



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년08월08일
(11) 등록번호 10-1294098
(24) 등록일자 2013년08월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/56 (2006.01) B01D 53/86 (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01) B01J 32/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7025996
(22) 출원일자(국제) 2011년03월11일
심사청구일자 2012년10월04일
(85) 번역문제출일자 2012년10월04일
(65) 공개번호 10-2012-0121925
(43) 공개일자 2012년11월06일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/028123
(87) 국제공개번호 WO 2011/112949
국제공개일자 2011년09월15일
(30) 우선권주장
61/312,832 2010년03월11일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20070161840 A1
US20080299016 A1
전체 청구항 수 : 총 25 항
심사관 : 성영환

(73) 특허권자
존슨 맛셰이 퍼블릭 리미티드 컴파니
영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링던 스트리트 25
5티에이치 플로어
(72) 발명자
앤더슨 폴 조지프
미국 펜실베이니아 19462 플리머스 미팅 브라이트
로드 355
카스키 존 레오넬로
영국 클리블랜드 티에스10 4큐엘 레드카 웨스트다
이크 로드 501
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
송봉식, 정삼영

(54) 발명의 명칭 NO_x의 선택적 촉매 환원을 위한 무질서 분자체 지지체

(57) 요약

적어도 두가지 다른 소기공 3차원 골격 구조를 갖는 적어도 하나의 연정 상을 갖는 분자체를 갖는 지지체 상에 지지된 Cr, Mn, Fe, Co, Ce, Ni, Cu, Zn, Ga, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Re, Ir, Pt, 및 이들의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 전이 금속을 갖는 NO_x의 선택적 촉매 환원을 위한 촉매.

(72) 발명자

첸 하이-잉

미국 펜실베이니아 19428 콘쇼호첸 아덴 로드 320

페데이코 조셉 엠.

미국 펜실베이니아 19380 글렌 밀스 웨버스 드라이브
9308

특허청구의 범위

청구항 1

a) Cr, Mn, Fe, Co, Ce, Ni, Cu, Zn, Ga, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Re, Ir, Pt, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 하나 이상의 전이 금속; 및

b) 적어도 두가지 다른 소기공 3차원 골격 구조를 포함하는 적어도 하나의 연정 상(intergrowth phase)을 갖는 분자체를 포함하는 지지체를 포함하며,

상기 하나 이상의 전이 금속은 분자체의 기공(들) 내부에 및/또는 분자체의 외부 표면에 배치되는, NO_x의 선택적 촉매 환원을 위한 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 연정은 적어도 두가지 다른 소기공 3차원 골격 구조를 포함하고, 상기 소기공 3차원 골격 구조 각각은 최대 8개의 고리 멤버를 갖는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 적어도 두가지 다른 소기공 3차원 골격 구조는, 제 1의 소기공 3차원 골격 구조 및 제 2의 소기공 3차원 골격 구조를 포함하며, 상기 제 1의 소기공 3차원 골격 구조 및 상기 제 2의 소기공 3차원 골격 구조는 1:99 내지 99:1의 몰비로 존재하는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 제 1의 소기공 3차원 골격 구조는 CHA이고 상기 제 2의 소기공 3차원 골격 구조는 AEI, GME, AFX, AFT, 및 LEV로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 지지체는 알루미늄노실리케이트, 실리코-알루미늄노포스페이트 또는 이들의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 6

제 4 항에 있어서, 상기 분자체는 SAPO-34, SSZ-13, SAPO-47, CAL-1, SAPO-40, 및 SSZ-62, 및 ZYT-6 중 적어도 하나, 및 AIPO-18, SAPO-18, SIZ-8, SSZ-39, AIPO-52, SAPO-56, SSZ-16, AIPO-35, LZ-132, Nu-3, SAPO-35, ZK-20 및 그멜리나이트(Gmelinite) 중 적어도 하나의 연정을 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 분자체는 SAPO-18/SAPO-34 연정을 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 지지체는 1:99 내지 50:50의 몰비로 SAPO-18 및 SAPO-34를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 몰비는 1:99 내지 20:80인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 몰비는 5:99 내지 15:85인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 전이 금속은 지지체의 총 중량을 기준으로, 0.01 내지 6 중량 퍼센트의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 상기 전이 금속은 지지체의 총 중량을 기준으로, 1 내지 3 중량 퍼센트의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 13

제 11 항에 있어서, 상기 전이 금속은 지지체의 총 중량을 기준으로, 1.5 내지 2.5 중량 퍼센트의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 상기 전이 금속은 Cu, Fe, Co, Pt, 및 Mn으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 15

제 1 항에 있어서, 상기 전이 금속은 Cu 및 Fe로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 16

제 4 항에 있어서, 상기 전이 금속은 Cu, Fe, Co, Pt, 및 Mn으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 17

제 1 항에 있어서, 상기 전이 금속은 Cu이고 지지체의 총 중량을 기준으로 1.5 내지 2.5 중량 퍼센트의 양으로 존재하며, 상기 지지체는 5:95 내지 15:85의 몰비로 SAPO-18 및 SAPO-34의 연정을 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 18

a) Cr, Mn, Fe, Co, Ce, Ni, Cu, Zn, Ga, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Re, Ir, Pt, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 하나 이상의 전이 금속; 및

b) 적어도 두가지 다른 소기공 3차원 골격 구조를 포함하는 적어도 하나의 연정 상을 갖는 분자체를 포함하는 지지체를 포함하며,

상기 하나 이상의 전이 금속은 분자체의 기공(들) 내부에 및/또는 분자체의 외부 표면에 배치되는 촉매에 환원제의 존재하에 NOx를 포함하는 배기 또는 연도 가스를 노출시키는 것을 포함하는 NOx를 환원시키는 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 상기 지지체는 1:99 내지 50:50의 몰비로 SAPO-18 및 SAPO-34로 구성되고 상기 전이 금속은 Cu, Fe, Co, Pt, 및 Mn으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

a) i) Cr, Mn, Fe, Co, Ce, Ni, Cu, Zn, Ga, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Re, Ir, Pt, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 하나 이상의 전이 금속; 및

ii) 적어도 두가지 다른 소기공 3차원 골격 구조를 포함하는 적어도 하나의 연정 상을 갖는 분자체를 포함하는 지지체를 포함하며,

상기 하나 이상의 전이 금속은 분자체의 기공(들) 내부에 및/또는 분자체의 외부 표면에 배치되는 촉매; 그리고

b) 선택적 촉매 환원(SCR)을 위한 플로-스루 모노리스, 선택적 촉매 환원을 위한 월-플로 필터(SCRf) 또는 희박 NOx 트랩으로서 사용하기에 적합한, 촉매가 위에 배치되어 있는 기관

을 포함하는 배기 또는 연도 가스에서 NOx를 환원시키는 장치.

