 분자체, 바람직하게 제올라이트 또는 SAPO, 더 바람직하게 페리어라이트 제올라이트는 30% 초과, 더 바람직하게 40% 초과, 더욱더 바람직하게 50% 초과, 가장 바람직하게 60% 초과인 300°C에서 질소 산화물의 전환을 제공한다.

[0015] 촉매의 제조에서 석신산의 사용은 석신산을 사용하지 않고 제조된 동일한 철-함유 분자체와 비교하여 철-함유 분자체, 바람직하게 제올라이트 또는 SAPO, 더 바람직하게 페리어라이트 제올라이트의 NO<sub>x</sub> 전환을 개선한다. 200°C 내지 350°C의 온도에서 석신산을 사용하여 제조된 촉매는 유기산을 사용하지 않고 제조된 유사한 촉매와 비교하여 대략 2배를 넘는 NO<sub>x</sub> 전환을 가진다. 300°C에서 석신산을 사용하여 제조된 촉매는 유기산을 사용하지 않고 제조된 촉매보다 대략 3배의 NO<sub>x</sub> 전환을 가질 수 있다.

[0016] 촉매의 제조에서 시트르산 또는 옥살산의 사용은 이를 산을 사용하지 않고 제조된 동일한 철-함유 분자체와 비교하여 철-함유 분자체, 바람직하게 제올라이트 또는 SAPO, 더 바람직하게 페리어라이트 제올라이트의 NO<sub>x</sub> 전환을 개선한다. 250°C에서 시트르산 또는 옥살산을 사용하여 제조된 촉매는 유기산을 사용하지 않고 제조된 비교용 촉매보다 큰 NO<sub>x</sub> 전환을 가진다. 300°C 및 350°C에서 시트르산 또는 옥살산을 사용하여 제조된 촉매는 유기산을 사용하지 않고 제조된 유사한 촉매의 전환보다 약 2배 더 큰 NO<sub>x</sub> 전환을 가진다.

[0017] 본 발명의 다른 양태에서, NO<sub>x</sub>의 비교용 전환에 필요한 온도는, 촉매가 유기산을 사용하지 않고 제조된 비교용 촉매와 비교하여 유기산을 사용하여 제조되었을 때 감소된다. 10% NO<sub>x</sub> 전환에 필요한 온도는 석신산, 옥살산, 시트르산을 사용하여 제조된 촉매와 산을 사용하지 않고 제조된 촉매에서 각각 약 200, 250, 250 및 275°C였다. 50% NO<sub>x</sub> 전환에 필요한 온도는 석신산, 옥살산, 시트르산을 사용하여 제조된 촉매와 산을 사용하지 않고 제조된 촉매에서 각각 약 300, 325, 325 및 375°C였다. 90% NO<sub>x</sub> 전환에 필요한 온도는 석신산, 옥살산, 시트르산을 사용하여 제조된 촉매와 산을 사용하지 않고 제조된 촉매에서 각각 약 340, 375, 390 및 450°C였다. 또한, 최대 NO<sub>x</sub> 전환이 일어나는 최저 온도는 석신산, 옥살산, 시트르산을 사용하여 제조된 촉매와 산을 사용하지 않고 제조된 촉매에서 더 낮으며, 온도는 각각 약 360, 400, 425 및 475°C이다.

[0018] 또 다른 양태에서, 본 발명은 철-함유 분자체, 바람직하게 제올라이트 또는 SAPO, 더 바람직하게 베타 제올라이트에 관한 것이며, 여기서 분자체는 a) 10% H<sub>2</sub>O의 존재하에 700°C에서 20시간 동안 노화 후 배기 가스에서 300°C에서 적어도 40%, 바람직하게 적어도 45%, 더 바람직하게 적어도 50% 전환의, NH<sub>3</sub> 또는 요소에 의한 질소 산화물의 제1 선택적 촉매 환원; 및 b) 10% H<sub>2</sub>O의 존재하에 700°C에서 20시간 동안 노화 후 배기 가스에서 400°C에서 적어도 80%의 전환의, NH<sub>3</sub> 또는 요소에 의한 질소 산화물의 제2 촉매 환원을 나타낸다. 바람직하게, NH<sub>3</sub> 또는 요소에 의한 질소 산화물의 제1 선택적 촉매 환원은 50%를 초과한다.

### 도면의 간단한 설명

[0019] 본 발명의 다른 목적, 특징 및 이점은 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대한 이후의 상세한 설명을 읽은 후 더욱 분명해질 것이다.

도 1은 유기 첨가제로서 시트르산, 석신산, 또는 옥살산을 사용하여 형성된 Fe/페리어라이트 제올라이트 및 유기 첨가제 없이 제조된 Fe/페리어라이트 제올라이트의 확산-반사율 UV-Vis 스펙트럼을 보여주는 그라프이다.

도 2는 뢁스바이어 분광법에 의해서 분석된 석신산을 사용하여 제조된 것과 사용하지 않고 제조된 샘플로부터의 피팅된 스펙트럼이다.

도 3은 유기 첨가제로서 시트르산, 석신산, 또는 옥살산을 사용하여 형성된 철 함유 페리어라이트 제올라이트

및 유기 첨가제 없이 제조된 Fe/페리어라이트 제올라이트를 사용한 NO<sub>x</sub> 전환을 예시하는 그래프이다.

도 4는 상이한 양의 석신산을 사용하여 형성된 철 페리어라이트 제올라이트 및 석신산을 사용하지 않고 제조된 Fe/페리어라이트 제올라이트를 사용한 NO<sub>x</sub> 전환을 예시하는 그래프이다.

도 5는 유기 첨가제로서 석신산을 사용하거나 사용하지 않고 상이한 철 염을 사용하여 형성된 철 페리어라이트 제올라이트를 사용한 NO<sub>x</sub> 전환을 예시하는 그래프이다.

도 6은 시트르산, 석신산을 사용하여 형성되거나 유기 첨가제를 사용하지 않고 형성된 Fe/베타 제올라이트의 화산-반사율 UV-Vis 스펙트럼을 보여주는 그래프이다.

도 7은 유기 첨가제로서 시트르산, 석신산 또는 에틸렌디아민을 사용하여 형성된 철-함유 베타 제올라이트 및 유기 첨가제 없이 제조된 철-함유 베타 제올라이트를 사용한 NO<sub>x</sub> 전환을 예시한 그래프이다.

도 8은 유기 첨가제로서 시트르산을 사용하고 상이한 철 염을 사용하여 형성된 철-함유 베타 제올라이트 및 유기 첨가제 없이 질산철을 사용하여 제조된 Fe/페리어라이트 제올라이트를 사용한 NO<sub>x</sub> 전환을 예시한 그래프이다.

도 9는 명시된 조건하에 열수 노화를 수행한 후, L-아스코르브산을 사용하지 않은(종래대로 제조된) 유사한 철-함유 베타 제올라이트와 L-아스코르브산을 사용하여 제조된 철-함유 베타 제올라이트를 사용하여 NO<sub>x</sub> 전환을 비교한 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020]

여기 사용된 용어 "하소하다" 또는 "하소"는 공기 또는 산소 중에서 고온으로 재료를 가열하는 것을 의미한다. 이 정의는 하소에 대한 IUPAC의 정의와 일치한다(IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A.D.McNaught and A.Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML 온라인 개정판: <http://goldbook.iupac.org> (2006-), M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; 업데이트, A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook.)

[0021]

용어 "주형"은 분자체에서 기공의 모양 및 크기를 제어하기 위하여 분자체를 제조하는 과정 동안 첨가되는 제제를 말한다. 분자체를 형성하는데 있어서 주형의 사용은 본 분야에 잘 알려져 있다.

[0022]

여기 사용된 용어 "약"은 대략을 의미한다. 명세서와 청구항 전체에서 사용된 근사하는 말은 관련된 기본 기능에 변화를 가져오지 않고 변할 수 있는 정량적 표현을 수식하기 위해 적용될 수 있다. 따라서, "약"과 같은 용어로 수식된 값은 명시된 정확한 값에 제한되어서는 안 된다. 용어 "약" 및 이 용어에 의해서 포함되는 특정한 수치값의 사용과 관련하여, 유의한 숫자의 수, 값의 정확도 및 용어가 사용된 맥락이 이 용어와 관련된 수치값을 결정하는데 중요하다. 예를 들어, 일련의 측정이 300°C 내지 500°C의 온도 범위에 걸쳐서 취해진다면, 측정이 25°C 간격으로 이루어진 경우, 용어 "약 400°C"는 387°C 내지 412°C의 범위를 포함하여 포함한다. "약"이 시를 말하는 시간 단위를 설명하는데 사용되었을 때, 언급된 값은 플러스 또는マイ너스 15분의 범위를 포함하여 포함한다. 예를 들어, "약 2시간"은 1시간 30분 내지 2시간 30분의 시간을 포함하여 포함하는 것을 의미한다. "약"이 2 성분의 양의 비율을 설명하는데 사용되었을 때, 비율은 반올림했을 때 언급된 비율을 제공하는 값을 포함한다. 예를 들어, 용어 "약 1:4"는 1:3.5 내지 1:4.4의 비를 가진 조성물을 포함하여 포함하는 것을 의미한다.

