(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0006053
(43) 공개일자 2012년01월17일

(51) Int. Cl.
B01J 29/072 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7026925
(22) 출원일자(국제출원일자) 2010년04월19일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2011년11월11일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/031617
(87) 국제공개번호 WO 2010/121257
국제공개일자 2010년10월21일
(30) 우선권주장
61/170,358 2009년04월17일 미국(US)
61/312,832 2010년03월11일 미국(US)

(71) 출원인
존슨 맛쎄이 퍼블릭 리미티드 컴파니
영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링던 스트리트 25 5티에이치 플로어
(72) 발명자
앤더슨 폴 제이.
미국 펜실베니아 19462 플리마우스 미팅 브라이톤 로드 355
첸 하이-잉
미국 펜실베니아 19428 콘쇼혹켄 아덴 로드 320
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정삼영, 송봉식

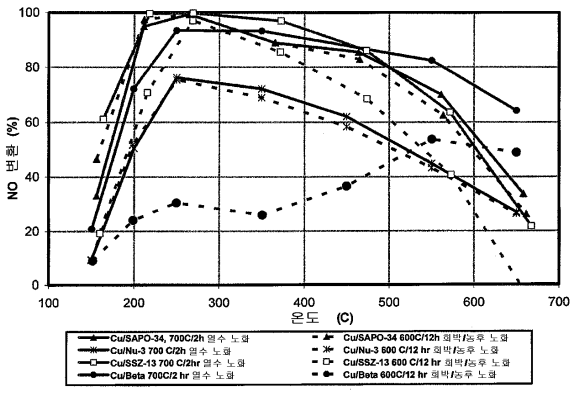
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 질소 산화물의 환원에 대한 희박/농후 노화에 대해 내구적인 소기공 분자 체 지지된 구리 촉매

(57) 요 약

촉매를 사용하는 방법은 촉매를 화학 공정에서 적어도 한가지 반응물에 노출시키는 것을 포함한다. 촉매는 8개의 사면체 원자들의 최대 고리 크기를 갖는 소기공 분자 체 및 구리를 포함한다. 바람직하게는, 촉매는 구리 조촉매로 된 소기공 분자 체, 즉 구리가 로딩된 소기공 분자 체이다. 화학 공정은 적어도 1회의 환원 분위기에의 노출 기간을 겪는다. 촉매는 초기 활성을 가지며 촉매는 적어도 1회의 환원 분위기에의 노출 기간 후 최종 활성을 갖는다. 최종 활성은 200 내지 500℃의 온도에서 초기 활성의 30% 이내이다.

대 표 도



(72) 발명자

페데이코 조셉 엠.

미국 펜실베니아 19380 웨스트 체스터 햄프셔 코트 109

웨이거트 에릭

미국 펜실베니아 19073 뉴타운 스퀘어 코멜 코트 3104

특허청구의 범위

청구항 1

촉매를 화학 공정에서 적어도 한가지 반응물에 노출시키는 것을 포함하는 촉매를 사용하는 방법으로서, 촉매는 구리 및 소기공 분자 체를 포함하고, 화학 공정은 적어도 1회의 환원 분위기에의 노출 기간을 겪으며, 촉매는 환원 분위기에의 노출 전에 초기 활성을 갖고 적어도 1회의 환원 분위기에의 노출 기간 후에 최종 활성을 가지며, 최종 활성은 150 내지 650℃의 온도에서 초기 활성의 30% 이내인 것을 특징으로 하는 촉매를 사용하는 방법.

청구항 2

구리 및 소기공 분자 체를 포함하는 촉매를 환원 분위기에 노출시키는 단계와,

촉매를 비환원 분위기에서 적어도 한가지 반응물과 접촉시키는 단계를 포함하며, 상기 접촉시키는 단계는 상기 노출시키는 단계에 이어서 일어나며,

촉매는 환원 분위기에의 노출 전에 초기 활성을 갖고 적어도 1회의 환원 분위기에의 노출 기간 후에 최종 활성을 가지며, 최종 활성은 150 내지 650℃의 온도에서 초기 활성의 30% 이내인 것을 특징으로 하는 촉매를 사용하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 촉매는 200 내지 500℃의 온도에서 초기 활성의 5% 이내인 최종 활성을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 촉매는 250 내지 350℃의 온도에서 초기 활성의 3% 이내인 최종 활성을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 적어도 한가지 반응물은 질소 산화물 및 선택적 촉매 환원제를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 선택적 촉매 환원제는 암모니아를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 적어도 한가지 반응물은 산소를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 소기공 분자 체 촉매는 알루미노실리케이트 분자 체, 금속-치환된 알루미노실리케이트 분자 체 및 알루미노포스페이트 분자 체로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 소기공 분자 체는 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 Framework Type Codes의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 8개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 함유하는 소기공 분자 체는 CHA, LEV, ERI, 및 DDR로

구성되는 Framework Type Codes의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 소기공 분자 체는 CHA Framework Type Code SAPO-34 를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 소기공 분자 체는 CHA Framework Type Code SSZ-13, LEV Framework Type Code Nu-3, AEI Framework Type Code SAPO-18, ERI Framework Type Code ZSM-34, DDR Framework Type Code sigma-1, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 적어도 1회의 환원 분위기에의 노출 기간은 고온 환원 분위기에의 반복된 노출인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 고온 환원 분위기는 약 150℃ 내지 850℃의 온도에서 일어나는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서, 적어도 1회의 환원 분위기에의 노출 기간은 배기 가스 처리 시스템에서 희박/농후 노화 사이클의 동안에 일어나는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 희박/농후 노화 사이클은 반복적으로 일어나는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제 1 항에 있어서, 화학 공정은 내연 엔진 배기 가스에서 NO_x의 선택적 촉매 환원인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제 1 항에 있어서, 화학 공정은 촉매작용된 검댕 필터 재생인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제 1 항에 있어서, 화학 공정은 희박 NO_x 트랩 및 선택적 촉매 환원인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

배기 가스 처리를 포함하는 화학 공정에서 질소 산화물을 포함하는 적어도 한가지 반응물에 촉매를 노출시키는 것을 포함하는 촉매를 사용하는 방법으로서, 촉매는 CHA, LEV, ERI 및 DDR로 구성되는 Framework Type Codes의 군으로부터 선택된 8개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 소기공 분자 체 및 구리를 포함하며, 화학 공정은 적어도 1회의 환원 분위기에의 노출 기간을 겪고, 촉매는 초기 활성을 가지며 촉매는 적어도 1회의 환원 분위기에의 노출 기간 후 최종 활성을 갖고, 최종 활성은 250 내지 350℃의 온도에서 초기 활성의 10% 이내인 것을 특징으로 하는 촉매를 사용하는 방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서, 촉매는 250 내지 350℃의 온도에서 초기 활성의 3% 이내인 최종 활성을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 22

제 1 항에 있어서, 활성은 NO_x 변환인 것을 특징으로 하는 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 관련 출원에 대한 상호참조

[0002] 이 출원은 미국 가출원 No. 61/170,358 및 미국 가출원 No. 61/312,832의 우선권을 주장하며, 이들 둘다 그 전체가 다목적으로 여기에 참고로 포함된다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 발명은 환원 분위기에 노출 후, 특히 고온 노출 후에 내구적인 소기공 분자 체(molecular sieve) 지지된 구리 촉매에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0005] 암모니아 또는 우레아와 같은 질소 화합물에 의한 NO_x의 선택적 촉매 환원(SCR)은 산업용 정지 이용분야, 열 파워 플랜트, 가스터빈, 석탄연소 파워 플랜트, 화학 가공 산업에서 플랜트 및 정제공장 히터 및 보일러, 노, 코크스 오븐, 도시 폐기물 플랜트 및 소각장치를 처리하기 위한 것을 포함하는 수많은 용도, 그리고 예를 들어서, 디젤 배기 가스를 처리하기 위한 수많은 차량(자동차) 용도를 위해 개발되었다.

[0006] 몇가지 화학 반응이 NH_3 SCR 시스템에서 일어나는데, 이들은 모두 NO_x를 질소로 환원하는 바람직한 반응을 나타낸다. 지배적인 반응은 반응식 (1)로 표시된다.

[0007] $$4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O \quad (1)$$

[0008] 경쟁하는 산소와의 비선택적 반응은 2차 방출을 생성할 수 있고 또는 암모니아를 비생산적으로 소비할 수도 있다. 한가지 이러한 비선택적 반응은 반응식 (2)에 나타낸, 암모니아의 완전한 산화이다.

[0009] $$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O \quad (2)$$

[0010] 또한, 부반응들이, 반응식 (3)으로 표시되는 바와 같이, N_2O와 같은 바람직하지 않은 생성물을 이끌 수도 있다.