청구항 21

제 6 항에 있어서, 상기 제 1 및 제 2의 골격 구조는 알루미늄실리케이트인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 22

제 21 항에 있어서, 상기 제 1의 골격 대 제 2의 골격의 몰비가 5:95 내지 20:80인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 23

제 22 항에 있어서, 상기 분자체는 SSZ-13/SSZ-39 연정인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 24

제 23 항에 있어서, 상기 전이 금속은 Cu, Fe, Co, Pt 및 Mn으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 25

제 24 항에 있어서, 상기 전이 금속은 Cu 인 것을 특징으로 하는 촉매.

명세서**기술분야**

[0001] 본 발명은 선택적 촉매 환원에서 촉매를 위해 사용되는 지지체에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 암모니아 또는 우레아와 같은 질소 화합물에 의한 NO_x의 선택적 촉매 환원(SCR)은 산업적 정치형 이용분야, 열 발전소, 가스 터빈, 석탄화력 발전소, 화학가공산업에서 발전소 및 제련소 히터 및 보일러, 노, 코크스 오븐, 도시 폐기물 처리시설 및 소각장치, 그리고 예를 들어서 디젤 배기 가스를 처리하기 위한 수많은 차량(이동형) 용도를 처리하기 위한 것을 포함하는 수많은 용도를 위해 개발되었다.

[0003] 몇가지 화학 반응이 NH₃ SCR 시스템에서 일어나는데, 이것들은 모두 NO_x를 질소로 환원하는 바람직한 반응을 나타낸다. 지배적인 반응은 반응(1)로 표시된다.

[0004] $4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (1)

[0005] 산소와의 경쟁하는 비선택적 반응은 2차 방출을 낼 수 있고, 또는 비생산적으로 암모니아를 소비할 수도 있다. 한가지 이러한 비선택적 반응은 반응(2)에 나타난 암모니아의 완전한 산화이다.

[0006] $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ (2)

[0007] 또한, 부반응은 반응(3)에 의해 표시한 바와 같이 N₂O와 같은 바람직하지 않은 생성물을 가져올 수도 있다.

[0008] $4\text{NH}_3 + 4\text{NO} + 3\text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$ (3)

[0009] NO_x의 NH₃로의 SCR을 위한 촉매는, 예를 들면, 알루미늄노실리케이트 분자체를 포함할 수 있다. 한가지 용도는 우레아와 같은 암모니아 전구체로부터 얻을 수 있는 환원제로, 또는 암모니아 자체를 분사함으로써 차량 디젤 엔진으로부터의 NO_x 방출을 제어하는 것이다. 촉매 활성을 촉진하기 위해, 전이 금속을 알루미늄노실리케이트 분자체에 포함시킬 수도 있다. 가장 통상적으로 시험된 전이 금속 분자체는 Cu/ZSM-5, Cu/Beta, Fe/ZSM-5 및 Fe/Beta인데 그것들은 비교적 넓은 온도 활성 창을 갖기 때문이다.

[0010] WO 2008/132452는 질소 산화물을 적어도 하나의 전이 금속을 함유하는 분자체 촉매의 존재하에 질소 환원제와 접촉시킴으로써 가스 중의 질소 산화물을 질소로 변환시키는 방법을 개시한다. 분자체는 8개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 함유하는 소기공 제올라이트이고, 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.

발명의 내용**과제의 해결 수단**

- [0011] 무질서 분자체 지지체 지지된 전이금속 촉매는 양호한 열 및 열수 안정성과 함께 개선된 NH_3 -SCR 활성을 나타낼 수 있다. 촉매는 또한 반복된 희박/풍부 고온 노화를 허용할 수 있다. 어떤 용도에서는, 지지체(즉, 분자체) 자체도 또한 촉매 활성을 나타낸다. 따라서, 용어 "촉매"는 여기 기술된 조성물의 금속 성분에 제한되지 않는다.
- [0012] 본 발명의 한 구체예에 따르면, NO_x 의 선택적 촉매 환원을 위한 촉매는 지지체 상에 지지된 Cr, Mn, Fe, Co, Ce, Ni, Cu, Zn, Ga, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Re, Ir, Pt, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 한가지 이상의 전이 금속을 포함한다. 지지체는 적어도 하나의 무질서를 갖는 분자체를 포함한다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 구체예에 따르면, NO_x 의 선택적 촉매 환원을 위한 촉매는 Cr, Mn, Fe, Co, Ce, Ni, Cu, Zn, Ga, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Re, Ir, Pt, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 한가지 이상의 전이 금속 및 지지체를 포함한다. 지지체는 적어도 두가지 다른 골격 구조와 적어도 두가지 다른 골격 구조의 적어도 하나의 연정(intergrown) 상을 포함하는 분자체를 포함한다.
- [0014] 본 발명의 또 다른 구체예에 따르면, NO_x 의 선택적 촉매 환원을 위한 촉매는 적어도 두가지 다른 골격 구조의 연정 결정을 포함하는 분자체 상에 지지된 Cr, Mn, Fe, Co, Ce, Ni, Cu, Zn, Ga, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Re, Ir, Pt, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 한가지 이상의 전이 금속을 포함한다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 구체예에 따르면, 기체에서 NO_x 를 환원시키는 방법은 NO_x 와 같은 적어도 하나의 반응물질을 갖는 기체를 촉매에 노출시키는 것을 포함한다. 촉매는 지지체 상에 지지된 하나 이상의 전이 금속을 포함하며, 지지체는 적어도 두가지 다른 골격 구조의 연정을 포함한다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 본 발명을 더 충분히 이해하기 위해서, 다음의 도면을 단지 예시으로써만 참고하기로 한다.
- 도 1은 순수한 분자체 지지된 구리 촉매(각각, Cu/SAPO-34 및 Cu/SAPO-18)의 온도에 기초한 NO_x 변환을 예시하는 그래프이다.
- 도 2는 하소 후, 구리 교환된 순수한 분자체 지지체, 각각, SAPO-18, SAPO-34, 및 제올라이트β의 온도에 기초한 NO_x 변환을 예시하는 그래프이다.
- 도 3은 열수 노화 후, 구리 교환된 순수한 분자체 지지체, 각각, SAPO-18, SAPO-34, 및 제올라이트β의 온도에 기초한 NO_x 변환을 예시하는 그래프이다.
- 도 4는 AEI/CHA 엔드 멤버 및 연정 AEI/CHA의 DIFFaX 시뮬레이션을 예시하는 그래프이다.
- 도 5는 DIFFaX 및 연정 AEI-CHA 재료에 의해 생성된 시뮬레이션된 회절을 예시하는 그래프이다.
- 도 6은 연정 AEI-CHA가 $9.8^\circ - 12.0^\circ$ 2θ 에서 어떤 피크도 부재를 특징으로 함을 예시하는 그래프이다.
- 도 7은 연정 AEI-CHA가 16.9° 2θ 에서 중심이 있는 넓은 피크의 부재를 특징으로 함을 예시하는 그래프이다.
- 도 8은 10/90 몰비로 연정 AEI/CHA가 또한 17.9° 2θ 에서 중심이 있는 넓은 피크의 존재에 의해 구별됨을 예시하는 그래프이다.
- 도 9는 AEI/CHA 연정이 700 °C/72h 열수 노화 후 Cu SCR 조제물에서 CHA 알루미늄실리케이트보다 개선된 성능을 나타냄을 예시하는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 발명의 양태들은 촉매, 촉매로부터 선택된 분자체 지지체, 및 NO_x 의 선택적 촉매 환원에서 촉매의 사용을 포함한다.
- [0018] 본 발명의 한 구체예에 따르면, NO_x 의 선택적 촉매 환원을 위한 촉매는 지지체 상에 지지된 Cr, Mn, Fe, Co, Ce, Ni, Cu, Zn, Ga, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Re, Ir, Pt, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 한가지 이상의 전이 금속을 포함하며, 지지체는 적어도 하나의 무질서를 갖는 분자체를 포함한다.
- [0019] 분자체는 당업자에게 잘 공지되어 있다. 여기서 사용한 바, "분자체(molecular sieve)"는 기체 또는 액체에 대한 흡수체로서 사용될 수 있는 정밀하고 균일한 크기의 기공들을 함유하는 준안정 재료를 의미하는 것으로 이해된다. 기공을 통과하기에 충분히 작은 분자들은 흡착되는 한편, 더 큰 분자들은 흡착되지 않는다. 분자체 골격은 International Zeolite Association (IZA) Framework Type Codes (at <http://www.iza-online.org/>)에 의해