[0023]

분자체 및 이온성 철 화합물을 포함하는 조성물에서 특정 종류의 유기 재료의 존재는, 예를 들어 500°C의 온도에서 표준 공기 하소 동안 철 함유 분자체 기반 촉매의 저온 NH<sub>3</sub> SCR 활성을 실질적으로 개선할 수 있다. 여기 더욱 상세히 논의된 대로, 이 효과는 다수의 유기 분자(예를 들어 시트르산, 석신산, 아스코르브산, 옥살산)와 BEA(베타 제올라이트) 및 MFI(ZSM-5)와 같은 대 기공 제올라이트뿐 아니라 FER(페리어라이트)과 같은 중간 기공 제올라이트에 대해 관찰되었고, 또한 CHA(카바자이트), AFX, AEI 및 SFW와 같은 중간 기공 제올라이트에도 적용될 수 있을 것으로 예상된다. 또한, 이 효과는 SAPO-34, SAPO-56, SAPO-18 및 SAV SAPO STA-7와 같은 실리코알루미노포스페이트를 포함하는 다른 분자체에도 적용될 수 있을 것으로 예상된다.

[0024]

이 효과는 유기물의 존재로 인하여 아마도 국소 환원 환경에서 하소 동안 생성된 발열로 인한 철의 열 재분산 때문이다. Fe-제올라이트 상호작용이나 Fe-유기물 상호작용과 같은 Fe 부위의 성질에 일부 변화가 또한 증진된 활성에 기여할 수 있다. 이 효과는 또한 SAPO-34와 같은 실리코알루미노포스페이트를 포함하는 다른 분자체에

도 적용될 수 있을 것으로 예상된다.

[0025] 분자체에 유기 화합물의 혼입은 함침(액체상 이온-교환, 초기 습윤 함침, 습윤 함침 및 분무 건조와 같은 방법을 사용하여), 철 화합물과 유기 화합물의 공-함침, 및 고체-상태 혼합 기술을 사용한 촉매와의 물리적 혼합을 통해 일어날 수 있다. 이들 고체-상태 기술은 단순히 느슨한 혼합에서부터 분쇄를 거쳐서 고 에너지 혼합 방법에까지 이른다.

[0026] 약 1:1 내지 약 1:10의 철 대 유기 화합물의 몰 비가 고려되며, 바람직하게 약 1:2 내지 약 1:8, 더 바람직하게 약 1:3 내지 약 1:6, 더 바람직하게 약 1:4가 이용되어야 한다.

[0027] 철은 분자체의 합성 동안 동형 치환에 의해 분자체에 혼입될 수 있거나, 또는 대안적으로 철은 상기 설명된 기술에 의해서 분자체가 형성된 후 분자체에 혼입될 수 있다. 분자체의 합성 후 철을 혼입하는 것이 바람직하다.

[0028] 동형 치환으로부터 얻어진 프레임워크 철은 일반적으로, 예를 들어 미국특허 No. 6,890,501에서 논의된 대로 촉매 활성이 아닌 것으로 생각된다. 분자체의 결정 격자 내에 철의 존재는 격자 내 알루미늄 원자의 양 및 배열을 변경하며, 이것은 차례로 바람직하지 않은 방식으로 분자체의 성능에 영향을 줄 수 있다. 한편, 먼저 합성된 후 철 염과 조합된 분자체는 실질적으로 프레임워크-외 철만을 함유할 것이며, 본 발명의 기술은 촉매 활성 이온-교환 부위에 존재하는 철의 양을 증가시킨다.

[0029] 본원에서 확인된 화합물은 개선되어야 하는 제올라이트에 철의 분산을 촉진하는 것으로 판명되었다. 제올라이트를 제조하는데 사용된 주형의 일부는 여전히 존재할 수 있다. 이 효과는 또한 SAPO-34와 같은 실리코알루미노포스페이트(SAPO)를 포함하는 다른 분자체에도 적용될 수 있을 것으로 예상된다.

[0030] 또한, 본 발명에 따라서 사용하기 위한 바람직한 유기 화합물은 4차 암모늄 염 및 수산화물 및 알킬아민과 같은, 분자체의 합성 동안 구조지정제(또는 주형)로서 통상 사용되는 것들을 포함한다. 본 발명에서 이러한 화합물의 사용은 분자체의 합성 동안 사용된 주형 분자가 분자체의 합성을 지정하고 또한 여기 설명된 기술에 따라서 철의 분산을 개선하는 이중의 목적에 소용될 수 있다는 점에서 유익할 수 있다.

[0031] 이러한 주형 분자의 예들은 테트라메틸 암모늄 하이드록시드, 테트ラ프로필암모늄 브로마이드, 아다만틴-치환 테트라알킬 암모늄 하이드록시드 및 염, 에틸렌디아민 및 다른 종래의 구조지정제를 포함한다. 철 염은 바람직하게 분자체가 합성된 후지만 주형 분자가 하소에 의해서 제거되기 전에 첨가될 수 있기 때문에 이러한 화합물의 사용이 분자체의 격자에 철의 동형 치환을 반드시 포함하는 것은 아니다. 철 염이 분자체가 합성된 후 첨가되었을 때는 유의한 프레임워크 철이 보유되지 않는다.

[0032] 바람직하게, 분자체는 소 기공 또는 중간 기공이다. 제올라이트 및 SAPO-34와 같은 실리코알루미노포스페이트를 포함하는 소 기공 분자체, 또는 페리어라이트와 같은 제올라이트를 포함하는 어떤 중간 기공 분자체, 및 실리코알루미노포스페이트는 이들의 개선된 탄화수소 흡착 내성으로 인해서 유익하다. 탄화수소 관용성은 필터 재생 동안 발열로 인한 촉매 손상과 저온에서 SCR 반응 동안 억제 효과를 피하는 것을 돋는다. 본 발명의 분자체는 바람직하게 저온에서 개선된 철 분산 및 성능을 나타낸다(약 180°C 내지 약 300°C).

[0033] 개시된 분자체 기반 촉매로 처리될 수 있는 배기 가스의 종류의 비제한적 예들은 디젤 엔진으로부터의 것을 포함하는 자동차 배기를 포함한다. 개시된 분자체는 또한 파워 플랜트, 고정식 디젤 엔진 및 석탄-연료 플랜트와 같은 고정식 공급원으로부터의 배기를 처리하는데 적합하다.

[0034] 본 발명의 철-함유 분자체는 알루미나, 벤토나이트, 실리카, 또는 실리카-알루미나와 같은 적합한 내화성 바인더와 혼합되거나 그것으로 코팅된 미세한 분말의 형태로 제공될 수 있고, 적합한 내화성 기판에 부착되는 슬러리로 형성될 수 있다. 캐리어 기판은 "허니콤" 구조를 가질 수 있다. 이러한 캐리어는 구조를 통해서 연장된 많은 미세한 평행한 가스 유동 통로를 가진 것으로서 본 분야에 잘 알려져 있다.

[0035] 본 발명은 또한 다음 중 하나 이상에 따라서 한정될 수 있다:

[0036] 1) SCR-활성 분자체 기반 촉매를 제조하는 방법으로서,

[0037] 적어도 하나의 이온성 철 중 및 적어도 하나의 유기 화합물과 분자체를 조합하여 혼합물을 형성하는 단계; 및

[0038] 혼합물을 하소함으로써 적어도 하나의 유기 화합물을 제거하는 단계

[0039] 를 포함하는 방법.

[0040] 2) 1)에 따른 방법에 있어서, 분자체는 제올라이트 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO)인 방법.