[0011] $$4NH_3 + 4NO + 3O_2 \rightarrow 4N_2O + 6H_2O \quad (3)$$

[0012] NO_x의 NH_3와의 SCR을 위한 촉매는 예를 들면 알루미노실리케이트 분자 체를 포함한다. 한 가지 용도는 우레아와 같은 암모니아 전구체로부터 또는 암모니아 자체를 주입함으로써 얻을 수 있는 환원제로 차량 디젤 엔진으로부터의 NO_x 방출을 제어하기 위한 것이다. 촉매 활성을 촉진하기 위해, 전이 금속을 알루미노실리케이트 분자 체에 포함시킬 수도 있다. 가장 통상적으로 시험된 전이 금속 분자 체는 Cu/ZSM-5, Cu/Beta, Fe/ZSM-5 및 Fe/Beta인데 그것들은 비교적 넓은 온도의 활성 창을 갖기 때문이다. 그러나 일반적으로, Cu-계 분자 체 촉매는 Fe-계 분자 체 촉매보다 더 양호한 저온 NO_x 환원 활성을 나타낸다.

[0013] 사용 시에, ZSM-5 및 Beta 분자 체는 수많은 결점을 갖는다. 그것들은 고온 열수 노화(hydrothermal aging)의 동안에 탈알루미늄화에 민감하여, 특히 Cu/Beta 및 Cu/ZSM-5 촉매로, 활성의 손실을 가져온다. Beta- 및 ZSM-5-계 촉매는 둘다 또한 비교적 저온에서 촉매 상에 흡착되는 탄화수소에 의해 영향을 받으며 촉매 시스템의 온도가 올라감에 따라 산화되어, 상당한 발열을 발생시키고 이것은 촉매를 열에 의해 손상시킬 수 있다. 이 문제는 냉 시동 중에 탄화수소의 상당량이 촉매 상에 흡착될 수 있고; Beta 및 ZSM-5 분자 체가 또한 탄화수소에 의해 코크스화되기 쉬운 차량 디젤 용도에서 특히 심하다. 일반적으로, Cu-계 분자 체 촉매는 Fe-계 분자 체 촉매보다 열에 덜 내구적이고, 더 높은 수준의 N_2O를 생성한다. 그러나, 그것들은 대응하는 Fe-분자 체 촉매와 비교하여 사용 중 암모니아를 덜 빠져나가게 한다는 점에서 바람직한 이점을 갖는다.

[0014] WO 2008/132452는 적어도 하나의 전이 금속을 함유하는 제올라이트 촉매의 존재하에 질소 산화물을 질소 환원제와 접촉시킴으로써 기체에서의 질소 산화물을 질소로 변환시키는 방법을 개시하는데, 여기서 제올라이트는 8개의 사면체 원자들의 최대 고리 크기를 함유하는 소기공 제올라이트이며, 여기서 적어도 하나의 전이 금속은 Cr, Mn, Fe, Co, Ce, Ni, Cu, Zn, Ga, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Re, Ir 및 Pt로 구성되는 군으로부터 선택된다.

[0015] WO 2008/106518은 섬유 매트릭스 벽 흐름 필터와 섬유 매트릭스 벽 흐름 필터 상의 SCR 촉매로서 소수성 캐버자이트 분자 체의 조합을 개시한다. 필터는 시스템 구성에 있어서 개선된 융통성과 능동적 재생을 위한 낮은 연료 비용을 달성한다고 한다. 이러한 능동적 재생은 아마 희박 분위기 조건에의 노출을 포함할 것이다. 그러나, 상기 참고문헌은 필터가 환원 조건을 받는 것을 고려하지 않는다. 상기 참고문헌은 또한 이러한 환원 분위기에 노출된 후 촉매의 내구성을 유지하는 것을 개시하지도 인식하지도 않는다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명의 한 구체예에 따르면, 촉매를 사용하는 방법은 촉매를 화학 공정에서 적어도 한가지 반응물에 노출시키는 것을 포함한다. 촉매는 8개의 사면체 원자들의 최대 고리 크기를 갖는 소기공 분자 체 및 구리를 포함한다. 바람직하게는, 촉매는 구리 조촉매로 된 소기공 분자 체, 즉 구리가 로딩된 소기공 분자 체이다. 화학 공정은 적어도 1회의 환원 분위기에의 노출 기간을 겪는다. 촉매는 초기 활성을 가지며 촉매는 적어도 1회의 환원 분위기에의 노출 기간 후 최종 활성을 갖는다. 최종 활성은 200 내지 500℃의 온도에서 초기 활성의 30% 이내이다.

[0017] 본 발명의 또 다른 구체예에 따르면, 촉매를 사용하는 방법은 배기 가스 처리를 포함하는 화학 공정에서 질소 산화물을 포함하는 적어도 한가지 반응물에 촉매를 노출시키는 것을 포함한다. 촉매는 CHA, LEV, ERI 및 DDR로 구성되는 Framework Type Codes의 군으로부터 선택된 8개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 소기공 분자 체 및 구리를 포함한다. 화학 공정은 적어도 1회의 환원 분위기에의 노출 기간을 겪는다. 촉매는 초기 활성을 가지며 촉매는 적어도 1회의 환원 분위기에의 노출 기간 후 최종 활성을 갖는다. 최종 활성은 250 내지 350℃의 온도에서 초기 활성의 10% 이내이다.

도면의 간단한 설명

[0018] 본 발명을 더욱 잘 이해하기 위하여, 단지 예시로써 이하의 도면을 참고한다.

도 1은 희박 열수(hydrothermal: HT) 노화 및 희박/농후(lean/rich: LR) 사이클 노화 후 중간 기공 및 대기공 분자 체 지지된 구리 촉매의 NO_x 변환을 예시하는 그래프이다.

도 2는 희박 열수 노화 및 희박/농후 사이클 노화 후 Fe/분자 체 촉매의 NO_x 변환을 예시하는 그래프이다.

도 3은 희박 열수 노화 및 희박/농후 사이클 노화 후 본 발명의 구체예에 따르는 소기공 분자 체 지지된 구리 촉매 및 비교용 Cu/Beta 촉매의 NO_x 변환을 예시하는 그래프이다.

도 4는 본 발명의 구체예 및 비교예에 따르는, NAC와, 다른 SCR 촉매들을 갖는 조합 NAC+SCR 시스템에 대한 NO_x 변환 효율을 예시하는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 희박 연소 내연 기관의 배기 가스에서 NO_x를 처리하는 방법은 기본 재료 내의 희박 가스로부터의 NO_x를 저장한 다음 기본 재료로부터 NO_x를 방출하고 그것을 농후 가스를 사용하여 주기적으로 환원하는 것이다. 기본 재료(예를 들면 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 희토류 금속), 및 귀금속(예를 들면 백금), 그리고 가능하게는 또한 환원 촉매 성분(예를 들면 로듐)의 조합은 전형적으로 NO_x 흡착제 촉매 (NAC), 희박 NO_x 트랩(LNT), 또는 NO_x 저장/환원 촉매(NSRC)로도 언급된다. 여기서 사용된 바와 같이, NO_x 저장/환원 촉매, NO_x 트랩, 및 NO_x 흡착제 촉매(또는 그것들의 머릿글자 약어)는 서로 바꾸어 사용된다.

[0020] 어떤 조건하에서는, 주기적으로 농후 재생 사건의 동안에, NH_3는 NO_x 흡착제 촉매 상에서 발생될 수도 있다. NO_x 흡착제 촉매의 하류에 SCR 촉매의 부가는 전면적인 시스템 NO_x 환원 효율을 개선시킬 수도 있다. 조합 시스템에서, SCR 촉매는 농후 재생 사건의 동안에 NAC 촉매로부터의 방출된 NH_3를 저장할 수 있고 저장된 NH_3를 이용하여 정상적인 희박 작동 조건의 동안에 NAC 촉매를 통해 빠져 나가는 NO_x의 일부 또는 전부를 선택적으로 환원시킨다. 여기서 사용된 바와 같이, 이러한 조합 시스템은 그것들의 머릿글자 약어의 조합, 예를 들면,

NAC+SCR 또는 LNT+SCR로 나타낼 수도 있다.

[0021] 조합 NAC+SCR 시스템은 SCR 촉매 성분에 대한 추가의 요건을 부여한다. 즉, 양호한 활성 및 우수한 열안정성을 갖는 것에 더하여, SCR 촉매는 희박/농후 일탈(excurtions)에 대해 안정해야 한다. 이러한 희박/농후 일탈은 정규적인 NAC 재생 사건의 동안에 뿐만 아니라, NAC 탈황 사건의 동안에 일어날 수도 있다. NAC 탈황 사건의 동안에, SCR 촉매는 정규적인 NO_x 재생 사건의 동안에 노출되는 것보다 훨씬 더 높은 온도에 노출될 수도 있다. 그러므로, NAC+SCR 시스템에 적합한 양호한 SCR 촉매는 고온에서 환원 분위기에 노출된 후 내구적인 것이 필요하다. 본 발명은 SCR 구체예에 대해 특정하여 강조하여 기술하지만, 본 발명은 환원 분위기에 노출될 때 활성을 잃는 어떤 촉매도 포함할 수 있는 것으로 생각된다. 촉매는 종종 환원 분위기에 노출될 때, 더 구체적으로는 고온 환원 분위기에 노출될 때 불안정하다. 예를 들면, 구리 촉매는 예를 들어서, 차량 배기 가스 또는 배기 가스 처리 시스템에서 종종 직면하는 바와 같은, 반복된 희박/농후 고온 일탈의 동안에 불안정하다. 환원 분위기는 희박/농후 일탈 사이클의 농후 단계에서 일어난다. 그러나, 환원 분위기 조건은 NO_x 흡착제 촉매의 재생 또는 탈황, 및 촉매작용된 검댕 필터의 능동적 재생 등에 전형적인 환경들을 포함하나 이들에 제한되지 않는 다양한 환경에서 일어날 수 있다. 따라서, 여기서 사용된 바와 같이, 환원 분위기는 순전한 환원, 예를 들어서 1 미만의 람다 값(예를 들면, 화학양론 미만의 공기/연료 비율로부터 유도됨)을 갖는 배기 가스이다. 반대로, 비환원 분위기는 순전한 산화, 예를 들면, 1보다 큰 람다 값(예를 들면, 화학양론보다 큰 공기/연료 비율로부터 유도됨)을 갖는 배기 가스이다.