일반적으로 허용되는 바와 같이 정의될 수 있다. 골격 유형은 분자체 또는 제올라이트 구조를 기술하며 그것의 케이지들의 배치, 채널 시스템의 차원(dimensionality), 및 기공 개구부의 대략적 크기를 포함한다. 조성, 골격의 기하학, 및 결합의 수 및 성질도 또한 관련된다. 분자체의 기공 크기는 다음과 같이 멤버 고리들에 의해 한정될 수 있다: 큰 기공 고리는 12-멤버 고리 또는 그 이상이고; 중간 기공 고리는 10-멤버 고리이고; 소기공 고리는 9-멤버 고리 이하이다. 바람직하게는, 소기공 고리는 8-멤버 고리 이하를 갖는다.

[0020] 분자체를 그것의 Framework Type Code (FTC)에 의해 정의함으로써, "유형 재료(Type Material)" (예를 들면, 골격 유형을 확립하기 위해 먼저 사용된 중) 및 어떤 모든 이소형 골격 재료가 포함된다 것이 인식될 것이다. 여기서 FTC의 사용은 그 FTC에 의해 정의된 유형 재료 및 모든 이소형 골격 재료를 언급하는 것으로 의도된다. 자연 발생(즉, 광물질)과 같은 분자체 유형 재료와 같은 골격 유형 코드 내의 이소형 간의 구별은 예를 들어서, 재료들 간의 성질에 있어서의 차이를 반영할 수 있는데, 이것은 선택적 촉매 환원에서 사용 중에 명백할 수 있다.

[0021] 본 출원에서 사용을 위한 분자체는 자연 및 합성 분자체를 포함한다. 합성 분자체를 사용하는 것이 바람직할 수 있는데 분자체가 더 균일한 실리카-대-알루미나 비(SAR), 미소결정 크기, 미소결정 형태학을 갖고, 불순물(예를 들면, 알칼리 토금속)의 부재이기 때문이다.

[0022] 분자체는 정연할 수도 있고 무질서할 수도 있다. 정연한 분자체 (예를 들면, 규칙적인 결정성 고체)는 3차원으로 주기적으로 정연한 결정 구조이다. 정연한 분자체는 또한 "순수한" 분자체로 생각될 수도 있다. 이들 구조는 그것들의 반복하는 주기적 빌딩 단위(PerBUs)에 기초하여 분류되고 주기적 정연함이 모든 3차원으로 일어난다면 "엔드-멤버 구조"라 칭해진다. 무질서 분자체는, 반면에, 3보다 낮은 차원으로, 예를 들면, 0, 1, 또는 2차원으로 주기적 정연함을 나타낸다. 무질서 구조에서, PerBUs의 적층(stacking) 순서는 주기적 정연함을 벗어난다. 이것은 또한 구조적으로 변함없는 PerBUs의 구조적 또는 적층 무질서로서 설명될 수 있다. 본 발명의 촉매를 위해 사용된 지지체는 적어도 하나의 무질서 또는 결합을 갖는 분자체를 포함한다. 다시 말하면, 분자체는 무질서 구조이고 모든 세개의 차원에서 주기적 정연함을 갖지 않는다.

[0023] 선택된 분자체는 적층 무질서, 평면 흠(planar fault), 및 상들의 연정을 포함하나 이들에 제한되지 않는 결합 또는 무질서를 가질 수 있다. 적층 무질서를 갖는 층으로 된 구조에서, 단일 골격 유형은 주기적 정연함로부터 벗어날 수 있다. 골격 구조에서 평면 흠은 예를 들어서, 거울상(mirror image)인 평면의 어느 한 측면(예를 들면, "쌍정면(twin plane)" 현상) 또는 특정 평면 상에서, 서로에 관해, 결정의 한 부분의 회전에 대한 구조를 포함할 수 있다. 상들의 연정은 한 골격 구조에서 또 다른 골격 구조로의 전이를 포함할 수 있다. 따라서, 분자체는 어떤 공지의 또는 미지의 무질서 골격을 가져오는 결합 또는 무질서의 어떤 한 가지 이상의 유형을 포함할 수 있다. 공지의 무질서 골격은 예를 들면, ABC-6, AEI/CHA, AEI/SAV, AEN/UEI, AFS/BPH, BEC/ISV, 베타, 푸자사이트(fujasite), ITE/RTH, KFI/SAV, 로브다라이트(lovdarite), 몬테숨마이트(montesommaite), MTT/TON, 펜타실(pentasil), SBS/STF, SSF/STF, SSZ-33, 및 ZSM-48를 포함한다. 여기 개시된 분자체는 본 분야에 공지된 어떤 적합한 공급원으로부터도 얻어지거나 제조될 수 있다.