- [0041] 3) 1)에 따른 방법에 있어서, 분자체는 BEA, MFI, FER, CHA, AFX, AEI, SFW, SAPO-34, SAPO-56, SAPO-18 또는 SAV SAPO STA-7인 방법.
- [0042] 4) 1)에 따른 방법에 있어서, 유기 화합물은 산소-함유 유기 화합물 또는 질소-함유 화합물인 방법.
- [0043] 5) 1)에 따른 방법에 있어서, 유기 화합물은 폴리카복실산, 테트라알킬 암모늄염 또는 트리알킬아민인 방법.
- [0044] 6) 1)에 따른 방법에 있어서, 유기 화합물은 L-아스코르브산, 시트르산, 석신산, 옥살산, 수크로오스, 글루코오스, 에틸렌글리콜 및 에틸렌디아민으로 구성되는 군으로부터 선택되는 방법.
- [0045] 7) 1)에 따른 방법에 있어서, 유기 화합물은 테트라메틸 암모늄 하이드록시드, 테트라에틸 암모늄 하이드록시드, 테트라프로필암모늄 브로마이드, 아다만틴-치환 테트라알킬 암모늄 하이드록시드, 트리에틸메틸 암모늄 염 및 테트라-n-프로필암모늄 염으로 구성되는 군으로부터 선택되는 방법.
- [0046] 8) 1)에 따른 방법에 있어서, 유기 화합물은 피롤리딘, 디-n-프로필아민 및 디아미노옥탄으로 구성되는 군으로부터 선택되는 방법.
- [0047] 9) 1)에 따른 방법에 있어서, 상기 조합 단계는 적어도 하나의 이온성 철 종 및 적어도 하나의 유기 화합물을 액체상 이온-교환, 초기 습윤 함침, 습윤 함침, 분무 건조 및 고체-상태 혼합 기술을 통해서 분자체에 도입하는 것을 포함하는 방법.
- [0048] 10) 1)에 따른 방법에 있어서, 적어도 하나의 용해된 철 염 및 상기 적어도 하나의 유기 화합물은 용액 상태인 방법.
- [0049] 11) 1)에 따른 방법에 있어서, 적어도 하나의 용해된 철 염은 질산철, 황산철, 암모늄 철 옥살레이트, 염화철, 철 아세테이트, 철 암모늄 셀페이트, 및 철 암모늄 시트레이트로 구성되는 군으로부터 선택되며, 철은 Fe(II) 또는 Fe(III), 또는 이들의 혼합물인 방법.
- [0050] 12) 1)에 따른 방법에 있어서, 분자체, 적어도 하나의 이온성 철 종 및 적어도 하나의 유기 화합물은 고체-상태 혼합 기술을 사용하여 조합되는 방법.
- [0051] 13) 1)에 따른 방법에 있어서, 적어도 하나의 이온성 철 종 및 적어도 하나의 유기 화합물은 약 1:1 내지 약 1:10의 물 비로 존재하는 방법.
- [0052] 14) 1)에 따른 방법에 있어서, 적어도 하나의 이온성 철 종 및 적어도 하나의 유기 화합물은 약 1:2 내지 약 1:8의 물 비로 존재하는 방법.
- [0053] 15) 1)에 따른 방법에 있어서, 적어도 하나의 이온성 철 종 및 적어도 하나의 유기 화합물은 약 1:3 내지 약 1:6의 물 비로 존재하는 방법.
- [0054] 16) 1)에 따른 방법에 있어서, 적어도 하나의 이온성 철 종 및 적어도 하나의 유기 화합물은 대략 1:4의 물 비로 존재하는 방법.
- [0055] 17) 1)에 따른 방법에 있어서, 하소 단계는 약 1 내지 약 3시간의 시간 동안 약 400 내지 약 600°C의 온도에서 수행되는 방법.
- [0056] 18) 선택적 촉매 환원에 의해서 가스 스트림 중의 질소 산화물을 감소시키기 위한 촉매 모듈의 제조 방법으로서,
- [0057] 적어도 하나의 이온성 철 종 및 적어도 하나의 유기 화합물과 분자체를 조합하여 혼합물을 형성하는 단계;
- [0058] 혼합물을 하소하고 적어도 하나의 유기 화합물을 제거하는 단계;
- [0059] 혼합물을 압출하거나 혼합물을 기판 위에 코팅함으로써 촉매 구조물을 형성하는 단계; 및
- [0060] 처리될 가스 및 선택적 촉매 환원에서 시약인 암모니아나 요소를 위한 하나 이상의 입구를 가진 하우징 내에 촉매 구조물을 장착하는 단계
- [0061] 를 포함하는 방법.
- [0062] 19) 선택적 촉매 환원에 의해서 가스 스트림 중의 질소 산화물을 감소시키기 위한 촉매 모듈의 제조 방법으로서,

- [0063] 분자체, 적어도 하나의 이온성 철 종 및 적어도 하나의 유기 화합물을 포함하는 혼합물을 형성함으로써 워시코트를 제조하는 단계,
- [0064] 워시코드를 기판에 적용하는 단계,
- [0065] 코팅된 혼합물을 하소하고 적어도 하나의 유기 화합물을 제거하여 촉매 구조물을 형성하는 단계, 및
- [0066] 선택적 촉매 환원에서 암모니아나 요소와 같은 환원제로 처리될 가스를 위한 하나 이상의 입구를 가진 하우징 내에 촉매 구조물을 장착하는 단계
- [0067] 를 포함하는 방법.
- [0068] 20) 철-함유 제올라이트로서, 상기 제올라이트는 유기 화합물로 처리되지 않은 비교용 철-함유 제올라이트보다 적어도 20% 더 크게, 배기 가스에서 300°C에서 NH<sub>3</sub> 또는 요소에 의한 질소 산화물의 선택적 촉매 환원을 나타내며, 질소 산화물의 환원은 노화 또는 수증기 노출 전에 측정되는 철-함유 제올라이트.
- [0069] 21) 20)에 따른 철-함유 제올라이트에 있어서, 제올라이트는 페리어라이트인 철-함유 제올라이트.
- [0070] 22) 20)에 따른 철-함유 제올라이트에 있어서, 질소 산화물의 환원은 30% 초과, 40% 초과, 50% 초과, 60% 초과 및 70% 초과 중 적어도 하나인 철-함유 제올라이트.
- [0071] 23) 철-함유 제올라이트로서, 상기 제올라이트는 a) 10% H<sub>2</sub>O의 존재하에 700°C에서 20시간 동안 노화 후 배기 가스에서 300°C에서 40%를 초과하는 전환; 및 b) 10% H<sub>2</sub>O의 존재하에 700°C에서 20시간 동안 노화 후 배기 가스에서 400°C에서 80%를 초과하는 전환의, NH<sub>3</sub> 또는 요소에 의한 질소 산화물의 선택적 촉매 환원을 나타내는 철-함유 제올라이트.
- [0072] 24) 23)에 따른 철-함유 제올라이트에 있어서, 제올라이트는 베타-제올라이트인 철-함유 제올라이트.
- [0073] 25) 23)에 따른 철-함유 제올라이트에 있어서, 최초 전환은 50%를 초과하는 철-함유 제올라이트.
- [0074] 26) 다음을 포함하는 빙스바우어 스펙트럼을 가진 SCR-활성 철-함유 페리어라이트:
- [0075] (a) CS = 0.34 mm/s 및 QS = 0.92 mm/s; 및
- [0076] (b) CS = 0.48 mm/s 및 QS = 2.4 mm/s
- [0077] 의 이성질체 이동(CS) 및 사중향 갈라짐(QS)을 가진 2개의 이중향, 및
- [0078] H = 49.1 T, CS = 0.38 mm/s
- [0079] 를 가진 육중향,
- [0080] 여기서 CS 및 QS의 값은 ±0.02 mm/s이다.
- [0081] 27) SCR-활성 분자체 기반 촉매의 제조 방법으로서,
- [0082] 적어도 하나의 이온성 철 종 및 적어도 하나의 유기 화합물과 분자체를 조합하여 혼합물을 형성하는 단계; 및
- [0083] 혼합물을 하소함으로써 적어도 하나의 유기 화합물을 제거하는 단계
- [0084] 를 포함하는 방법.
- [0085] 28) 선택적 촉매 환원에 의해서 가스 스트림 중의 질소 산화물을 감소시키기 위한 촉매 모듈의 제조 방법으로서,
- [0086] 적어도 하나의 이온성 철 종 및 적어도 하나의 유기 화합물과 분자체를 조합하여 혼합물을 형성하는 단계;
- [0087] 혼합물을 하소하고 적어도 하나의 유기 화합물을 제거하는 단계;
- [0088] 혼합물을 압출하거나 혼합물을 기판 위에 코팅함으로써 촉매 구조물을 형성하는 단계; 및
- [0089] 처리될 가스 및 선택적 촉매 환원에서 시약인 암모니아나 요소를 위한 하나 이상의 입구를 가진 하우징 내에 촉매 구조물을 장착하는 단계
- [0090] 를 포함하는 방법.