[0022] 특정 이론에 국한되기 원하지 않고, 본 발명의 개발 이전에는 분자 체 지지된 구리 촉매가 환원 분위기(특히 반복된 희박/농후 사이클 일탈에서 직면한 환원 분위기)에 노출되었을 때, 구리 촉매가 그것들의 활성을 잃기 때문에 환원 분위기에 노출되었을 때 안정성 또는 활성을 유지하지 않을 것이라고 생각되었다. 이 활성의 손실은 구리 이동, 소결, 및/또는 감소된 구리 분산물로 인한 것이라고 생각하였다. 놀랍게도, 본 발명자들은 본 발명에서 중간 기공 및 대기공 분자 체 지지된 구리 촉매는 할 수 없으나 소기공 분자 체-지지된 구리 촉매는 그것들의 활성을 유지한다는 것을 발견하였다. 소기공 분자 체는 구리에 골격의 밖으로의 이동, 소결, 구리 분산물의 손실로부터 제한을 제공하고, 유리하게는 촉매의 개선된 안정성 및 활성을 가져온다고 생각된다. 그러나, 중간 기공 및 대기공 분자 체는 환원 분위기에 노출될 때 가능하게는 구리 이동, 소결, 및/또는 감소된 구리 분산물의 영향 때문에 그것들의 안정성 및 활성을 유지하지 않는다.

[0023] 본 발명의 한 구체예에 따르면, 촉매를 사용하는 방법은 촉매를 화학 공정에서 적어도 하나의 반응물에 노출시키는 것을 포함한다. 촉매는 8개의 사면체 원자들의 최대 고리 크기를 갖는 소기공 분자 체 및 구리를 포함한다. 화학 공정은 적어도 1회의 환원 분위기에의 노출 기간을 겪는다. 촉매는 초기 활성을 가지며 촉매는 적어도 1회의 환원 분위기에의 노출 기간 후 최종 활성을 갖는다. 최종 활성은 150 내지 650℃, 바람직하게는 200 내지 500℃의 온도에서 초기 활성의 30% 이내이다.

[0024] 촉매를 사용하는 방법은 화학 공정에서 질소 산화물을 포함하는 적어도 한가지 반응물에 촉매를 노출시키는 것을 포함한다. 여기서 사용된 바와 같이, 화학 공정은 구리를 포함하는 소기공 분자 체를 포함하는 촉매를 사용하고 환원 조건에 직면하는 어떤 적합한 화학 공정도 포함할 수 있다. 전형적인 화학 공정은 질소 환원제, 희박 NO_x 촉매, 촉매작용된 검댕 필터, 또는 이들 중 어느 하나와 NO_x 흡착제 촉매 또는 3원 촉매(TWC), 예를 들면, NAC+(하류에)SCR 또는 TWC+(하류에)SCR과의 조합을 사용하는 선택적 촉매 환원과 같은 배기 가스 처리를 포함하나 이들에 제한되지 않는다.

[0025] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, NAC+(하류에)SCR 또는 TWC+(하류에)SCR을 포함하는 시스템을 제공하며, 여기서 SCR 촉매는 여기서 기술된 바와 같이 구리 조촉매로 된 소기공 제올라이트 체(sieve)를 포함한다.

[0026] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, SCR 촉매작용된 검댕 필터를 제공하며, 여기서 SCR 촉매는 여기서 기술된 바와 같이 구리 조촉매로 된 소기공 제올라이트 체를 포함한다.

[0027] 촉매를 사용하는 방법은 적어도 한가지 반응물에 촉매를 노출시키는 것을 포함한다. 반응물은 위의 화학 공정들에서 전형적으로 직면하는 어떤 반응물도 포함할 수 있다. 반응물은 암모니아와 같은 선택적 촉매 환원제를 포함할 수 있다. 선택적 촉매 환원은 (1) 암모니아 또는 질소 반응물 또는 (2) 탄화수소 환원제를 사용하는 것을 포함할 수 있다(후자는 또한 희박 NO_x 촉매작용으로도 알려져 있다). 다른 반응물은 질소 산화물 및 산소를 포함할 수 있다.

[0028] 촉매는 전이 금속, 바람직하게는 구리, 및 8개의 사면체 원자들의 최대 고리 크기를 갖는 소기공 분자 체를 포

함한다. 여기서 사용된 바와 같이 "분자 체"는 기체 또는 액체에 대한 흡착제로서 사용될 수 있는 정밀하고 균일한 크기의 미세한 기공들을 함유하는 준안정성 재료를 의미하는 것으로 이해된다. 기공들을 통과하기에 충분히 작은 분자들은 흡착되는 한편 더 큰 분자들은 흡착되지 않는다. 분자 체 골격는 International Zeolite Association 골격 유형 코드(http://www.iza-online.org/)에 의해 일반적으로 허용되는 바와 같이 정의될 수 있다. 이들 분자 체는 이하에서 더 상세히 기술한다.

[0029] 분자 체는 전형적으로 다음과 같이 고리의 멤버 수에 의해 정의된다: 대기공 고리는 12-원 고리 또는 그 보다 크고; 중간 기공 고리는 10-원 고리이고; 소기공 고리는 8-원 고리 또는 그 보다 작다. 본 발명에서 촉매는 8개의 사면체 원자들의 최대 고리 크기를 갖는 소기공 고리이다.

[0030] 대부분의 촉매는 중간 기공 (10-원 고리, 예를 들면 ZSM-5) 또는 대기공(12-원 고리, 예를 들면 Beta) 분자 체 상에 지지된다. 분자 체 지지된 구리 SCR 촉매는, 예를 들면, NO 유일 조건하에서 넓은 온도 창을 나타낼 수도 있다. 그러나, 이들 촉매는 도 1에서 증명되는 바와 같이, 반복된 희박/농후 고온 노화에 대해 안정하지 않다. 도 1에서, 열수 노화 조건 및 희박/농후 노화 조건 하에서의 Cu/Beta 촉매 (대기공) 및 Cu/ZSM-5 촉매 (중간 기공)를 나타낸다. 희박/농후 노화 조건을 나타내는 점선에 의해 분명한 바와 같이, 이들 유형의 촉매는 반복된 환원 조건에 노출될 때 적합하지 않다. 특히, 이들 촉매는 NAC+SCR 용도에 적합하지 않다.

[0031] 분자 체 지지된 철 SCR 촉매는 저온(예를 들면 <350℃)에서 분자 체 지지된 구리 촉매만큼 능동적이지 않으나, 도 2에서 나타낸 바와 같이 반복된 희박/농후 고온 노화에 대해 안정하다. 도 2에서, 열수 노화 및 희박/농후 노화 조건 후의 Fe/Ferrierite, Fe/ZSM-5, 및 Fe/Beta를 나타낸다. 따라서, 분자 체 지지된 철 촉매는 예를 들면, NAC+SCR 용도에서 직면하는 바와 같이 순환된 희박/농후 노화에 대한 우수한 안정성으로 인해 선택되는 기술이었다.

[0032] 소기공 분자 체 지지된 Cu 촉매는 개선된 NH_3-SCR 활성 및 우수한 열 안정성을 나타내는 것으로 증명되었다. 본 발명의 한 양태에 따르면, 이 유형의 촉매는 또한 반복된 희박/농후 고온 노화를 견딘다는 것이 발견되었다. 도 3은 일련의 소기공 분자 체 지지된 Cu 촉매(각각 Cu/SAPO-34, Cu/Nu-3, 및 Cu/SSZ-13)를 각각 700℃/2시간 열수 노화 및 600℃/12시간 순환된 희박/농후 노화 후 비교용 대기공 촉매 (Cu/Beta)에 대해서 비교한다. 도 3에서 명백한 바와 같이, 소기공 분자 체를 갖는 촉매는 희박/농후 노화에 대해 매우 안정하다. 특히, Cu/SAPO-34 촉매는 예외적으로 양호한 저온 활성을 나타내었고 순환된 희박/농후 노화, 즉, 반복된 환원 분위기에의 노출 후 활성 열화를 나타내지 않았다.