[0024] 규칙적인 AEI 및 CHA 골격 유형 분자체의 경우에, 예를 들면, 주기적 빌딩 단위는 이중 6 고리 층이다. 두가지 유형의 층 "a" 및 "b"가 있는데, 이것은 "b"가 "a"의 거울상인 것을 제외하고는 형태학적으로 동일하다. 같은 유형의 층들이 서로의 위에 적층될 때, 즉, aaaaaaa 또는 bbbbbbb일 때, 골격 유형 CHA가 발생된다. 층들 "a" 및 "b"가 교호일 때, 즉, ababab일 때, 골격 유형 AEI가 발생된다. 연정 AEI-CHA 분자체는 CHA 골격 순서의 영역들 및 AEI 골격 순서의 영역들을 포함할 수 있다. CHA로부터 AEI 골격 유형 순서로의 각 변화는 무질서의 일레인 적층 흠을 가져온다. 게다가, 적층 흠은 예를 들어서 aaaaaabbbbb에서와 같이, 한 거울상 층들의 순서가 반대 거울상 층들의 순서를 교차할 때, 순수한 CHA 상 재료에서 적층 흠이 일어날 수 있다.

[0025] 예시 구체예에서, 분자체의 무질서는 적어도 두가지 다른 골격 구조의 두 상들의 연정이다. 다시 말하면, 단일의 연정 결정은 적어도 두가지 다른 골격 구조를 포함할 수 있다. 연정 분자체 상은 분자체 골격의 무질서 평면 연정일 수 있다. 두가지 다른 골격 구조는 예를 들어서, AEI/CHA, AEI/SAV, AEN/UEI, AFS/BPH, BEC/ISV, ITE/RTH, KFI/SAV, IMTT/TON, SBS/STF, 및 SSF/STF의 한가지 이상의 혼합상을 포함할 수 있다.

[0026] 본 발명의 한 구체예에서, NOx의 선택적 촉매 환원을 위한 촉매는 한가지 이상의 전이 금속 및 지지체를 포함하고, 여기서 지지체는 적어도 두가지 다른 골격 구조의 적어도 하나의 연정 상을 포함하는 분자체를 포함한다. 연정 상은 한 골격 구조가 다른 골격 구조로 전이되는 결정의 영역을 포함할 수 있다. 다시 말하면, 연정 상은 골격의 두가지 유형을 완결하는 역할을 하는 결정 구조의 일부일 수 있다. 따라서, 분자체는 지지체 도처에 두가지 이상의 골격 구조를 갖는 한가지 이상의 연정 영역을 포함할 수 있다.

[0027] 예시 구체예에서, 골격 구조는 소기공 분자체이다. 소기공 분자체는 9개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 것으로서 정의될 수 있다. 바람직한 구체예에서, 적어도 두가지 다른 골격 구조는 둘다 소기공 분자체이다. 마찬가지로, 만일 두가지 보다 많은 골격 구조가 있다면, 모두 소기공 분자체일 수 있다. 적합한 소기공 분자체의 예시적 예들을 표 1에 제시한다.

표 1

표 1: 소기공 분자체				
분자체 골격 유형 (골격 유형 코드에 의함)	유형 재료* 및 예시적 이소형 골격 구조	차원	기공 크기 (Å)	추가 정보
ACO	*ACP-1	3D	3.5 x 2.8, 3.5 x 3.5	고리 크기 - 8, 4
AEI	*AIPO-18	3D	3.8 x 3.8	고리 크기 - 8, 6, 4
	[Co-Al-P-O]-AEI			
	SAPO-18			
	SIZ-8			
	SSZ-39			
AEN	*AIPO-EN3	2D	4.3 x 3.1, 2.7 x 5.0	고리 크기 - 8, 6, 4
	AIPO-53(A)			
	AIPO-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	*AIPO-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)]-[Mn-Al-P-O]-AFN			
	GaPO-14			
AFT	*AIPO-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
	AIPO ₄ -pollucite			
	AIPO-24			
	Ammonioleucite			
	[Al-Co-P-O]-ANA			
	[Al-Si-P-O]-ANA			
	[Cs]-[Al-Ge-O]-ANA			
	[Cs]-[Be-Si-O]-ANA			

[0028]

표 1: 소기공 분자체

분자체 골격 유형 (골격 유형 코드에 의함)	유형 재료* 및 예시적 이소형 골격 구조	차원	기공 크기 (Å)	추가 정보
	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	*AIPO-C	2D	3.7 x 3.4, 4.7 x 2.0	고리 크기 - 8, 6, 4
	AIPO-H3			
	CoAPO-H3			
APD	*AIPO-D	2D	6.0 x 2.3, 5.8 x 1.3	고리 크기 - 8, 6, 4
	APD-CJ3			
ATT	*AIPO-12-TAMU	2D	4.6 x 4.2, 3.8 x 3.8	고리 크기 - 8, 6, 4
	AIPO-33			
	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
	AIPO-34			
	[Al-As-O]-CHA			
	[Al-Co-P-O]-CHA			
	Co [Be-P-O]-CHA			

[0029]

표 1: 소기공 분자체

분자체 골격 유형 (골격 유형 코드에 의함)	유형 재료* 및 예시적 이소형 골격 구조	차원	기공 크기 (Å)	추가 정보
	[Co ₃ (C ₆ N ₄ H ₂₄) ₃ (H ₂ O) 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			
	(Ni(deta) ₂)-UT-6			
	Phi			
	SAPO-34			
	SAPO-47			
	SSZ-13			
	UiO-21			
	Willhendersonite			
	ZK-14			
	ZYT-6			
CHI	Chiavennite	1D	3.9 x 4.3	
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			

[0030]

표 1: 소기공 분자체

분자체 골격 유형 (골격 유형 코드에 의함)	유형 재료* 및 예시적 이소형 골격 구조	차원	기공 크기 (Å)	추가 정보
	UIO-20, [Mg-P-O]- DFT			
EAB	*TMA-E	2D	5.1 x 3.7	교리 크기 - 8, 6, 4
	Bellbergite			
EDI	*Edingtonite	3D	2.8 x 3.8, 3.1 x 2.0	교리 크기 - 8, 4
	[(C ₃ H ₁₂ N ₂) _{2.5}] [Zn ₈ P ₅ O ₂₀]-EDI			
	[Co-Al-P-O]-EDI			
	[Co-Ga-P-O]-EDI			
	[Li-][Al-Si-O]-EDI			
	[Rb ₇ Na(H ₂ O) 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	교리 크기 - 8, 4
ERI	*Erionite	3D	3.6 x 5.1	교리 크기 - 8, 6, 4
	AIPO-17			
	Linde T			
	LZ-220			
	SAPO-17			
	ZSM-34			
GIS	*Gismondine	3D	4.5 x 3.1, 4.8 x 2.8	교리 크기 - 8, 4
	Amicite			
	[Al-Co-P-O]-GIS			
	[Al-Ge-O]-GIS			
	[Al-P-O]-GIS			
	[Be-P-O]-GIS			
	[(C ₃ H ₁₂ N ₂) ₄] [Be ₈ P ₈ O ₃₂]-GIS			
	[(C ₃ H ₁₂ N ₂) ₄] [Zn ₈ P ₈ O ₃₂]-GIS			
	[Co-Al-P-O]-GIS			
	[Co-Ga-P-O]-GIS			
	[Co-P-O]-GIS			
	[Cs ₄][Zn ₄ B ₄ P ₈ O ₃₂]- GIS			
	[Ga-Si-O]-GIS			
	[Mg-Al-P-O]-GIS			