- [0091] 29) 선택적 촉매 환원에 의해서 가스 스트림 중의 질소 산화물을 감소시키기 위한 촉매 모들의 제조 방법으로서,
- [0092] 분자체, 적어도 하나의 이온성 철 종 및 적어도 하나의 유기 화합물을 포함하는 혼합물을 형성함으로써 워시코트를 제조하는 단계,
- [0093] 워시코트를 기판에 적용하는 단계,
- [0094] 코팅된 혼합물을 하소하고 적어도 하나의 유기 화합물을 제거하여 촉매 구조물을 형성하는 단계, 및
- [0095] 선택적 촉매 환원에서 암모니아나 요소와 같은 환원제로 처리될 가스를 위한 하나 이상의 입구를 가진 하우징 내에 촉매 구조물을 장착하는 단계
- [0096] 를 포함하는 방법.
- [0097] 30) 27)-29)에 따른 방법에 있어서, 분자체는 제올라이트 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO)인 방법.
- [0098] 31) 27)-30)에 따른 방법에 있어서, 분자체는 베타-제올라이트, ZSM-5, 페리어라이트, 카바자이트, AFX, AEI, SFW, SAPO-34, SAPO-56, SAPO-18 또는 SAV SAPO STA-7인 방법.
- [0099] 32) 27)-31)에 따른 방법에 있어서, 유기 화합물은 산소-함유 유기 화합물 또는 질소-함유 유기 화합물인 방법.
- [0100] 33) 27)-32)에 따른 방법에 있어서, 유기 화합물은 폴리카복실산, 테트라알킬암모늄 염 또는 트리알킬아민인 방법.
- [0101] 34) 27)-33)에 따른 방법에 있어서, 유기 화합물은 L-아스코르브산, 시트르산, 석신산, 옥살산, 수크로오스, 글루코오스, 에틸렌글리콜, 에틸렌디아민, 테트라메틸 암모늄 하이드록시드, 테트라에틸 암모늄 하이드록시드, 테트라프로필암모늄 브로마이드, 아다만틴-치환 테트라알킬 암모늄 하이드록시드, 트리에틸메틸 암모늄 염, 테트라-n-프로필암모늄 염, 피롤리딘, 디-n-프로필아민 또는 디아미노옥탄, 또는 이들의 혼합물인 방법.
- [0102] 35) 27)-34)에 따른 방법에 있어서, 상기 조합 단계는 적어도 하나의 이온성 철 종 및 적어도 하나의 유기 화합물을 액체상 이온-교환, 초기 습윤 함침, 습윤 함침, 분무 건조 및 고체-상태 혼합 기술을 통해서 분자체에 도입하는 것을 포함하는 방법.
- [0103] 36) 35)에 따른 방법에 있어서, 적어도 하나의 용해된 철 염 및 상기 적어도 하나의 유기 화합물은 용액 상태인 방법.
- [0104] 37) 36)에 따른 방법에 있어서, 적어도 하나의 용해된 철 염은 질산철, 황산철, 암모늄 철 옥살레이트, 염화철, 철 아세테이트, 철 암모늄 셀페이트, 및 철 암모늄 시트레이트로 구성되는 군으로부터 선택되며, 철은 Fe(II) 또는 Fe(III), 또는 이들의 혼합물인 방법.
- [0105] 38) 27)-37)에 따른 방법에 있어서, 분자체, 적어도 하나의 이온성 철 종 및 적어도 하나의 유기 화합물은 고체-상태 혼합 기술을 사용하여 조합되는 방법.
- [0106] 39) 27)-38)에 따른 방법에 있어서, 적어도 하나의 이온성 철 종 및 적어도 하나의 유기 화합물은 약 1:1 내지 약 1:10, 바람직하게 약 1:2 내지 약 1:8, 더 바람직하게 약 1:3 내지 약 1:6의 몰 비 및 더욱더 바람직하게 대략 1:4의 몰 비로 존재하는 방법.
- [0107] 40) 27)-39)에 따른 방법에 있어서, 하소 단계는 약 1 내지 약 3시간의 시간 동안 약 400 내지 약 600°C의 온도에서 수행되는 방법.
- [0108] 41) 철-함유 제올라이트로서, 상기 제올라이트는 유기 화합물로 처리되지 않은 비교용 제올라이트보다 적어도 20% 더 크게, 배기 가스에서 300°C에서 NH<sub>3</sub> 또는 요소에 의한 질소 산화물의 선택적 촉매 환원을 나타내며, 질소 산화물의 환원은 노화 또는 수증기 노출 전에 측정되는 철-함유 제올라이트.
- [0109] 42) 41)에 따른 철-함유 제올라이트에 있어서, 제올라이트는 페리어라이트인 철-함유 제올라이트.
- [0110] 43) 41) 또는 42)에 따른 철-함유 제올라이트에 있어서, 질소 산화물의 환원은 30% 초과, 40% 초과, 50% 초과, 60% 초과 및 70% 초과 중 적어도 하나인 철-함유 제올라이트.
- [0111] 44) 철-함유 제올라이트로서, 상기 제올라이트는 a) 10% H<sub>2</sub>O의 존재하에 700°C에서 20시간 동안 노화 후 배기

가스에서 300°C에서 40%를 초과하는 전환; 및 b) 10% H<sub>2</sub>O의 존재하에 700°C에서 20시간 동안 노화 후 배기 가스에서 400°C에서 80%를 초과하는 전환의, NH<sub>3</sub> 또는 요소에 의한 질소 산화물의 선택적 촉매 환원을 나타내는 철-함유 제올라이트.

[0112] 45) 44)에 따른 철-함유 제올라이트에 있어서, 제올라이트는 베타-제올라이트인 철-함유 제올라이트.

[0113] 46) 44) 또는 45)에 따른 철-함유 제올라이트에 있어서, 최초 전환은 50%를 초과하는 철-함유 제올라이트.

[0114] 47) 다음을 포함하는 뮤스바우어 스펙트럼을 가진 SCR-활성 철-함유 페리어라이트:

[0115] (a) CS = 0.34 mm/s 및 QS = 0.92 mm/s; 및

[0116] (b) CS = 0.48 mm/s 및 QS = 2.4 mm/s

[0117] 의 이성질체 이동(CS) 및 사중향 갈라짐(QS)을 가진 2개의 이중향, 및

[0118] H = 49.1 T, CS = 0.38 mm/s

[0119] 를 가진 육중향,

[0120] 여기서 CS 및 QS의 값은 ±0.02 mm/s이다.

[0121] 48) 27)-40)의 방법에 의해서 얻어진 제품.

#### 실시예

[0123] 실시예 1-5에서, 원 샘플을 펠릿화하고 펠릿을 분쇄한 다음에 얻어진 분말을 255와 350 마이크론 체의 조합을 통과시킴으로써 255 내지 350 마이크론의 입자 크기를 가진 조성물을 얻음으로써 촉매의 분말 샘플이 얻어졌다. 분말 샘플을 합성 촉매 활성 테스트(SCAT) 반응기에 로딩하고 질소성 환원제(500ppm NO, 550ppm NH<sub>3</sub>, 12% O<sub>2</sub>, 4.5% H<sub>2</sub>O, 4.5% CO<sub>2</sub>, 200ppm CO, 나머지 N<sub>2</sub>)을 포함하는 합성 디젤 배기 가스 혼합물(입구에서)을 사용하여 시간 당 분말 촉매 그램당 330 리터의 공간 속도에서 시험했다. 샘플을 5°C/min으로 150에서 550°C까지 경사 방식으로 가열하고, 검출된 오프-가스의 조성과 NO<sub>x</sub> 환원을 측정하는 샘플의 활성을 유도했다.

#### 실시예 1

##### 철 페리어라이트의 SCR 활성에 대한 상이한 유기산의 첨가의 효과

[0126] 철 제올라이트 촉매의 저온 활성은 촉매에 철의 함침 동안 유기산의 첨가에 의해서 증진될 수 있다. 이런 개선은 하소 동안의 발열 효과로 인한 개선된 철 교환 및 재분산과 아마도 국소 환원 환경의 생성에 기인한 것일 수 있다.

[0127] 질산철(III)과 유기산(시트르산, 석신산 또는 옥살산)으로 상업적으로 이용가능한 페리어라이트 제올라이트를 함침시켜서 변형된 3wt% Fe/페리어라이트 촉매를 제조했다. Fe:유기산의 몰 비는 1:4였다. 샘플을 하룻밤 105°C에서 건조한 다음 500°C에서 2시간 동안 하소했다.

[0128] 분말 샘플을 기준물질로서 BaSO<sub>4</sub>를 사용하는 적분구가 장착된 Perkin- Elmer Lambda 650S 스펙트로미터에서 확산-반사율 UV-Vis에 의해 분석했다. 샘플을 배치하고 훌더로 압축했다. 스캔 간격은 190에서 850nm까지 1nm로 설정했고, 반응 시간은 0.48sec였고, 기준 빔에서 10% 빔어테뉴에이터를 사용했다. 데이터를 Kubelka-Munk로 전환하고 최대 오디네이트까지 5에 맞춰 정규화했다. 결과의 스펙트럼(도 1 참조)은 유기산의 첨가가 철의 분산을 증가시켰고, 분리된 Fe<sup>3+</sup> 종(200-300nm 영역에 도시된)의 양을 증가시켰으며, 다이머나 올리고머 종들(300-400nm 영역에 도시된)과 더 큰 Fe 산화물 종들(400nm 이상의 영역에 도시된)은 모두 감소되었음을 보여준다. 이를 변화는 석신산을 사용했을 때 특히 유의했다.