[0033] 본 발명의 구체예에서 촉매는 높은 NO_x 변환의 훨씬 넓은 온도 창을 나타낸다. 개선된 변환 효율의 온도 범위는 약 150 내지 650℃, 더 구체적으로는 200 내지 500℃, 더 구체적으로는 200 내지 450℃, 또는 가장 상당하게는 200 내지 400℃ 범위일 수 있다. 이들 온도 범위에서, 환원 분위기에 노출 후, 그리고 심지어 환원 분위기 및 고온(예를 들면, 850℃까지)에 노출 후에도 변환 효율은 55% 이상 내지 100%, 더 바람직하게는 90% 보다 큰 효율, 및 훨씬 더 바람직하게는 95% 보다 큰 효율 범위일 수 있다. 구체적으로, 조합 NAC+SCR 시스템은 NAC 촉매 단독이나 아니면 Fe/분자 체 SCR 촉매를 사용하는 NAC+SCR 시스템과 비교하여 높은 NO_x 변환의 훨씬 넓은 온도 창을 나타낸다. 도 4 참조. 예를 들면 약 250℃ 내지 약 300℃에서, 희박/농후 노화를 받은 시스템에 대한 NO_x 변환 효율은 다음과 같다:

[0034]

시스템(희박/농후 노화를 겪음)	NO_x 변환 % (250°C에서)	NO_x 변환 % (300°C에서)
NAC 단독	73	92
NAC + Fe/Beta SCR 촉매	87	90
NAC + Cu/SSZ-13 SCR 촉매	93	97
NAC + Cu/SAPO-34 SCR 촉매	97	96

[0035] 이들 결과로부터 명백한 바와 같이, NAC + Cu/소기공 분자 체 촉매의 사용은 변환 효율에 있어서 극적인 개선을 나타낸다. 이들 개선은 최종 NO_x 방출에 대한 것이다. 따라서, 약 87% NO_x 변환 (약 13% NO_x 잔류) 내지 약 97% NO_x 변환 (약 3% NO_x 잔류)의 개선은 퍼센트 NO_x 잔류를 기준으로 효율에 있어서 약 433% 개선이다.

[0036] 촉매는 초기 활성을 가지며 촉매는 적어도 1회의 환원 분위기에의 노출 기간 후 최종 활성을 갖는다. 어떤 구체예에서는, 촉매 활성은 NO_x 변환 효율이다. 따라서, 초기 활성은 환원 분위기에 노출되지 않은 촉매의 NO_x 변환

효율이고 최종 활성은 환원 분위기에의 노출 후 촉매의 NO_x 변환 효율이다. 초기 활성은 열수 조건 하의 기준치 노화를 포함할 수도 있다. 열수 조건은 공기 중 5% H_2O와 함께 700℃에서 2시간 동안의 노화를 포함할 수도 있다.

[0037] 화학 공정은 적어도 1회의 환원 분위기에의 노출 기간을 겪는다. 환원 분위기는 희박/농후 노화 사이클에서 농후 조건의 동안과 같은 어떤 적합한 환원 분위기도 포함할 수 있다. 예를 들면, 국소화된 환원 분위기가 또한 촉매작용된 검댕 필터 재생의 동안에 일어날 수도 있다. 적어도 1회의 노출 기간은 환원 조건에의 반복된 노출 또는 환원 조건에의 장기 노출을 포함할 수도 있다. 예를 들면, 반복된 노출은 600℃에서 12시간 동안의 순환된 희박/농후 노화를 포함할 수도 있다. 희박 사이클은 15초 내지 수십분 지속될 수도 있고, 농후 사이클은 1초 미만 내지 수분 지속될 수도 있다. NAC-SCR 시스템 또는 TWC-SCR 시스템에서, 농후 사이클은, 예를 들면, 1 내지 60초 연속, 1 내지 15초 연속, 또는 5 내지 15초 연속의 범위일 수 있다. 코팅된 검댕 필터 용도, 예를 들면, SCR/DPF (디젤 미립자 필터)에서, 농후 사이클은, 예를 들면, 30초 내지 60분의 연속 노출, 5분 내지 30분의 연속 노출, 또는 10분 내지 30분의 연속 노출의 범위일 수 있다. 예를 들면, 사이클의 희박 부분은 N_2 중 200 ppm NO, 10% O_2, 5% H_2O, 5% CO_2에의 노출로 구성될 수 있고, 사이클의 농후 부분은 N_2 중 200 ppm NO, 5000 ppm C_3H_6, 1.3% H_2, 4% CO, 1% O_2, 5% H_2O, 5% CO_2에의 노출로 구성될 수 있다. 환원 분위기는 고온 환원 분위기일 수 있다. 고온 환원 분위기는 약 150℃ 내지 850℃ 또는 더 구체적으로는 약 450℃ 내지 850℃의 온도에서 일어날 수 있다.

[0038] 최종 활성은 촉매 작동 온도에서 초기 활성의 약 30% 이내, 더 바람직하게는 약 10% 이내, 더 바람직하게는 약 5% 이내, 더욱 더 바람직하게는 약 3% 이내이다. 바람직하게는, 촉매 작동 온도는 약 150 내지 약 650℃ 및 더 바람직하게는 약 200 내지 약 500℃이다. 촉매의 활성은 바람직하게는 200 내지 500℃의 온도 범위에서 측정되는 한편, 화학 공정의 부분들은 어떤 온도에서도, 예를 들면, 더 높은 온도를 포함하는 넓은 온도 범위에서 작동할 수 있다. 예를 들면, 촉매 활성은 촉매가, 예를 들어서 850℃까지의 높은 온도에 노출된 후에도 200 내지 500℃의 온도 범위에서 여전히 유지될 것이다. 여기서 사용된 바와 같이, 최종 활성이 초기 활성의 백분률로서 주어질 때, 제공된 온도 범위에 걸쳐 백분률의 평균으로서 주어진다. 다시 말하면, 최종 활성이 200 내지 500℃의 온도에서 초기 활성의 30% 이내라고 한다면, 그 범위에서 시험된 모든 온도에서 30% 미만일 필요가 없고, 시험된 온도에 걸쳐 단순히 평균 30% 미만일 것이다. 더욱이, 활성은 이 용도의 실시예들에서 NO_x 변환으로서 확인되는 한편, 활성은 당업계에서 알려진 바와 같이 화학 공정에 의존하여 촉매 활성의 어떤 다른 척도가 될 수 있다. 촉매 활성과 최종 활성에 대한 초기 활성의 백분율을 나타내는 데이터는 다음의 표들에서 보여준다(또한 도 3 참고). 음의 수는 환원 조건에 노출 후 활성이 초기 활성에 비해 실제로 개선되었다(따라서 확실히 초기 활성의 일정한 양의(positive) 백분률 "이내"일 것이다)는 것을 의미한다:

[0039] Cu/Nu-3를 사용하는 구체예에 대해 다음의 데이터가 얻어졌다:

[0040]

온도	HT 노화	온도	LR 노화	%
150	9	150	9	-2%
200	50	198	52	-2%
250	76	250	75	1%
350	72	350	69	4%
450	62	450	58	6%
550	45	550	43	3%
650	27	650	26	2%

[0041] 따라서, 희박/농후 노화 % NO_x 환원은 열수 노화 % NO_x 환원의 약 6% 이내이었다. 따라서, 촉매는 약 150 내지 약 650℃ 범위의 온도를 통해 환원 조건에 반복된 노출 후 안정하게 남아있었고 양호한 활성을 가졌다.

[0042] Cu/SSZ-13를 사용하는 구체예에 대해 다음의 데이터가 얻어졌다:

[0043]

온도	HT 노화	온도	LR 노화	%
164	61	160	19	68%
218	100	216	71	29%
269	100	269	97	3%
373	97	372	86	12%
473	86	474	68	20%
572	64	573	41	36%
668	22	669	-7	134%

[0044] 따라서, 희박/농후 노화 % NO_x 환원은 약 200 내지 약 500℃ 범위의 온도를 통해 열수 노화 % NO_x 환원의 약 30% 이내이었다.

[0045] Cu/SAPO34를 사용하는 구체예에 대해 다음의 데이터가 얻어졌다:

[0046]

온도	HT 노화	온도	LR 노화	%
156	33	156	47	-41%
211	95	212	97	-3%
264	99	265	99	0.04%
366	89	366	89	-0.01%
464	86	465	83	3%
561	70	564	62	11%
658	34	662	26	22%

[0047] 따라서, 희박/농후 노화 % NO_x 환원은 약 200 내지 약 500℃ 범위의 온도를 통해 열수 노화 % NO_x 환원의 약 3% 이내이었고 약 200 내지 약 560℃ 범위의 온도에서 약 10% 이내이었다.

[0048] 비교예로서 Cu/Beta, 대기공 분자 체 촉매를 비교하였다:

[0049]

온도	HT 노화	온도	LR 노화	%
150	21	152	9	57%
200	72	199	24	67%
250	93	250	30	67%
350	93	351	26	72%
450	82	450	37	56%
550	82	550	54	35%
650	64	650	49	24%

[0050] Cu/Beta 비교예는 희박/농후 순환된 노화 후에 낮은(poor) 활성을 보여주었다. 따라서, 구리 분자 체 촉매에 대해 환원 분위기에의 노출은 본 발명의 개발에 앞서 숙고된 바와 같이 낮은 안정성 및 활성을 야기한다.