[0031]

표 1: 소기공 분자체

분자체 골격 유형 (골격 유형 코드에 의함)	유형 재료* 및 예시적 이소형 골격 구조	차원	기공 크기 (Å)	추가 정보
	$[(NH_4)_4][Zn_4B_4P_8O_{32}]-GIS$			
	$[Rb_4][Zn_4B_4P_8O_{32}]-GIS$			
	$[Zn-Al-As-O]-GIS$			
	$[Zn-Co-B-P-O]-GIS$			
	$[Zn-Ga-As-O]-GIS$			
	$[Zn-Ga-P-O]-GIS$			
	Garronite			
	Gobbsite			
	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
	AIPO-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			

[0032]

표 1: 소기공 분자체				
분자체 골격 유형 (골격 유형 코드에 의함)	유형 재료* 및 예시적 이소형 골격 구조	차원	기공 크기 (Å)	추가 정보
LOV	Lovdarite	3D	3.2 x 4.5, 3.0 x 4.2, 3.6 x 3.7	고리 크기 - 9, 8
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-I][Al-Si-O]-MER			
	[Ba-Cl-I][Al-Si-O]- MER			
	[Ga-Al-Si-O]-MER			
	[K-I][Al-Si-O]-MER			
	[NH ₄ -I][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			
NAB	Babesite	2D	2.7 x 4.1, 3.0 x 4.6	
NAT	Natrolite	3D	2.6 x 3.9, 2.5 x 4.1	고리 크기 - 9, 8
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	Ring sizes - 8, 6, 4
	[Be-As-O]-RHO			
	[Be-P-O]-RHO			
	[Co-Al-P-O]-RHO			
	[H-I][Al-Si-O]-RHO			

[0033]

표 1: 소기공 분자체

분자체 골격 유형 (골격 유형 코드에 의함)	유형 재료* 및 예시적 이소형 골격 구조	차원	기공 크기 (Å)	추가 정보
	[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			
	[Rb]-[Be-As-O]-RHO			
	Gallosilicate ECR-10			
	LZ-214			
	Pahasapaite			
RSN	RUB-17	3D	3.3 x 4.4, 3.1 x 4.3, 3.4 x 4.1	고리 크기 - 9, 8
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
STT	SSZ-23	2D	3.7 x 5.3, 2.4 x 3.5	고리 크기 - 8, 7
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

[0034]

표 1: 소기공 분자체

분자체 골격 유형 (골격 유형 코드에 의함)	유형 재료* 및 예시적 이소형 골격 구조	차원	기공 크기 (Å)	추가 정보
VNI	*VPI-9	3D	3.5 x 3.6, 3.1 x 4.0	고리 크기 - 8, 5, 4, 3
VSV	VPI-7	3D	3.3 x 4.3, 2.9 x 4.2, 2.1 x 2.7	고리 크기 - 9, 8
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			

[0035]

[0036] 본 발명에서 용도를 갖는 분자체는 열수 안정성을 개선하기 위해 처리된 것들을 포함할 수 있다. 열수 안정성을 개선하는 예시적 방법은 다음을 포함한다.

[0037] (i) 산 또는 착화제, 예를 들면, EDTA - 에틸렌디아민테트라아세트산을 사용하는 스팀 처리 및 산 추출; 산 및/또는 착화제로 처리; SiCl₄의 기체상 스팀으로의 처리 (분자체 골격에서 Al을 Si로 대체함);

[0038] (ii) 양이온 교환 - La와 같은 다가 양이온의 사용 그리고

[0039] (iii) 인 함유 화합물의 사용(예를 들면, 미국 특허 No. 5,958,818 참조).