[0129] 또한, 선택된 분말 샘플을 뮤스바우어 분광법으로 분석했다. <sup>57</sup>Fe 뮤스바우어 분광법을 로듐 매트릭스에서 <sup>57</sup>CO 공급원을 사용하여 전송 방식으로 Wissel 일정 가속 스펙트로미터를 사용하여 실온에서 수행했다. 스펙트로미터는 α-Fe에 대해 보정했다. 샘플을 건조하고 훌더에 배치해서 아교로 봉쇄했다. 뮤스바우어 데이터를 샘플에 따라 상이한 시간 기간 동안 +/- 6 mm s<sup>-1</sup>의 속도 범위에 걸쳐서 수집했다. 보정 회차는 동일한 속도 범위에 걸쳐서 α-Fe 호일에 대해 수행했다. 모든 이성질체 이동 값은 α-Fe에 상대적으로 기록되었으며, 스펙트럼을 RECOIL 소프트웨어의 Lorentzian 라인형 설비를 사용하여 분석했다[Lagarec K. and Rancourt D.G., Recoil:

Mossbauer spectral analysis software for Windows. <http://www.isapps.ca/recoil/>. 도 2a는 유기 화합물을 사용하지 않고 제조된 3% Fe/페리어라이트의 스펙트럼이다. 이 스펙트럼은 하나의 이중항과 육중항에 대해 피팅되었다. 이중항은 이성질체 이동(CS)=0.33mm/s 및 사중항 갈라짐(QS)=0.85mm/s에 의해서 나타난 대로 8면체 환경에서 Fe(III)를 나타내는 변수를 가진다. 육중항은  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 나타내는 변수를 가진다(Maddock, A.G., Mossbauer Spectroscopy (1997), Horwood, p108, 298K, H = 51.5 T, CS = 0.38 mm s<sup>-1</sup>). 도 2b는 석신산을 사용하여 제조된 3% Fe/페리어라이트의 스펙트럼이다. 이 스펙트럼은 두 개의 이중항과 하나의 육중항에 대해 피팅되었다. 이중항 1은 8면체 환경에서 Fe(III)을 나타내는 변수를 가진다(CS=0.34mm/s 및 QS=0.92mm/s). 선 폭은 브로드한데, 이것은 철의 부위들의 분포, 또는 구조에 느슨하게 고정된 철을 나타낼 수 있으며, 이는 빼스바우어 신호와 일치했다. 이중항 2는 CS=0.48mm/s 및 QS=2.4mm/s 값에 의해서 나타난 대로 아마도 8면체 환경에서 Fe(II)를 나타내는 변수를 가진다. 육중항은  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 나타내는 변수를 가진다(H = 49.1 T, CS = 0.38 mm s<sup>-1</sup>). 당업자는 피크의 위치와 피크의 강도가, 제한은 아니지만 공급원의 나이, 데이터 취득 시간 길이, 샘플에 물의 존재, Fe 로딩량 및 사용된 분자체의 종류를 포함하는 다수의 요인들에 따라 변할 수 있다는 것을 인정할 것이다.

[0130]

도 3에 도시된 대로, 시트르산, 석신산 또는 옥살산의 사용은 각 경우 이러한 분산 조제를 사용하지 않고 제조된 동일한 철 페리어라이트 제올라이트와 비교하여 변형된 철 페리어라이트 제올라이트의 NO<sub>x</sub> 전환을 상당히 개선했다. 200°C에서 석신산을 사용하여 제조된 촉매는 유기산을 사용하지 않고 제조된 촉매보다 대략 2배의 NO<sub>x</sub> 전환을 가졌다(각각 약 10% 및 5%). 250°C에서 석신산을 사용하여 제조된 촉매는 유기산을 사용하지 않고 제조된 촉매보다 2배를 넘는 NO<sub>x</sub> 전환을 가졌다(각각 약 20% 및 8%)(라인 (a) 참조). 시트르산 및 옥살산을 사용하여 제조된 촉매는 석신산을 사용하여 제조된 촉매와 유기산을 사용하지 않고 제조된 촉매 사이의 NO<sub>x</sub> 전환을 가졌다(라인 (a) 참조). 300°C에서 석신산을 사용하여 제조된 촉매는 유기산을 사용하지 않고 제조된 촉매보다 대략 3배의 NO<sub>x</sub> 전환을 가졌다(각각 약 55% 및 17%)(라인 (b) 참조). 시트르산 및 옥살산을 사용하여 제조된 촉매는 유기산을 사용하지 않고 제조된 촉매(약 17%)보다 약 2배의 NO<sub>x</sub> 전환(각각 28% 및 32%)을 가졌다(라인 (c) 참조). 350°C에서 석신산을 사용하여 제조된 촉매는 유기산을 사용하지 않고 제조된 촉매보다 2배가 넘는 NO<sub>x</sub> 전환을 가졌다(각각 >95% 및 약 38%)(라인 (c) 참조). 시트르산 및 옥살산을 사용하여 제조된 촉매는 유기산을 사용하지 않고 제조된 촉매(약 38%)보다 약 2배의 NO<sub>x</sub> 전환(각각 65% 및 73%)을 가졌다(라인 (c) 참조).

[0131]

도 3은 또한 10% NO<sub>x</sub> 전환을 위한 온도가 석신산, 옥살산, 시트르산을 사용하여 제조된 촉매와 산을 사용하지 않고 제조된 촉매에서 각각 약 200, 250, 250 및 275°C였다는 것을 보여준다. 50% NO<sub>x</sub> 전환을 위한 온도는 석신산, 옥살산, 시트르산을 사용하여 제조된 촉매와 산을 사용하지 않고 제조된 촉매에서 각각 약 300, 325, 325 및 375°C였다. 90% NO<sub>x</sub> 전환을 위한 온도는 석신산, 옥살산, 시트르산을 사용하여 제조된 촉매와 산을 사용하지 않고 제조된 촉매에서 각각 약 340, 375, 390 및 450°C였다. 최대 NO<sub>x</sub> 전환을 위한 최저 온도는 석신산, 옥살산, 시트르산을 사용하여 제조된 촉매와 산을 사용하지 않고 제조된 촉매에서 각각 약 360, 410, 430 및 465°C였다.

[0132]

이들 결과는 촉매를 제조하는데 유기산의 사용이 촉매의 제조 동안 유기산을 사용하지 않았던 비교용 촉매와 비교하여 상당히 더 높은 NO<sub>x</sub> 전환을 가져온다는 것을 증명한다. 유기산을 사용하여 제조된 촉매는 촉매의 제조 동안 유기산을 사용하지 않았던 비교용 촉매와 비교하여 더 낮은 온도에서 NO<sub>x</sub>를 전환한다.

[0133]

실시예 2

[0134]

철 페리어라이트의 제조에서 촉매 활성에 대한 철 대 유기산의 몰 비의 효과

[0135]

철 대 유기산의 상이한 몰 비의 효과를 연구하기 위한 유기산으로서 석신산을 선택했다.

[0136]

Fe:유기산의 몰 비가 1:2, 1:4 및 1:8이 되도록 질산철(III)과 상이한 양의 석신산으로 상업적으로 이용가능한 페리어라이트 제올라이트를 함침시켜서 변형된 3wt% Fe/페리어라이트 촉매를 제조했다. 대조 샘플은 어떤 석신산도 첨가되지 않았다. 샘플을 하룻밤 105°C에서 건조한 다음 500°C에서 2시간 동안 하소했다.

[0137]

도 4에 도시된 대로, 시험된 Fe:석신산의 몰 비의 각각에서 NO<sub>x</sub> 전환은 석신산을 사용하지 않고 제조된 동일한 철 페리어라이트 제올라이트와 비교하여 상당히 개선되었다. 200°C에서 1:4 Fe:석신산을 사용하여 제조된 촉매

는 석신산을 사용하지 않았던 촉매보다 대략 2배의 NO<sub>x</sub> 전환을 가졌다(각각 약 11% 및 5%). 250°C에서(라인 (a) 참조) 1:4 Fe:석신산을 사용하여 제조된 촉매는 석신산을 사용하지 않았던 촉매보다 약 3배의 NO<sub>x</sub> 전환을 가졌다(각각 약 28% 및 8%). 1:2 및 1:8 Fe:석신산을 사용하여 제조된 촉매는 유기산을 사용하지 않았던 촉매보다 2배를 넘는 NO<sub>x</sub> 전환을 가졌다(20%, 20%, 8%)(라인 (b) 참조). 300°C에서(라인 (b) 참조) 1:4 Fe:석신산을 사용하여 제조된 촉매는 유기산을 사용하지 않았던 촉매보다 3배를 넘는 NO<sub>x</sub> 전환을 가졌다(각각 약 67% 및 17%). 1:2 및 1:8 Fe:석신산을 사용하여 제조된 촉매는 유기산을 사용하지 않았던 촉매(약 17%)보다 약 3배의 NO<sub>x</sub> 전환(각각 50% 및 50%)을 가졌다. 350°C에서(라인 (c) 참조) 1:4 Fe:석신산을 사용하여 제조된 촉매는 유기산을 사용하지 않았던 촉매보다 2배를 넘는 NO<sub>x</sub> 전환을 가졌다(각각 >98% 및 약 38%). 1:2 및 1:8 Fe:석신산을 사용하여 제조된 촉매는 유기산을 사용하지 않았던 촉매(약 38%)보다 2배를 넘는 NO<sub>x</sub> 전환(각각 88% 및 88%)을 가졌다.