[0051] 본 발명의 구체예에 따르면, 촉매를 사용하는 방법은 배기 가스 처리를 포함하는 화학 공정에서 질소 산화물을 포함하는 적어도 한가지 반응물에 촉매를 노출시키는 것을 포함한다. 촉매는 CHA, LEV, ERI 및 DDR로 구성되는 Framework Type Codes의 군으로부터 선택된 8개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 소기공 분자 체 및 구리를 포함한다. 화학 공정은 적어도 1회의 환원 분위기에의 노출 기간을 겪는다. 촉매는 초기 활성을 가지며 촉매는 적어도 1회의 환원 분위기에의 노출 기간 후 최종 활성을 갖는다. 최종 활성은 250 내지 350℃의 온도에서 초기 활성의 10% 이내이다. 바람직한 구체예에서, 촉매는 250 내지 350℃의 온도에서 초기 활성의 3% 이내인 최종 활성을 갖는다.

[0052] 본 발명의 구체예에서, 촉매는 NAC (NO_x 흡착제 촉매)와 조합되었고 NAC+SCR 시스템으로서 시험되었다. 도 4는 NAC 단독 및 다른 SCR 소기공 분자 체 촉매(Cu/SAPO-34, 및 Cu/SSZ-13)를 갖는 NAC+SCR 시스템, 그리고 비교예인 Fe/beta 촉매에 대해 NO_x 환원 효율을 비교한다. Fe/분자 체 SCR을 NAC 촉매와 조합하는 것은 NAC 단독과 비교하여 시스템 NO_x 변환을 개선하는 것으로 나타났다. 그러나 현저하게는, 구리 즉, Cu/SAPO-34 또는 Cu/SSZ-13을 포함하는 소기공 분자 체를 갖는 다른 두 시스템은 또한 더욱 개선된 NO_x 제거 효율을 나타내었다. 이것은 저온(200-350℃)에서 특히 분명하다. 이들 결과는 분명히 소기공 분자 체 지지된 Cu 촉매가 NAC+SCR 시스템의 성

능을 더욱 개선하는 새로운 가능성을 제안한다.

[0053] NAC+SCR 용도에 더하여, 소기공 분자 체 지지된 Cu 촉매는 고온 환원 분위기에 노출될 수도 있는 다른 용도를 위한 상당한 성능 이점을 제안한다. 예를 들면, 소기공 분자 체 지지된 Cu 촉매는 SCR/DPF (디젤 미립자 필터)의 능동적 재생 동안에 일어나는 환원 분위기에서 사용될 수도 있다. 소기공 분자 체 지지된 Cu 촉매는 환원 조건, 예를 들면, 배기 가스 처리 시스템에서 일어나는 농후 노화에 대해 우수한 열 내구성 및 예외적인 안정성을 제공한다.

[0054] Framework Type Codes에 의해 분자 체를 정의함으로써 본 발명자들은 "유형 재료(Type Material)" 및 어떤 모든 동형 골격 재료를 포함하는 것을 의도함이 인식될 것이다. ("유형 재료"는 골격 유형을 확립하기 위해 먼저 사용된 종이다). 본 발명에서 사용하기 위한 다양한 예시적 분자 체 재료를 열거하는 표 1을 참고한다. 의심을 회피하기 위해, 달리 명시하지 않는 한, 여기서 분자 체, 이름을 들자면 예를 들어서, "캐버자이트(chabazite)"는 분자 체 재료 자체를 언급하며(이 실시예에서 자연 발생 유형 재료 캐버자이트), 개개 분자 체가 속하는 Framework Type Code에 의해 지칭되는 어떤 다른 재료, 예를 들어서 어떤 다른 동형 골격 재료를 말하는 것이 아니다. 여기서 FTC의 사용은 유형 재료 및 FTC에 의해 규정된 모든 동형 골격 재료를 말하는 것으로 의도된다.

[0055] 자연 발생(즉 광물) 캐버자이트와 같은 분자 체 유형 재료와, 같은 Framework Type Code 내의 동형(isotypes) 간의 구별은 단순히 임의적이지 않고, 재료 간의 성질의 차이를 반영하며, 이것은 차례로 본 발명 방법에서 활성의 차이를 이끌 수도 있다. 예를 들면 이하의 표 1로부터, "MeAPSO" 및 "MeAlPO"는 본 발명자들이 한가지 이상의 금속들로 치환된 제오타입(zeotypes)을 의도한다는 것이 인식될 것이다. 적합한 치환체 금속들은, 제한없이, As, B, Be, Co, Fe, Ga, Ge, Li, Mg, Mn, Zn 및 Zr 중 한가지 이상을 포함한다.

[0056] 특정 구체예에서, 본 발명에서 사용하기 위한 소기공 분자 체 촉매는 알루미노실리케이트 분자 체, 금속-치환된 알루미노실리케이트 분자 체 및 알루미노포스페이트 분자 체로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다. 본 발명에서 적용되는 알루미노포스페이트 분자 체는 알루미노포스페이트(AlPO) 분자 체, 금속 치환된(MeAlPO) 분자 체, 실리코-알루미노포스페이트(SAPO) 분자 체 및 금속 치환된 실리코-알루미노포스페이트(MeAPSO) 분자 체를 포함한다.

[0057] 한 구체예에서, 소기공 분자 체는 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 Framework Type Codes의 군으로부터 선택된다.

[0058] 구체예에서, 8개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 함유하는 소기공 분자 체는 CHA, LEV, ERI, 및 DDR로 구성되는 Framework Type Codes의 군으로부터 선택된다. 바람직한 구체예에서, 소기공 분자 체는 SAPO-34 또는 SSZ-13로부터 선택된 CHA Framework Type Code를 포함한다. 또 다른 구체예에서, 소기공 분자 체는 LEV Framework Type Code Nu-3를 포함한다. 추가로, 소기공 분자 체는 AEI Framework Type Code SAPO-18, ERI Framework Type Code ZSM-34, 및/또는 DDR Framework Type Code sigma-1을 포함할 수도 있다. 소기공 분자 체는 또한 번갈아 성장되거나 혼합된 상 AEI/CHA, AEI/SAV, 등과 같은 무질서 분자 체를 포함할 수도 있다.

[0059] 본 발명에서 적용되는 분자 체는 열수 안정성을 개선하기 위해 처리된 것들을 포함할 수 있다. 열수 안정성을 개선하는 예시적 방법들은 다음을 포함한다:

[0060] (i) 탈알루미늄화: 산 또는 착화제 예를 들면 (EDTA - 에틸렌디아민테트라아세트산)를 사용하여 스티밍 및 산 추출; 산 및/또는 착화제로 처리; $SiCl_4$의 기체 스트림으로 처리(분자 체 골격 내의 Al을 Si로 치환함)에 의함;

[0061] (ii) 양이온 교환 - La와 같은 다가 양이온의 사용; 및

[0062] (iii) 인 함유 화합물의 사용(예를 들면 미국 특허 No. 5,958,818 참조).

[0063] 적합한 소기공 분자 체의 예시적인 예들을 표 1에서 제시한다.

표 1

표 **1:** 소기공 분자 체

분자 체 골격 유형 **(Framework Type Code** 에 의함 **)**	유형 재료***** 및 예시적 동형 골격 구조	차원수	기공 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			

[0064]

분자 체 골격 유형 (**Framework Type Code** 에 의함)	유형 재료* 및 예시적 동형 골격 구조	차원수	기공 크기 (Å)	추가 정보
	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
	$\|(C_3N_2H_{12})$-|[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			
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			
	$\|Cs_{16}\|[Cu_8Si_{40}O_{96}]$-ANA			

[0065]

분자 체 골격 유형 (**Framework Type Code** 에 의함)	유형 재료* 및 예시적 동형 골격 구조	차원수	기공 크기 (Å)	추가 정보
	|Cs-Fe|[Si-O]-ANA			
	|Cs-Na-(H_2O)|[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			

[0066]

[0067]

분자 체 골격 유형 (**Framework Type Code** 에 의함)	유형 재료* 및 예시적 동형 골격 구조	차원수	기공 크기 (Å)	추가 정보
	RMA-3			
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
	AlPO-34			
	[Al-As-O]-CHA			
	[Al-Co-P-O]-CHA			
	|Co| [Be-P-O]-CHA			
	$\|Co_3(C_6N_4H_{24})_3(H_2O)_9\|$ $[Be_{18}P_{18}O_{72}]$-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			

[0068]

분자 체 골격 유형 (**Framework Type Code** 에 의함)	유형 재료* 및 예시적 동형 골격 구조	차원수	기공 크기 (Å)	추가 정보
	$(Ni(deta)_2)$-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			
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
	$\|(C_3H_{12}N_2)_{2.5}\|$ $[Zn_5P_5O_{20}]$-EDI			

[0069]

분자 체 골격 유형 (**Framework Type Code** 에 의함)	유형 제료* 및 예시적 동형 골격 구조	차원수	기공 크기 (Å)	추가 정보
	[Co-Al-P-O]-EDI			
	[Co-Ga-P-O]-EDI			
	|Li-|[Al-Si-O]-EDI			
	$\|Rb_7\ Na\ (H_2O)_3\|$ $[Ga_8Si_{12}O_{40}]$-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			
	$\|(C_3H_{12}N_2)_4\|$ $[Be_8P_8O_{32}]$-GIS			
	$\|(C_3H_{12}N_2)_4\|$ $[Zn_8P_8O_{32}]$-GIS			
	[Co-Al-P-O]-GIS			
	[Co-Ga-P-O]-GIS			