- [0040] 소기공 분자체는 인 함유일 수도 있고 또는 인이 없을 수도 있다. 한 구체예에서, 소기공 분자체의 적어도 하나는 인 함유 분자체이다. 예를 들면, 혼합상 조성물에서 골격 구조의 하나, 둘, 또는 그 이상이 인 함유일 수 있다. 또 다른 구체예에서, 소기공 분자체의 적어도 하나는 인 없는 분자체이다. 예를 들면, 혼합상 조성물에서 골격 구조의 하나, 둘, 또는 그 이상이 인 없는 분자체일 수 있다.
- [0041] 특정 구체예에서, 본 발명에서 사용을 위한 소기공 분자체 촉매는 알루미늄실리케이트 분자체, 금속 치환된 알루미늄실리케이트 분자체, 및 알루미늄포스페이트 분자체로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다. 본 발명에서의 용도를 갖는 알루미늄포스페이트 분자체는 알루미늄포스페이트(AIPO) 분자체, 금속 치환된 (MeAlPO) 분자체, 실리코-알루미늄포스페이트(SAPO) 분자체, 및 금속 치환된 실리코-알루미늄포스페이트(MeAPSO) 분자체를 포함한다. SAPO 분자체는 $[\text{SiO}_2]$, $[\text{AlO}_2]$ 및 $[\text{PO}_2]$ 코너를 공유하는 사면체 단위의 3차원 미세다공성 결정 골격 구조를 함유할 수 있다. AIPO 분자체는 AlPO_4 골격을 갖는 결정성 미세다공성 산화물을 포함할 수 있다.
- [0042] 여기서 사용한 바, "MeAPSO" 및 "MeAlPO"는 하나 이상의 금속으로 치환된 제올라이트타입(zeotypes)을 망라하는 것을 의도한다. 적합한 치환체 금속은 제한 없이, As, B, Be, Co, Fe, Ga, Ge, Li, Mg, Mn, Zn 및 Zr 중 한가지 이상을 포함한다. 예시 구체예에서, 소기공 분자체의 적어도 하나는 알루미늄실리케이트 분자체, 금속 치환된 알루미늄실리케이트 분자체, 및 알루미늄포스페이트 분자체로 구성되는 군으로부터 선택된다.
- [0043] 소기공 알루미늄실리케이트 분자체는 2 내지 300, 선택적으로 4 내지 200, 및 바람직하게는 8 내지 150의 실리카 대 알루미늄 비율(SAR)을 가질 수 있다. 더 높은 SAR 비율이 열안정성을 개선하기 위해 바람직하나 이것은 전이 금속 교환에 부정적으로 영향을 미칠 수 있다는 것이 인식될 것이다.
- [0044] 예시 구체예에서, 하나 이상의 소기공 분자체는 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 유형 코드의 군으로부터 선택된다. 바람직한 구체예에서, 하나 이상의 소기공 분자체는 SAPO-34, AIPO-34, SAPO-47, ZYT-6, CAL-1, SAPO-40, SSZ-62 또는 SSZ-13으로부터 선택된 CHA 골격 유형 코드 및/또는 AIPO-18, SAPO-18, SIZ-8, 또는 SSZ-39로부터 선택된 AEI 골격 유형 코드를 포함할 수 있다.
- [0045] 바람직한 구체예에서, 본 발명의 촉매는 적어도 두가지 다른 소기공 3차원 골격 구조를 포함하는 적어도 하나의 연정 상을 갖는 분자체를 포함하는 지지체 상에 지지된 Cr, Mn, Fe, Co, Ce, Ni, Cu, Zn, Ga, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Re, Ir, Pt, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 한가지 이상의 전이 금속을 포함한다. 적어도 두가지 다른 소기공 3차원 골격 구조를 포함하는 적어도 하나의 연정 상을 갖는 금속 로딩된 분자체는, 예를 들면, SCR 용도에서, 특히 낮은 온도에서(예를 들면, 약 350°C 보다 아래, 바람직하게는 약 250°C 보다 아래, 예를 들면 약 150 내지 약 250°C 또는 약 200 내지 약 250°C) 예외적으로 양호한 NO_x 환원 성능을 제공함을 발견하였다. 놀랍게도, 두가지 다른 골격들의 이러한 연정들을 포함하거나 그것들로 구성되는 분자체는 어느 한 골격 단독으로 구성된 분자체보다 실질적으로 더 양호하게 수행한다. 예를 들면, AEI/CHA 연정을 포함하는 금속 로딩된 분자체는 CHA 골격만을 갖거나 AEI 골격만을 갖는 금속 로딩된 분자체와 비교하여 상당히 개선된 저온 NO_x 변환을 갖는다.
- [0046] 일정한 바람직한 구체예에서, 연정은 적어도 두가지 다른 소기공 3차원 골격 구조를 포함하고, 소기공 3차원 골격 구조 각각은 최대 8개의 고리 멤버를 갖는다. 특히 바람직한 구체예에서, 분자체는 제 1의 소기공 3차원 골격 구조 및 제 2의 소기공 3차원 골격 구조를 포함하는 적어도 하나의 연정 상을 가지며, 여기서 상기 제 1 및 제 2의 골격은 약 1:99 내지 약 99:1의 몰비로 존재한다. 조성물의 몰비는 X-선 회절(XRD) 분석과 같은 분석 기술에 의해 결정될 수 있다.
- [0047] 바람직한 연정의 예들은 CHA인 제 1 골격 구조와 AEI, GME, AFX, AFT, 및 LEV로 구성되는 군으로부터 선택되는 제 2 골격 구조를 포함하거나 또는 그것들로 본질적으로 구성된다. 상기한 골격들을 갖는 바람직한 분자체는 알루미늄실리케이트, 실리코-알루미늄포스페이트 또는 이들의 조합을 포함한다. 특히 바람직한 분자체는 SAPO-34, SSZ-13, SAPO-47, CAL-1, SAPO-40, SSZ-62, 및 ZYT-6 중 적어도 하나, 및 AIPO-18, SAPO-18, SIZ-8, SSZ-39, AIPO-52, SAPO-56, SSZ-16, AIPO-35, LZ-132, Nu-3, SAPO-35, ZK-20, 및 그멜리나이트(Gmelinite) 중 적어도 하나의 연정, 더 바람직하게는 SAPO-34 및 SSZ-13 중 적어도 하나 및 SAPO-18, SSZ-39, SSZ-16, Nu-3, 및 그멜리나이트 중 적어도 하나의 연정, 예를 들면 SAPO-18/SAPO-34 연정을 포함한다. 분자체가 본질적으로 SAPO-18/SAPO-34 연정을 포함하거나 그것으로 본질적으로 구성되는 구체예에 대해, 두가지 골격은 바람직하게는 약 1:99 내지 약 50:50, 예를 들면 약 1:99 내지 약 20:80 또는 약 5:99 내지 약 15:85의 몰비로 존재한다.