[0138] 도 4는 또한 10% NO<sub>x</sub> 전환을 위한 온도가 1:4; 1:8, 1:2의 몰 비로 Fe:석신산을 사용하여 제조된 촉매와 산을 사용하지 않고 제조된 촉매에서 각각 약 200, 215, 215 및 275°C였다는 것을 보여준다. 50% NO<sub>x</sub> 전환을 위한 온도는 1:4; 1:8, 1:2의 몰 비로 Fe:석신산을 사용하여 제조된 촉매와 산을 사용하지 않고 제조된 촉매에서 각각 약 280, 300, 305 및 375°C였다. 90% NO<sub>x</sub> 전환을 위한 온도는 1:4; 1:8, 1:2의 몰 비로 Fe:석신산을 사용하여 제조된 촉매와 산을 사용하지 않고 제조된 촉매에서 각각 약 325, 350, 350 및 450°C였다는 것을 보여준다. 최대 NO<sub>x</sub> 전환을 위한 최저 온도는 1:4; 1:8, 1:2의 몰 비로 Fe:석신산을 사용하여 제조된 촉매와 산을 사용하지 않고 제조된 촉매에서 각각 약 350, 380, 380 및 470°C였다.

[0139] 이들 결과는 촉매를 제조하는데 존재하는 철의 양에 대해서 상이한 물량으로 유기산의 사용이 촉매의 제조 동안 유기산을 사용하지 않았던 비교용 촉매와 비교하여 상당히 더 높은 NO<sub>x</sub> 전환을 가져온다는 것을 증명한다. 이들 결과는 또한 철 대 유기산의 몰 비가 1:2 내지 1:8의 범위가 되는 양으로 유기산을 사용하여 제조된 촉매가 촉매의 제조 동안 유기산을 사용하지 않았던 비교용 촉매와 비교하여 더 낮은 온도에서 NO<sub>x</sub>를 전환할 수 있었음을 나타낸다. 시험된 몰 비 중 철:유기산의 1:4의 비가 최적인 것으로 판명되었다.

#### 실시예 3

##### 철 페리어라이트에서 철 염 전구체의 촉매 활성에 대한 효과

[0142] 촉매의 촉매 활성에 대한 상이한 철 염의 효과를 연구하기 위한 유기산으로서 석신산을 선택했다.

[0143] 1:4의 Fe:유기산의 몰 비가 얻어지도록 석신산과 질산철(III), 철(II) 아세테이트 또는 철(II) 셀페이트의 용액으로 상업적으로 이용 가능한 페리어라이트 제올라이트를 함침시켜서 변형된 3wt% Fe/페리어라이트 촉매를 제조했다. 대조 샘플은 어떤 석신산도 첨가되지 않았다. 샘플을 하룻밤 105°C에서 건조한 다음 500°C에서 2시간 동안 하소했다.

[0144] 도 5에 도시된 대로, 아세테이트, 아세테이트와 석신산 및 질산염과 석신산을 사용하여 제조된 샘플은 질산염, 황산염 또는 황산염과 석신산을 사용하여 제조된 샘플과 비교하여 상당히 개선된 NO<sub>x</sub> 전환을 제공했다. 200°C에서 아세테이트, 아세테이트와 석신산 및 질산염과 석신산을 사용하여 제조된 촉매는 질산염, 황산염 또는 황산염과 석신산을 사용하여 제조된 촉매보다 대략 2배의 NO<sub>x</sub> 전환을 가졌다(라인 (a) 참조). 250°C에서 아세테이트, 아세테이트와 석신산 및 질산염과 석신산을 사용하여 제조된 촉매는 질산염, 황산염 또는 황산염과 석신산을 사용하여 제조된 촉매보다 약 2.5 내지 약 3배의 NO<sub>x</sub> 전환을 가졌다(라인 (b) 참조). 300°C에서 아세테이트, 아세테이트와 석신산 및 질산염과 석신산을 사용하여 제조된 촉매는 질산염, 황산염 또는 황산염과 석신산을 사용하여 제조된 촉매보다 대략 약 2.5배 내지 약 3배의 NO<sub>x</sub> 전환을 가졌다(라인 (c) 참조).

[0145] 도 5는 또한 10% NO<sub>x</sub> 전환을 위한 온도가 아세테이트, 아세테이트와 석신산 및 질산염과 석신산을 사용하여 제조된 촉매에서 약 200°C였고, 질산염, 황산염 또는 황산염과 석신산을 사용하여 제조된 촉매에서 약 250°C였다는 것을 보여준다. 50% NO<sub>x</sub> 전환을 위한 온도는 아세테이트, 아세테이트와 석신산 및 질산염과 석신산을 사용하여 제조된 촉매에서 약 270 내지 약 290°C였고, 질산염, 황산염 또는 황산염과 석신산을 사용하여 제조된 촉매에서 약 330 내지 약 350°C였다.

- [0146] 90% NO<sub>x</sub> 전환을 위한 온도는 아세테이트, 아세테이트와 석신산 및 질산염과 석신산을 사용하여 제조된 촉매에서 약 310 내지 약 340°C였고, 질산염, 황산염 또는 황산염과 석신산을 사용하여 제조된 촉매에서 약 360 내지 약 415°C였다. 최대 NO<sub>x</sub> 전환을 위한 최저 온도는 아세테이트, 아세테이트와 석신산 및 질산염과 석신산을 사용하여 제조된 촉매에서 약 330 내지 약 360°C였고, 질산염, 황산염 또는 황산염과 석신산을 사용하여 제조된 촉매에서 약 370 내지 약 450°C였다.
- [0147] 이들 결과는 촉매를 제조하는데 사용된 철 염이 광범위하게 상이한 양의 NO<sub>x</sub> 전환을 가져올 수 있다는 것을 증명한다.
- [0148] 실시예 4
- [0149] 철 베타 제올라이트의 SCR 활성에 대한 유기산 또는 염기 첨가의 효과
- [0150] 철 제올라이트 촉매의 저온 활성은 촉매에 철의 함침 동안 유기산 또는 염기의 첨가에 의해서 증진될 수 있다. 이런 개선은 하소 동안의 발열 효과로 인한 개선된 철 교환 및 재분산과 아마도 국소 환원 환경의 생성에 기인한 것일 수 있다.
- [0151] 1:4의 Fe:유기 첨가제의 몰 비가 얻어지도록 질산철(III)과 시트르산, 석신산 또는 에틸렌디아민(EDA)의 용액으로 상업적으로 이용가능한 베타 제올라이트를 함침시켜서 변형된 5wt% Fe/베타 촉매를 제조했다. 샘플을 하룻밤 105°C에서 건조한 다음 500°C에서 2시간 동안 하소했다.
- [0152] 확산-반사율 UV-Vis를 분말 샘플에 적용하고 데이터를 최대 오디네이트까지 정규화했다. 확산-반사율 UV-Vis는 (도 6 참조) 유기 첨가제의 첨가가 철의 분산을 증가시켰고, 분리된 Fe<sup>3+</sup> 종(200~300nm 영역에 도시된)의 양을 증가시켰으며, 다이머나 올리고머 종들(300~400nm 영역에 도시된)과 더 큰 Fe 산화물 종들(400nm 이상의 영역에 도시된)은 모두 감소되었음을 보여준다. 이들 변화는 석신산을 사용했을 때 특히 유의했다.
- [0153] 도 7에 도시된 대로, 시트르산, 석신산 또는 에틸렌디아민(EDA)의 사용은 각 경우 이러한 분산 조제를 사용하지 않고 제조된 동일한 철 베타 제올라이트와 비교하여 변형된 철 베타 제올라이트의 NO<sub>x</sub> 전환을 상당히 개선했다. 200°C에서 석신산을 사용하여 제조된 촉매는 유기산 또는 염기를 사용하지 않고 제조된 촉매보다 대략 2배의 NO<sub>x</sub> 전환을 가졌고(각각 약 24% 및 11%), 시트르산 및 EDA를 사용하여 제조된 촉매는 유기산 또는 염기를 사용하지 않고 제조된 촉매보다 대략 1.5배의 NO<sub>x</sub> 전환을 가졌다(라인 (a) 참조). 250°C에서 석신산을 사용하여 제조된 촉매는 유기산 또는 염기를 사용하지 않고 제조된 촉매보다 약 2배의 NO<sub>x</sub> 전환을 가졌고(각각 약 70% 및 36%), 시트르산 및 EDA를 사용하여 제조된 촉매는 유기산 또는 염기를 사용하지 않고 제조된 촉매의 NO<sub>x</sub> 전환의 약 1.5배였다(라인 (b) 참조). 300°C에서 석신산, 시트르산 및 EDA를 사용하여 제조된 촉매는 유기산 또는 염기를 사용하지 않고 제조된 촉매보다 상당히 더 높은 NO<sub>x</sub> 전환을 가졌다(각각 약 99, 95, 93% 및 72%)(라인 (c) 참조).
- [0154] 도 7은 또한 10% NO<sub>x</sub> 전환을 위한 온도가 석신산, EDA, 시트르산을 사용하여 제조된 촉매와 유기산 또는 염기를 사용하지 않고 제조된 촉매에서 각각 약 170, 175, 180 및 190°C였음을 보여준다. 50% NO<sub>x</sub> 전환을 위한 온도는 석신산, EDA, 시트르산을 사용하여 제조된 촉매와 유기산 또는 염기를 사용하지 않고 제조된 촉매에서 각각 약 230, 240, 240 및 270°C였다. 90% NO<sub>x</sub> 전환을 위한 온도는 석신산, EDA, 시트르산을 사용하여 제조된 촉매와 유기산 또는 염기를 사용하지 않고 제조된 촉매에서 각각 약 270, 290, 290 및 330°C였다. 최대 NO<sub>x</sub> 전환을 위한 최저 온도는 석신산, EDA, 시트르산을 사용하여 제조된 촉매와 유기산 또는 염기를 사용하지 않고 제조된 촉매에서 각각 약 300, 320, 320 및 350°C였다.
- [0155] 이들 결과는 촉매를 제조하는데 유기산 또는 염기의 사용이 촉매의 제조 동안 유기산 또는 염기를 사용하지 않았던 비교용 촉매와 비교하여 상당히 더 높은 NO<sub>x</sub> 전환을 가져온다는 것을 증명한다. 유기산 또는 염기를 사용하여 제조된 촉매는 촉매의 제조 동안 유기산 또는 염기를 사용하지 않았던 비교용 촉매와 비교하여 더 낮은 온도에서 NO<sub>x</sub>를 전환한다.
- [0156] 실시예 5
- [0157] 철 베타에 유기산을 첨가했을 때 촉매 활성에 대한 철 염 전구체의 효과