[0070]

분자 체 골격 유형 (**Framework Type Code** 에 의함)	유형 재료* 및 예시적 동형 골격 구조	차원수	기공 크기 (Å)	추가 정보
	[Co-P-O]-GIS			
	$\|Cs_4\|[Zn_4B_4P_8O_{32}]$-GIS			
	[Ga-Si-O]-GIS			
	[Mg-Al-P-O]-GIS			
	$\|(NH_4)_4\|[Zn_4B_4P_8O_{32}]$-GIS			
	$\|Rb_4\|[Zn_4B_4P_8O_{32}]$-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

분자 체 골격 유형 (**Framework Type Code** 에 의함)	유형 제료* 및 예시적 동형 골격 구조	차원수	기공 크기 (Å)	추가 정보
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
	|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			

[0071]

[0072]

분자 체 골격 유형 (**Framework Type Code** 에 의함)	유형 재료* 및 예시적 동형 골격 구조	차원수	기공 크기 (Å)	추가 정보
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			
	[Mn-Al-P-O]-RHO			
	$\|Na_{16}\ Cs_8\|$ $[Al_{24}Ge_{24}O_{96}]$-RHO			
	$\|NH_4$-$\|$[Al-Si-O]-RHO			

[0073]

분자 체 골격 유형 (**Framework Type Code** 에 의함)	유형 재료* 및 예시적 동형 골격 구조	차원수	기공 크기 (Å)	추가 정보
	|Rb-|[Be-As-O]-RHO			
	Gallosilicate ECR-10			
	LZ-214			
	Pahasapaite			
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

분자 체 골격 유형 (**Framework Type Code** 에 의함)	유형 재료* 및 예시적 동형 골격 구조	차원수	기공 크기 (Å)	추가 정보
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
	GaPO-DAB-2			
	UiO-7			

[0074]

[0075] 환원 조건에 노출을 위한 특정 용도를 갖는 소기공 분자 체를 표 2에 제시한다.

표 2

표 **2:** 바람직한 소기공 분자 체

구조	분자 체
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

[0076]

구조	분자 체
KFI	ZK-5
	18-crown-6
	[Zn-Ga-As-O]-KFI
EAB	TMA-E
PAU	ECR-18
MER	Merlinoite
AEI	SSZ-39
GOO	Goosecreekite
YUG	Yugawaralite
GIS	P1
VNI	VPI-9
AEI	SAPO-18

[0077]

[0078] 본 출원에서 사용하는 분자 체는 천연 및 합성 분자 체를 포함하며, 바람직하게는 합성 분자 체를 포함하는데 그 분자체들이 더욱 균일한 실리카-대-알루미나 비율(SAR), 결정 크기, 결정 형태를 가질 수 있고, 불순물(예를 들면 알칼리 토금속) 부재일 수 있기 때문이다. 소기공 알루미노실리케이트 분자 체는 2 내지 300, 선택적으로 4 내지 200, 및 바람직하게는 8 내지 150의 실리카-대-알루미나 비율(SAR)을 가질 수 있다. 열 안정성을 개선하기 위해서 더 높은 SAR 비율이 바람직하나 이것은 전이 금속 교환에 부정적으로 영향을 미칠 수도 있음이 인식될 것이다.

[0079] 적어도 한가지 반응물이 5,000 hr^{-1} 내지 500,000 hr^{-1}, 선택적으로 10,000 hr^{-1} 내지 200,000 hr^{-1}의 기체 시간 공간 속도(gas hourly space velocity)에서 촉매와 접촉할 수 있다.

[0080] 본 발명에서 사용하기 위한 소기공 분자 체는 3차원 차원수, 즉 모든 세가지 결정학적 크기, 또는 2차원 차원수에 있어서 상호연결되어 있는 기공 구조를 가질 수 있다. 한 구체예에서, 본 발명에서 사용하기 위한 소기공 분자 체는 3차원 차원수를 갖는 분자 체로 구성된다. 또 다른 구체예에서, 본 발명에서 사용되는 소기공 분자 체는 2차원 차원수를 갖는 분자 체로 구성된다.

[0081] 일정한 구체예에서, 소기공 분자 체는 ABC-6, AEI/CHA, AEI/SAV, AEN/UEI, AFS/BPH, BEC/ISV, 베타(beta), 포우저사이트(fuajasite), ITE/RTH, KFI/SAV, 로브다라이트(lovdarite), 몬테솜마이트(montesommaite), MTT/TON, 펜타실(pentasils), SBS/SBT, SSF/STF, SSZ-33, 및 ZSM-48로 구성되는 군으로부터 선택된 무질서 골격으로 이루어지거나, 본질적으로 구성되거나, 또는 구성된다. 바람직한 구체예에서, 소기공 분자 체 중 한가지 이상은 SAPO-34, AlPO-34, SAPO-47, ZYT-6, CAL-1, SAPO-40, SSZ-62 또는 SSZ-13으로부터 선택된 CHA Framework Type Code 및/또는 AlPO-18, SAPO-18, SIZ-8, 또는 SSZ-39로부터 선택된 AEI Framework Type Code를 포함할 수 있다. 한 구체예에서, 혼합된 상 조성물은 AEI/CHA-혼합된 상 조성물이다. 분자 체 내의 각 골격 유형의 비율은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, AEI/CHA의 비율은 약 5/95 내지 약 95/5, 바람직하게는 약 60/40 내지 40/60의 범위일 수 있다. 예시 구체예에서, AEI/CHA의 비율은 약 5/95 내지 약 40/60의 범위일 수 있다. AEI/CHA와 같은 무질서 분자 체는 Cr, Mn, Fe, Co, Ce, Ni, Cu, Zn, Ga, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Re, Ir, Pt, 및 이것들의 혼합물, 바람직하게는 Cr, Mn, Fe, Co, Ce, Ni, Cu, Rh, Pd, Pt, 및 이것들의 혼합물, 더 바람직하게는 Fe 및/또는 Cu, 및 가장 바람직하게는 구리와 같은 한가지 이상의 전이 금속을 위한 지지체로서 사용될 것으로 생각된다.

[0082] 분자 체에 포함될 수 있는 구리 금속의 전체는 촉매의 전체 중량을 기준으로, 0.01 내지 20 wt%일 수 있다. 한 구체예에서, 포함될 수 있는 구리의 전체는 0.1 내지 10 wt%일 수 있다. 특정 구체예에서, 포함될 수 있는 구리의 전체는 0.5 내지 5 wt%이다. 구리는 어떤 실현가능한 방법에 의해서도 분자 체에 포함될 수 있다. 예를 들면, 분자 체가 합성된 후에, 예를 들어서 초기 습식법 또는 교환법에 의해서 합성된 후에 첨가될 수 있고; 또는 분자 체 합성의 동안에 첨가될 수 있다.

[0083] 본 발명에서 사용하기 위한 바람직한 2차원 소기공 분자 체는 Cu/Nu-3와 같은 Cu/LEV로 구성되는 한편, 본 발명에서 사용하기 위한 바람직한 구리-함유 3차원 소기공 분자 체/알루미노포스페이트 분자 체는 Cu/SAPO-34 또는 Cu/SSZ-13과 같은 Cu/CHA로 구성된다.

[0084] 본 발명에서 사용하기 위한 분자 체 촉매는 적합한 기판 모노리스 위에 코팅될 수 있고 또는 압출형(extruded-type) 촉매로서 형성될 수 있으며, 바람직하게는 촉매 코팅에서 사용된다. 한 구체예에서, 분자 체 촉매는 플로우-스루 모노리스 기판(즉, 전체 부분을 통해 축상으로 이어지는 매우 작은 평행한 채널들을 갖는 허니콤 모노리스 촉매 지지체 구조물) 또는 벽-흐름 필터 등과 같은 필터 모노리스 기판 상에 코팅된다. 본 발명에서 사용하기 위한 분자 체 촉매는 모노리스 기판을 통한 금속 또는 세라믹 흐름과 같은 적합한 모노리스 기판 또는 벽-흐름 필터 또는 소결된 금속 또는 부분 필터(WO 01/80978 또는 EP 1057519에 개시된 것과 같은 것. 후자의 공보는검댕의 통과를 적어도 느리게 하는 뒤얽힌 유로(flow path)를 포함하는 기판을 기술한다)와 같은 필터링 기판 상에, 예를 들면 워시코트 구성요소로서 코팅될 수 있다. 대안으로는, 본 발명에서 사용하기 위한 분자 체는 기판 상에서 직접 합성될 수 있다. 대안으로는, 본 발명에 따르는 분자 체 촉매는 촉매를 통해 압출형 흐름으로 형성될 수 있다.