- [0048] 한 구체예에서, 혼합상 조성물은 AEI/CHA-혼합상 조성물이다. 분자체에서 각 골격 유형의 몰비는 각 골격이 재료의 NO_x 성능을 개선하기에 충분한 양으로 존재한다면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, AEI/CHA의 몰비는 약 5/95 내지 약 95/5, 바람직하게는 약 60/40 내지 40/60의 범위일 수 있다. 예시 구체예에서, AEI/CHA의 몰비는 약 5/95 내지 약 40/60의 범위일 수 있다.
- [0049] 바람직한 연정의 다른 예들은 CHA/AEI, CHA/GME, CHA/AFX, CHA/AFT, 및 CHA/LEV를 포함한다. 이들 바람직한 연정의 다른 골격 비는 1:99, 5:95, 10:90, 15:85, 20:80, 25:75, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, 75:25, 80:20, 85:15, 90:10, 95:5, 및 99:1을 포함한다. 따라서, 본 발명은 CHA/AEI, CHA/GME, CHA/AFX, CHA/AFT, 또는 CHA/LEV의 연정을 포함하는데 여기서 상기한 몰비의 어떤 두가지가 골격 몰비 범위의 경계가 된다.
- [0050] 여기서 연정을 기술하기 위해 사용된 명명법은 다른 골격들이 나타나는 순서에 중요성을 부여하지 않음을 주목해야 한다. 예를 들면, CHA/AEI는 AEI/CHA와 균등하다. 그러나, 연정 내에서의 다른 골격들의 비율은 골격들이 불려지는 순서에 대응하지 않는다. 예를 들면, 5:95 AEI/CHA는 5% AEI 및 95% CHA를 갖는 연정을 나타낸다.
- [0051] 촉매는 분자체 지지체에 지지된 하나 이상의 전이 금속을 포함한다. 어떤 적합한 전이 금속도 선택될 수 있다. 선택적 촉매 환원 동안에 사용하기에 특히 효과적인 전이 금속은 Cr, Mn, Fe, Co, Ce, Ni, Cu, Zn, Ga, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Re, Ir, Pt, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 전이 금속을 포함한다. 여기서 사용된바, 용어 전이 금속은 Zn, Ga, In, 및 Sn을 포함하는데 이들 금속이 주기율표의 d-블록에 있지는 않지만 포함된다. 한 구체예에서, 하나 이상의 전이 금속이 Cr, Mn, Fe, Co, Ce, Ni, Cu, Rh, Pd, Pt, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 전이 금속은 Cu, Fe, Co, Pt, 및 Mn으로부터 선택된다. 더 바람직하게는, 하나 이상의 전이 금속은 Fe, Cu, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다. 예시 구체예에서, 전이 금속은 구리이다. 어떤 적합한 유효량의 적어도 하나의 전이 금속이 촉매에서 사용될 수 있다. 분자체에 포함될 수 있는 전이 금속(들)의 총 중량은 촉매의 총량을 기준으로 약 0.01 내지 20 wt%일 수 있다. 한 구체예에서, 포함될 수 있는 전이 금속(들)의 총량은 약 0.1 내지 10 wt%일 수 있다. 특정 구체예에서, 포함될 수 있는 총 전이 금속량은 약 0.5 내지 5 wt%이다. 또 다른 구체예에서, 전이 금속의 양은 지지체의 총 중량을 기준으로, 약 0.01 내지 약 6 중량 퍼센트, 더 바람직하게는 약 1 내지 약 3 중량 퍼센트, 더욱 더 바람직하게는 약 1.5 내지 약 2.5 중량 퍼센트이다.
- [0052] 분자체는 전이 금속을 위한 지지체로서 작용한다. 예를 들면, 전이 금속은 기공(들) 내부에 있을 수 있고 및/또는 분자체의 외표면에 있을 수도 있다. 예시 구체예에서, 상당한 양의 전이 금속(들)이 기공의 내부에 갇쳐져 있다.
- [0053] 전이 금속(들)은 또한 분자체에 포함될 수도 있고 및/또는 어떤 가능한 방법을 사용하여 분자체에 지지될 수도 있다. 예를 들면, 전이 금속은 분자체가 합성된 후, 예를 들면, 초기 습식법(incipient wetness) 또는 교환 공정에 의해 첨가될 수 있고, 또는 분자체 합성 동안에 첨가될 수 있다.
- [0054] 분자체는 본 분야에서 공지된 어떤 적합한 공정들을 사용하여서도 합성될 수 있다. 적합한 합성 기술은 미국 특허 No. 6,334,994, 미국 특허 No. 7,094,389, 미국 특허 출원 No. 2002/0165089, 및 PCT 특허 출원 공개 No. W02005/063623에 설명되어 있고, 이것들은 모두 그 전체가 여기에 참고문헌으로 포함된다.
- [0055] 분자체 촉매는 어떤 적합한 형태로도 사용될 수 있다. 예를 들면, 분자체 촉매는 분말 형태로, 압출물로서, 펠릿으로서, 또는 어떤 다른 적합한 형태로도 사용될 수 있다.
- [0056] 본 발명에서 사용하기 위한 분자체 촉매는 적합한 기관 모노리스 상에 코팅될 수도 있고 또는 압출형 촉매로서 형성될 수 있으나, 바람직하게는 촉매 코팅으로 사용된다. 한 구체예에서, 분자체 촉매는 플로-스루(flow-through) 모노리스 기관(즉, 전체 부품을 통해 축상으로 이어지는 많은 작은 나란한 채널을 갖는 벌집 모노리스 촉매 지지체 구조) 또는 월-플로(wall-flow) 필터, 등과 같은 필터 모노리스 기관 상에 코팅된다. 본 발명에서 사용하기 위한 분자체 촉매는 금속 또는 세라믹 플로 스루 모노리스 기관과 같은 적합한 모노리스 기관 또는 월-플로 필터 또는 소결된 금속 또는 부분 필터와 같은 여과 기관(WO 01/80978 또는 EP 1057519에 개시된 것들) 상에, 예를 들어서, 위시코트 구성요소로서 코팅될 수 있다. 대안으로, 본 발명에서 사용하기 위한 분자체는 기관 상에서 직접 합성될 수도 있고 및/또는 압출형 플로 스루 촉매로 형성될 수도 있다.
- 본 발명에서 사용하기 위한 기관은 선택적 촉매 환원(SCR)을 위한 플로-스루 모노리스, 선택적 촉매 환원을 위한 월-플로 필터(SCRf) 및/또는 희박 NO_x 트랩으로서 사용하기에 적합한 것이다.
- [0057] 압출형 기관 모노리스를 제조하기 위해 모노리스 기관 상에 코팅하기 위한 본 발명에서 사용하기 위한 분자체를

함유하는 위시코트 조성물은 알루미늄, 실리카, (비분자체) 실리카-알루미늄, 자연발생 점토, 예를 들면 TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CeO_2 , 또는 이들의 혼합물과 같은 바인더를 포함할 수 있다.

[0058] 본 발명의 한 구체예에 따르면, 촉매를 사용하는 방법은 화학 공정에서 촉매를 적어도 하나의 반응물질에 노출시키는 것을 포함한다. 다시 말하면, 기체에서 NO_x 를 환원시키는 방법은 NO_x 와 같은 적어도 하나의 반응물질을 갖는 기체를 촉매에 노출시키는 것을 포함한다. 여기서 사용한 바, 기체에서 NO_x 를 환원시키는 화학 공정은 분자체 또는 제올라이트를 포함하는 촉매를 사용하는 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 3-방향 촉매(TWC)와의 조합, 예를 들면, $NAC+(하류)SCR$ 또는 $TWC+(하류)SCR$ 를 사용하는 선택적 촉매 환원과 같은 배기 가스 처리를 포함하나, 이에 제한되지 않는다.

[0059] 희박 연소 내연기관의 배기 가스에서 NO_x 를 처리하는 방법은 기본 재료에 희박 가스로부터의 NO_x 를 저장한 다음 기본 재료로부터 NO_x 를 방출하고 그것을 풍부 가스를 사용하여 주기적으로 환원하기 위한 것이다. 기본 재료(예를 들면, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 또는 희토류 금속)와, 귀금속(예를 들면, 백금), 및 가능하게는 또한 환원 촉매 구성요소(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 바, NO_x 저장/환원 촉매, NO_x 트랩, 및 NO_x 흡착제 촉매(또는 그것들의 약어)도 서로 바꾸어 사용될 수 있다.