- [0158] 철 베타에 유기산을 첨가했을 때 SCR 활성에 대한 상이한 철 염 전구체의 효과를 연구하기 위해 시트르산을 선택했다.
- [0159] 1:4의 Fe:유기산의 몰 비가 얻어지도록 시트르산과 질산철(III), 철(II) 아세테이트 또는 염화철(II)의 용액으로 상업적으로 이용가능한 베타 제올라이트를 함침시켜서 변형된 5wt% Fe/베타 촉매를 제조했다. 대조 샘플은 어떤 시트르산도 첨가되지 않았다. 샘플을 하룻밤 105°C에서 건조한 다음 500°C에서 2시간 동안 하소했다.
- [0160] 도 8에 도시된 대로, 시험된 철 염의 각각에서, NO<sub>x</sub> 전환은 석신산을 사용하지 않고 제조된 동일한 철 베타 제올라이트 촉매와 비교하여 상당히 개선되었다. 250°C에서 시트르산과 함께 철 염을 사용하여 제조된 촉매는 시트르산 없이 질산철(III)을 사용하여 제조된 촉매보다 대략 1.5배의 NO<sub>x</sub> 전환을 가졌다(라인 (a) 참조). 300°C에서 시트르산과 함께 철 염을 사용하여 제조된 촉매는 시트르산 없이 질산철(III)을 사용하여 제조된 촉매보다 대략 1.35배의 NO<sub>x</sub> 전환을 가졌다(라인 (b) 참조).
- [0161] 도 8은 또한 50% NO<sub>x</sub> 전환을 위한 온도가 각각의 철 염이 사용되었을 때 약 250°C였고, 시트르산 없이 질산철(III)이 사용되었을 때는 약 270°C의 온도가 필요했다는 것을 보여준다. 90% NO<sub>x</sub> 전환을 위한 온도는 Fe 염과 시트르산을 사용하여 제조된 촉매에서 약 280°C였지만, 시트르산을 사용하지 않고 Fe(III) 질산염을 사용하여 제조된 촉매에서는 약 330°C까지 증가했다. 최대 NO<sub>x</sub> 전환을 위한 최저 온도는 Fe 염과 시트르산을 사용하여 제조된 촉매에서 약 300 내지 약 320°C였지만, 시트르산 없이 Fe(III) 질산염을 사용하여 제조된 촉매에서는 약 350°C였다.
- [0162] 이를 결과는 촉매를 제조하는데 유기산과 함께 상이한 철 염의 사용이 촉매의 제조 동안 유기산을 사용하지 않았던 비교용 촉매와 비교하여 상당히 더 높은 NO<sub>x</sub> 전환을 가져온다는 것을 증명한다. 이를 결과는 또한 철 대 유기산의 몰 비가 약 1:4가 되는 양으로 유기산과 철 염을 사용하여 제조된 촉매가 촉매의 제조 동안 유기산을 사용하지 않았던 비교용 촉매와 비교하여 더 낮은 온도에서 NO<sub>x</sub>를 전환할 수 있었음을 나타낸다.
- [0163] 실시예 6
- [0164] 열수 노화에 대한 철-함유 제올라이트의 내성
- [0165] 여기 설명된 기술은 또한 개선된 저온 성능에 더하여 또는 대안적으로 열수 노화에 대한 철-함유 제올라이트의 내성을 개선하는 것으로 판명되었다.
- [0166] 질산철(III)을 탈이온수에 용해한 다음 아스코르브산을 첨가하고, 이어서 30분 동안 혼합했다. 다음에, 상업적으로 이용가능한 베타 제올라이트 분말을 슬러리에 첨가하고 3시간 더 혼합했다. 콜로이드상 실리카와 뷔마이트 알루미나 분말을 혼합하면서 슬러리에 첨가하고, 이어서 스클레로글루칸을 첨가해서 슬러리를 중점시키고, 이어서 1시간 더 혼합했다. 다음에, 결과의 슬러리를 촉매 기판에 코팅하고, 20시간 동안 700°C 및 10% H<sub>2</sub>O에서 열수 노화를 행했다. 유사한 촉매를 L-아스코르브산의 첨가 없이 제조했다.
- [0167] 이를 두 촉매의 NO<sub>x</sub> 전환을 상기 설명된 방법을 사용하여 150°C 내지 500°C의 SCR 입구 온도에서 평가했다. 도 9는 L-아스코르브산을 사용하여 제조된 촉매와 L-아스코르브산의 첨가 없이 동일한 방식으로 제조된 촉매의 NO<sub>x</sub> 전환의 비교를 보여준다. 약 225°C 이하의 온도에서 L-아스코르브산의 첨가 없이 제조된 촉매는 NO<sub>x</sub> 전환이 거의 또는 전혀 없었지만, L-아스코르브산을 사용하여 제조된 촉매는 약 5% 내지 15%의 NO<sub>x</sub> 전환을 가졌다.
- [0168] 약 250°C 내지 약 300°C의 온도에서, L-아스코르브산을 사용하여 제조된 촉매는 L-아스코르브산 없이 제조된 촉매보다 약 2배의 NO<sub>x</sub> 전환량을 가졌다(250°C에서 20% 대 10%, 300°C에서 50% 대 25%). 350°C에서 L-아스코르브산을 사용하여 제조된 촉매는 약 75%의 NO<sub>x</sub> 전환을 가졌지만, L-아스코르브산 없이 제조된 촉매는 약 65%의 NO<sub>x</sub> 전환을 가졌다. 약 350°C 이상의 온도에서 L-아스코르브산을 사용하여 제조된 촉매는 L-아스코르브산 없이 제조된 촉매보다 약 5 내지 약 10% 더 큰 NO<sub>x</sub> 전환을 가졌다. L-아스코르브산을 사용하여 제조된 촉매는 L-아스코르브산 없이 제조된 촉매에서 필요한 것보다 약 25 내지 약 50°C 아래의 온도에서 유사한 양의 NO<sub>x</sub> 전환을 야기했다(10% NO<sub>x</sub> 전환에 대해 200°C 대 250°C, 20% NO<sub>x</sub> 전환에 대해 250°C 대 290°C, 및 50% NO<sub>x</sub> 전환에 대해 300°C 대 325°C). 이것은 본 발명에 따라서 제조된 촉매가 명시된 열수 노화 조건에 노출된 후 현저히 뛰어난

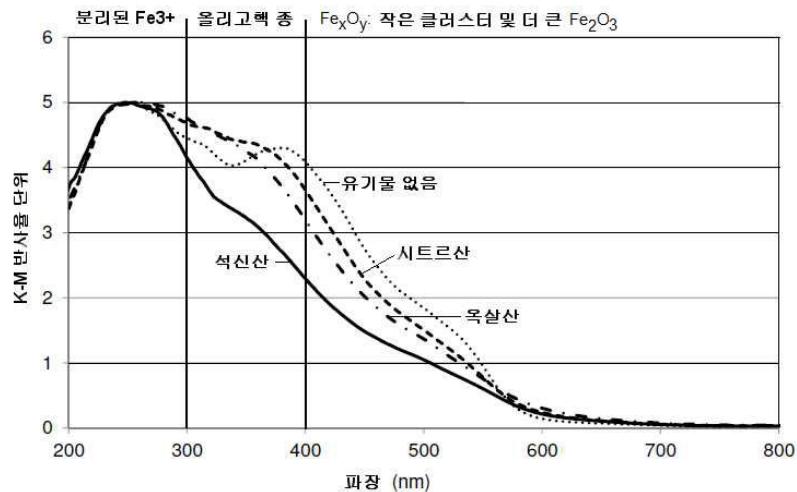
$\text{NO}_x$  전환을 나타냈음을 보여준다.