[0085] 압출형 기판 모노리스를 제조하기 위해 모노리스 기판 상에 코팅하기 위한 본 발명에서 사용하기 위한 분자 체를 함유하는 워시코트 조성물은 알루미나, 실리카, (분자 체가 아닌) 실리카-알루미나, 자연 발생 클레이, TiO_2, ZrO_2, 및 SnO_2로 구성되는 군으로부터 선택된 바인더를 포함할 수 있다.

[0086] 한 구체예에서, 적어도 한가지 반응물, 예를 들면, 질소 산화물은 적어도 100℃의 온도에서 환원제로 환원된다.

또 다른 구체예에서, 적어도 한가지 반응물은 약 150℃ 내지 750℃의 온도에서 환원제로 환원된다. 특정 구체예에서, 온도 범위는 175 내지 550℃, 또는 더 구체적으로는 175 내지 400℃이다.

[0087] 질소 산화물을 포함하는 반응물에 대해, 질소 산화물의 환원은 산소의 존재하에서 또는 산소의 부재하에서 수행될 수 있다. 질소 환원제의 공급원은 암모니아 자체, 히드라진 또는 어떤 적합한 암모니아 전구체(예를 들면 우레아($(NH_2)_2CO$)), 탄산암모늄, 카르밤산 암모늄, 탄산수소암모늄 또는 포름산암모늄일 수 있다.

[0088] 방법은 내연기관(이동성이든지 또는 정지이든지), 가스터빈 및 석탄 또는 석유 연소 파워 플랜트로부터와 같은 연소 공정으로부터 유도된 기체 상에서 수행될 수 있다. 방법은 또한 정제와 같은 산업 공정들로부터, 정제공장 히터 및 보일러, 노, 화학 가공 산업, 코크스 오븐, 도시 폐기물 플랜트 및 소각장치, 커피 볶는 플랜트, 등으로부터의 기체를 처리하기 위해 사용될 수 있다.

[0089] 특정 구체예에서, 방법은 디젤 엔진, 가솔린 엔진, 또는 액체 석유 가스 또는 천연 가스에 의해 동력 공급된 엔진과 같은 희박/농후 사이클을 갖는 차량 내연 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하기 위해 사용된다.

[0090] 질소 산화물을 포함하는 반응물에 대해, 질소 환원제는 100℃ 위, 150℃ 위 또는 175℃ 위에서와 같은 원하는 효율에서 또는 그 위에서 분자 체 촉매가 NO_x 환원을 촉매할 수 있는 것으로 결정될 때만 흐르는 배기 가스로 계량해 넣을 수 있다. 제어 수단에 의한 결정은 배기 가스 온도, 촉매 베드 온도, 가속기 위치, 시스템 내 배기 가스의 질량 흐름, 다기관 진공, 점화 시기, 엔진 속력, 배기 가스의 람다 값, 엔진에 주입된 연료의 양, 배기 가스 재순환(EGR) 밸브의 위치 및 이로써 EGR의 양 및 부스트 압력으로 구성되는 군으로부터 선택된 엔진의 상태를 가리키는 한가지 이상의 적합한 센서 입력에 의해 조력될 수 있다.

[0091] 계량은 직접(적합한 NO_x 센서를 사용함) 아니면 엔진의 상태를 가리키는 어떤 한가지 이상의 전술한 입력사항을 배기 가스의 예상된 NO_x 함량과 상관시키는 - 제어 수단에 저장된 - 미리 상관시킨 검색 표 또는 지도를 사용해서와 같이 간접적으로 결정된 배기 가스 중의 질소 산화물의 양에 반응하여 제어될 수 있다.

[0092] 본원에서 인용된 어떤 모든 특허 및 참고문헌은 여기에 참고로 포함된다.

[0093] **실시예**

[0094] 본 발명은 여기에 특정 구체예를 참고하여 예시하고 기술하나, 본 발명은 나타낸 세부내용에 제한되는 것을 의도하지 않는다. 오히려, 본 발명으로부터 벗어나지 않고 특허청구범위의 범위 내에서 세부내용에 있어서 여러가지 수정이 행해질 수 있다.

[0095] 1. 정지 상태 SCR 평가

[0096] 정지 상태 선택적 촉매 환원(SCR) 활성 시험을 길이 24인치의 석영 반응기에서 행하였고, 12인치 길이의 2개 관의 노에 의해 균일하게 가열하였다. 실험은 1인치 직경×1인치 길이의 촉매 치수를 이용하여 30,000 hr^{-1}의 기체 시간 공간 속도에서 수행하였다. 반응기에 직접 연결된 모든 기체 라인들은 기체 라인의 벽에 기체 종의 흡착을 방지하기 위해 가열 테이프에 의해 130℃에서 유지하였다. 수증기는 70℃에서 일정하게 유지된 물 폭탄에 의해 제공되었다.

[0097] 촉매 베드에 도달하기에 앞서, 이송 기체를 비활성 축열체(thermal mass)를 통해 반응기내 상류에서 가열 및 혼합하였다. 기체 스트림의 온도를 k-형 열전쌍에 의해 촉매 입구, 촉매 베드의 중심, 및 출구에서 모니터하였다. 반응된 이송 기체는 1.25 s^{-1}의 샘플링 속도에서 촉매 베드로부터 하류의 FTIR에 의해 분석하였다. 입구 이송 기체의 조성은 반응기의 상류에 위치된 우회로 밸브로부터 샘플링에 의해 결정될 수 있다.

[0098] 정지 상태 SCR 실험은 4.5% H_2O를 함유하는 공기의 존재하에 700℃에서 2시간 동안 열수(HT) 노화된 촉매 샘플상에서 초기에 수행하였다. 모든 정지 상태 실험은 350 ppm의 NO를 함유하는, 암모니아-대-NO (ANR) 비율이 1 (즉, 350 ppm의 NH_3)인 NO 및 NH_3의 이송 기체를 사용하여 행하였다. 이송 기체 조성의 나머지는 다음과 같았다: 14% O_2, 4.6% H_2O, 5% CO_2, 나머지 N_2. 정지 상태 NO_x 변환을 150℃, 200℃, 250℃, 350℃, 450℃, 550℃, 및 650℃의 촉매 베드 온도에서 결정하였다.

[0099] 다음에 촉매를 600℃에서 12시간 동안 희박-농후 순환 조건 하에 노화시켰다. 사이클의 희박 부분은 30,000 hr^{-1}의 공간 속도에서 5초간 N_2 중의 200 ppm NO, 10% O_2, 5% H_2O, 5% CO_2에의 노출로 구성되었다. 사이클의 농후 부

분은 15초간 N_2 중의 200 ppm NO, 5000 ppm C_3H_6, 1.3% H_2, 4% CO, 1% O_2, 5% H_2O, 5% CO_2에의 노출로 구성되었다. 노화 후, 정지 상태 SCR 실험을 상기한 바와 같이 수행하였다.

[0100] 도 3에서, 본 발명의 구체예 및 비교예에 대해 NO_x 변환 효율을 나타낸다. 각각 상기한 열수 노화 처리 및 희박/농후 노화 처리를 겪은 후의 본 발명의 구체예에 따르는 Cu/SAPO-34, Cu/Nu-3 및 Cu/SSZ-13, 소기공 분자 체 촉매를 나타낸다. 열수 노화 및 희박/농후 노화 둘다 후의 Cu/Beta, 대기공 분자 체 촉매를 나타내는 비교예를 또한 나타낸다. 명백한 바와 같이, 소기공 분자 체 촉매는 200 내지 500℃의 온도 창에서 특히, 향상된 NO_x 변환 효율을 증명하였다.

[0101] 2. NAC+SCR 실험

[0102] NO_x 흡착제 촉매 (NAC) 및 SCR 코어는 공기 기체 혼합물에서 4.5% H_2O에서 750℃에서 16시간 동안 초기에 열수 노화되었다. 다음에 샘플을, SCR 촉매의 바로 앞에 장착된 NAC 촉매를 갖는 상기한 같은 반응기 셋업 내에 장착하였다. 촉매를 상기한 희박-농후 노화 조건(5초 희박/15초 농후) 하에 600℃에서 12시간 동안 노화시켰다.

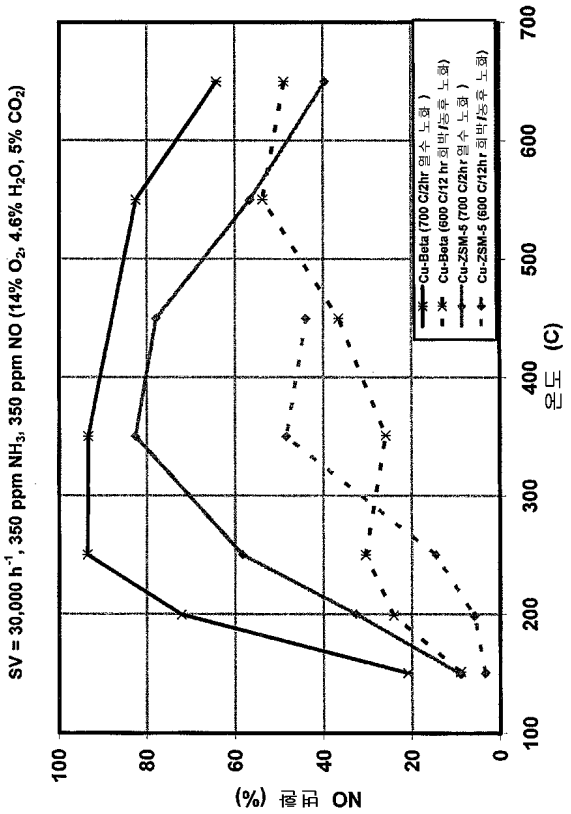
[0103] 다음에 촉매를 희박-농후 순환(60초 희박/5초 농후, 같은 기체 조성물) 하에 450℃로 냉각시켰다. 450℃에서, 25회 희박-농후 사이클(60초 희박/5초 농후)을 완료하였고 마지막 5회 사이클을 촉매에 대한 평균 사이클 NO_x 변환을 결정하기 위해 사용하였다. 25회째 사이클 후, 촉매를 희박 기체 조성 하에 5분간 유지시켰다. 다음에 촉매를 냉각시키고 전술한 사이클 과정 후 400℃, 350℃, 300℃, 250℃, 200℃, 및 175℃에서 평가하였다.

[0104] 도 4에서, 본 발명의 구체예 및 두 비교예에 대해 NO_x 변환 효율을 나타낸다. 상기한 희박/농후 노화 처리를 겪은 후의 본 발명의 구체예에 따르는 NAC+Cu/SAPO-34 및 NAC+ Cu/SSZ-13, 소기공 분자 체 촉매를 나타낸다. 희박/농후 노화 후의 NAC 단독 및 NAC+Fe/Beta, 대기공 분자 체 촉매를 나타내는 비교예를 또한 나타낸다. 명백한 바와 같이, 소기공 분자 체 촉매는 250 내지 450℃의 온도 창에서 특히, NAC 단독 또는 NAC+Fe/Beta에 비교할만한 및/또는 보다 더 양호한 향상된 NO_x 변환 효율을 증명한다.

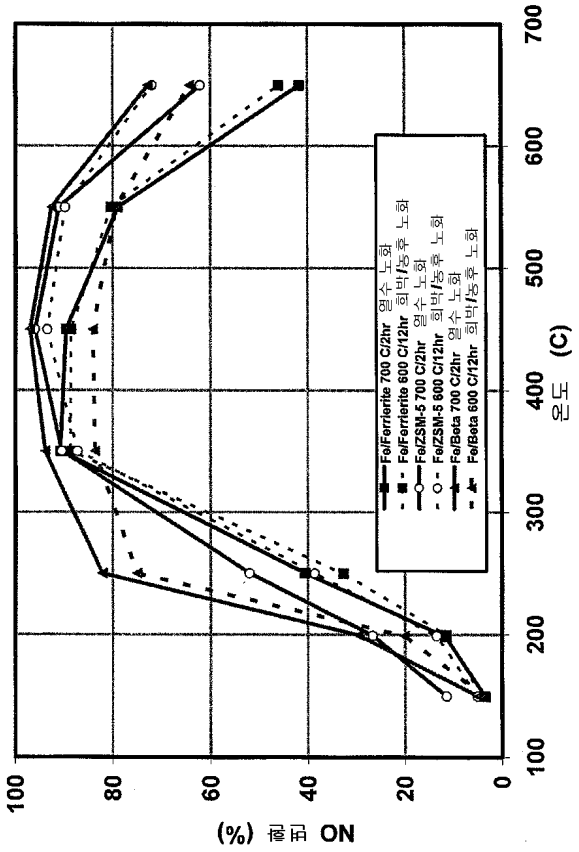
[0105] 본 발명의 바람직한 구체예를 여기에 나타내고 기술하였지만, 이러한 구체예는 단지 예로써만 제공된다는 것이 이해될 것이다. 본 발명의 정신을 벗어나지 않고 수많은 변형, 변화 및 치환이 당업자에게 일어날 것이다. 따라서, 첨부한 특허청구범위는 본 발명의 정신 및 범위 내에 드는 것으로서 모든 이러한 변형들을 망라한다.

도면

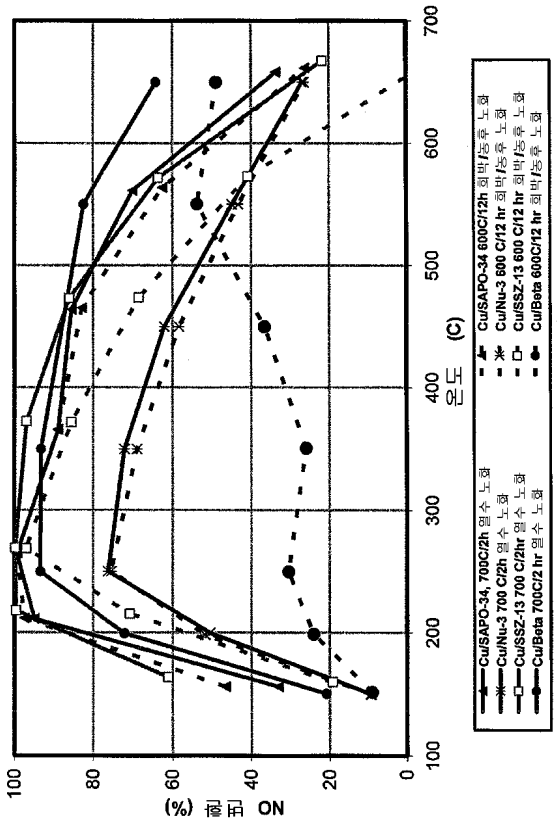
도면1


SV = 30,000 h-1, 350 ppm NH3, 350 ppm NO (14% O2, 4.6% H2O, 5% CO2)
NO 변환율 (%)
0
20
40
60
80
100
온도 (C)
100
200
300
400
500
600
700
Cu-Beta (700 C/2hr 열수 노화)
Cu-Beta (600 C/12 hr 희박/농후 노화)
Cu-ZSM-5 (700 C/2hr 열수 노화)
Cu-ZSM-5 (600 C/12hr 희박/농후 노화)

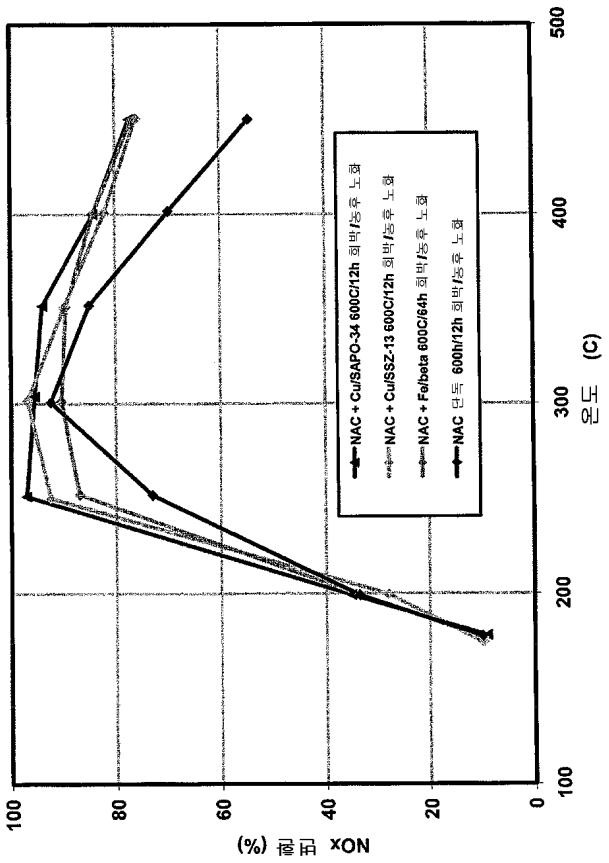
도면2


Fe/Ferrierite 700 C/2hr 열수 노화
Fe/Ferrierite 600 C/12hr 희박/농후 노화
Fe/ZSM-5 700 C/2hr 열수 노화
Fe/ZSM-5 600 C/12hr 희박/농후 노화
Fe/Beta 700 C/2hr 열수 노화
Fe/Beta 600 C/12hr 희박/농후 노화
100
200
300
400
500
600
700
온도 (C)
100
80
60
40
20
0
NO 분율 (%)

도면3


NO 변환율 (%)
100
80
60
40
20
0
온도 (C)
100
200
300
400
500
600
700
Cu/SAPO-34, 700C/2h 열수 노화
Cu/Nu-3 700 C/2h 열수 노화
Cu/SSZ-13 700 C/2hr 열수 노화
Cu/Beta 700C/2 hr 열수 노화
Cu/SAPO-34 600C/12h 희박/농후 노화
Cu/Nu-3 600 C/12 hr 희박/농후 노화
Cu/SSZ-13 600 C/12 hr 희박/농후 노화
Cu/Beta 600C/12 hr 희박/농후 노화

도면4


NAC + Cu/SAPO-34 600C/12h 희박/농후 노화
NAC + Cu/SSZ-13 600C/12h 희박/농후 노화
NAC + Fe/beta 600C/64h 희박/농후 노화
NAC 단독 600h/12h 희박/농후 노화
NOx 변환율 (%)
온도 (C)
0
20
40
60
80
100
100
200
300
400
500