[0169]

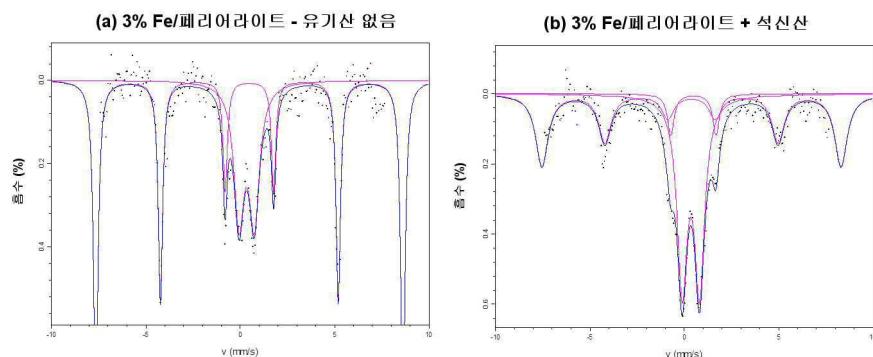
전술한 설명 및 여기 제시된 구체적인 실시예들은 단순히 본 발명과 그 원리의 예시라는 것과 변형 및 부가가 본 발명의 정신 및 범위로부터 벗어나지 않고 당업자에 의해서 쉽게 이루어질 수 있다는 것이 이해될 것이며, 따라서 본 발명의 범위는 첨부된 청구항의 범위에 의해서만 제한되어야 한다는 것이 이해된다.

## 도면

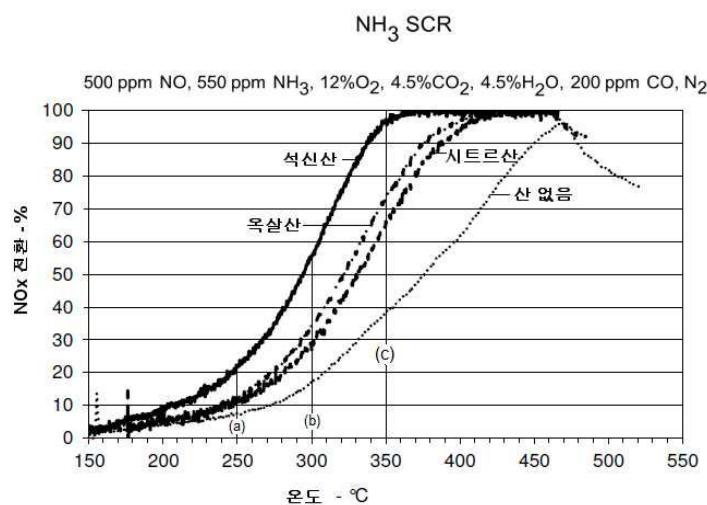
### 도면1



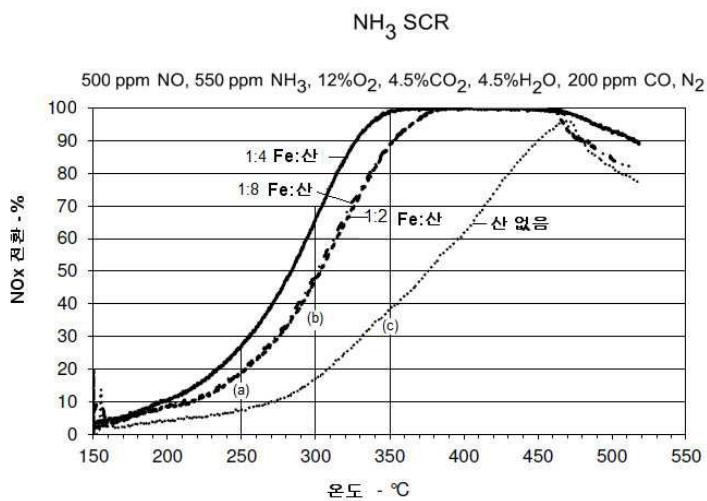
### 도면2



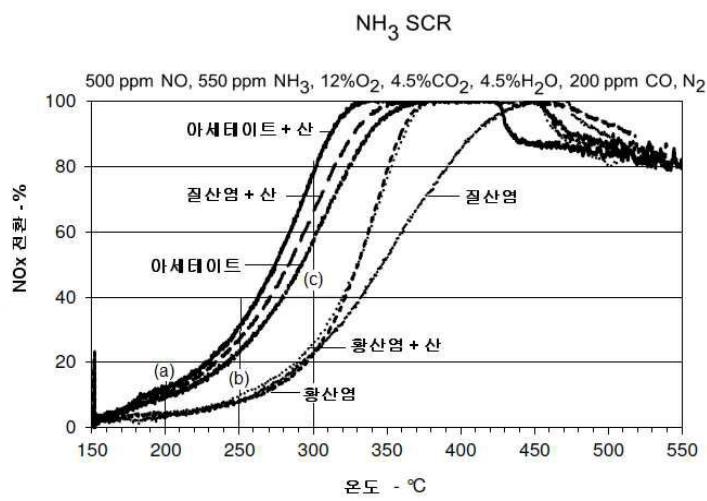
### 도면3



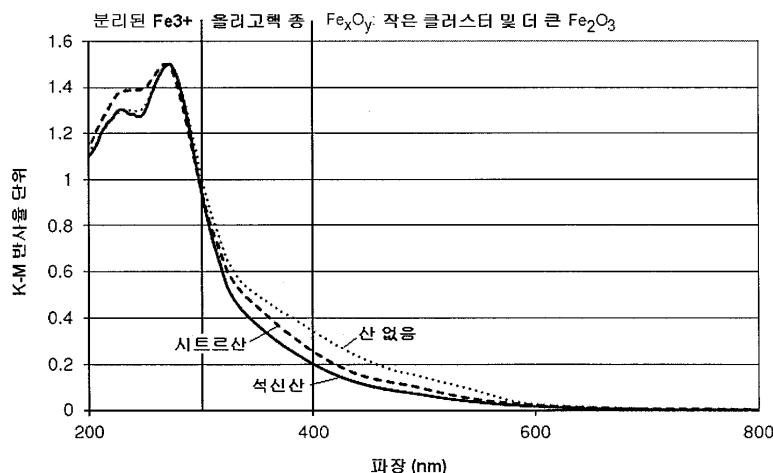
### 도면4



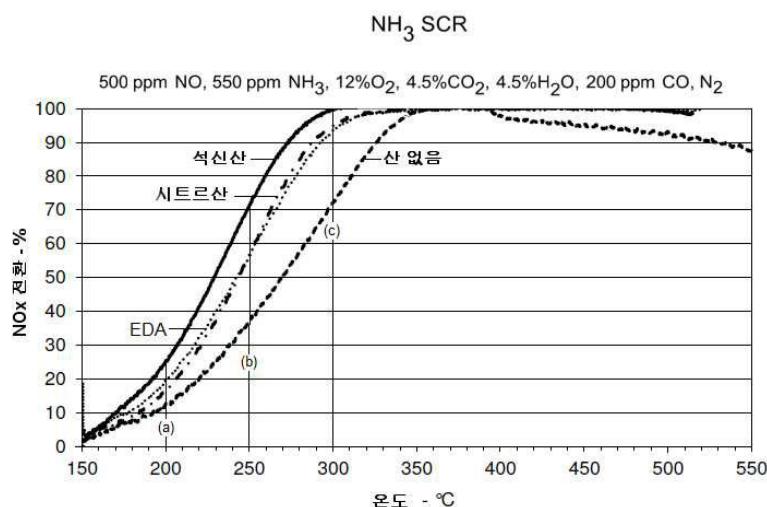
### 도면5



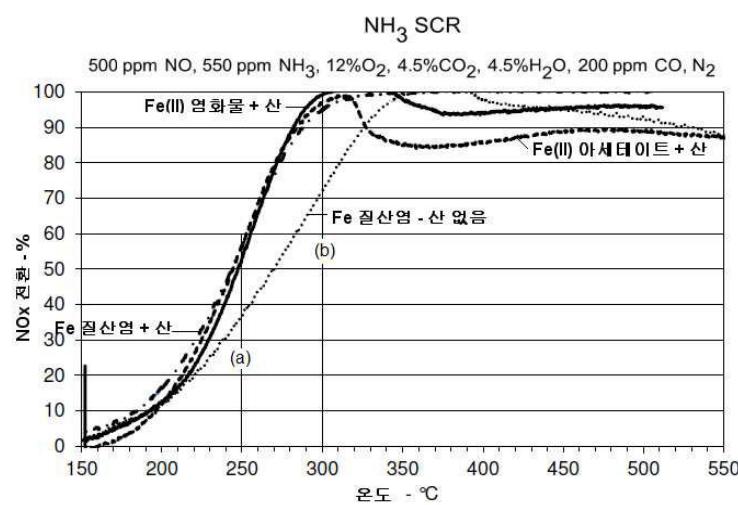
### 도면6



### 도면7



### 도면8



## 도면9