[0060] 일정한 조건하에서, 주기적으로 풍부한 재생 작업의 동안에, NH_3 는 NO_x 흡착제 촉매 상에서 발생할 수 있다. NO_x 흡착제 촉매의 하류의 SCR 촉매의 첨가는 전면적인 시스템 NO_x 환원 효율을 개선시킬 수 있다. 조합 시스템에서, SCR 촉매는 풍부한 재생 작업의 동안에 NAC 촉매로부터의 방출된 NH_3 를 저장할 수 있고 저장된 NH_3 를 이용하여 정상적인 희박 작동 상태의 동안에 NAC 촉매를 통해 빠져나가는 NO_x 의 일부 또는 전부를 선택적으로 환원시킨다. 여기서 사용한 바, 이러한 조합된 시스템은 그것들 각각의 약어의 조합, 예를 들면, $NAC+SCR$ 또는 $LNT+SCR$ 로서 나타낼 수 있다.

[0061] 촉매는 예를 들어서, 엔진 방출에서 직면하는 바와 같이 환원 또는 희박 상태에서 효과적일 수 있다. 예를 들면, 사이클의 희박 부분은 N_2 중의 약 200 ppm NO , 10% O_2 , 5% H_2O , 5% CO_2 에의 노출로 구성될 수 있고, 사이클의 풍부 부분은 N_2 중의 약 200 ppm NO , 5000 ppm C_3H_6 , 1.3% H_2 , 4% CO , 1% O_2 , 5% H_2O , 5% CO_2 에의 노출로 구성될 수 있다. 환원 분위기는 1 미만의 람다 값을 갖는 분위기이다. 즉, 산화환원 조성물이 최종적으로 환원이다. 희박 분위기는 1 보다 큰 람다 값을 갖는 분위기이다. 즉, 산화환원 조성물이 최종적으로 산화이다. 여기 기술된 촉매는 환원 분위기, 더 구체적으로는 희박/풍부 왕복 사이클의 풍부 상의 동안에 직면할 때와 같은 고온 환원 분위기에 노출될 때 특히 효과적일 수 있다.

[0062] 기체에서 NO_x 를 환원시키는 방법은 적어도 하나의 반응물질을 갖는 기체를 촉매에 노출시키는 것을 포함한다. 반응물질은 위의 화학 공정에서 전형적으로 직면한 어떤 반응물질도 포함할 수 있다. 반응물질은 암모니아와 같은 선택적 촉매 환원제를 포함할 수 있다. 선택적 촉매 환원은 (1) 암모니아 또는 질소 환원제 또는 (2) 탄화수소 환원제를 사용하는 것을 포함할 수 있다(후자는 또한 희박 NO_x 촉매작용으로도 알려짐). 다른 반응물질은 질소 산화물 및 산소를 포함할 수 있다. 예시적 구체예에서, 여기서 기술된 촉매는 NO_x 의 암모니아로의 선택적 촉매 환원의 동안에 사용된다.

[0063] 한 구체예에서, 적어도 한가지 반응물질, 예를 들면, 질소 산화물이 적어도 100℃의 온도에서 환원제로 환원된다. 또 다른 구체예에서, 적어도 하나의 반응물질은 약 150℃ 내지 750℃의 온도에서 환원제로 환원된다. 특정 구체예에서, 온도 범위는 약 175 내지 550℃이다.

[0064] 질소 산화물을 포함하는 반응물질에 대해, 질소 산화물의 환원은 산소의 존재하에서 또는 산소의 부재하에서 수행될 수 있다. 질소 환원제의 공급원은 암모니아 자체가 될 수 있고, 히드라진, 탄산암모늄, 카르바미드, 탄산수소암모늄, 포름산암모늄 또는 우레아($(NH_2)_2CO$)와 같은 어떤 적합한 암모니아 전구체가 될 수 있다.

[0065] 방법은 내연기관(이동형 또는 정지형), 가스터빈 및 석탄 또는 석유 화력 발전소로부터와 같은 연소 공정으로부터 유도된 기체에서 수행될 수 있다. 방법은 또한 정제와 같은 산업적 공정으로부터, 제련소 히터 및 보일러, 노, 화학 가공 산업, 코크스 오븐, 도시 폐기물 처리시설 및 소각장치, 커피 볶는 시설, 등으로부터의 기체를 처리하기 위해 사용될 수 있다.

[0066] 특정 구체예에서, 방법은 디젤 엔진, 가솔린 엔진, 또는 액체 석유 가스 또는 천연 가스에 의해 동력부여되는

엔진과 같은 빈약/풍부 사이클을 갖는 차량 내연기관으로부터의 배기 가스를 처리하기 위해 사용된다.

[0067] 질소 산화물을 포함하는 반응물질에 대해, 질소 환원제는 100℃보다 위, 150℃보다 위, 또는 175℃보다 위에서와 같은 원하는 효율로 또는 그 위로 NOx 환원을 촉매작용할 수 있는 것으로 결정될 때만 단지 흐르는 배기 가스로 계량될 수 있다. 제어수단에 의한 결정이 배기 가스 온도, 촉매 베드 온도, 가속장치 위치, 시스템에서 배기 가스의 질량 유량, 다기관 진공, 점화 시기, 엔진 속력, 배기 가스의 람다값, 엔진에 주입된 연료의 양, 배기 가스 재순환(EGR) 밸브의 위치 및 이로써 EGR 및 부스트 압력의 양으로 구성되는 군으로부터 선택된 엔진의 상태를 가리키는 하나 이상의 적합한 센서 입력에 의해 보조될 수 있다.

[0068] 계량은 직접(적합한 NOx 센서를 사용함), 또는 제어 수단에 저장된 사전 상관시킨 검색 표 또는 지도를 사용하여 엔진의 상태를 표시하는 상기 입력 중 어느 하나 또는 그 이상을 배기 가스의 예상된 NOx 함량과 상관시키는 것과 같이, 간접적으로 결정된 배기 가스에서 질소 산화물의 양에 반응하여 제어될 수 있다.

[0069] 여기서 기술된 물질서 분자체 지지체 지지된 전이금속 촉매는 개선된 NH₃-SCR 활성, 양호한 열 안정성 및 열수 안정성을 나타낼 수 있고, 반복된 희박/풍부 고온 노화를 허용할 수 있다.

[0070] 도 1, 2 및 3은 전이 금속으로서 구리를 갖는 다른 정연한 분자체 지지체 SAPO-18, SAPO-34, 및 제올라이트 β의 NOx 변환을 나타낸다. 도 1은 900℃에서 4 시간 동안 노화후 다른 작동 온도에서 SAPO-34.Cu 및 SAPO-18.Cu의 NH₃ SCR 활성의 비교를 나타낸다. 도 2는 하소후 다른 작동 온도에서 SAPO-18.Cu, SAPO-34.Cu, 및 Beta.Cu의 NH₃ SCR 활성의 비교를 나타낸다. 결과는 SAPO-18이 하소후 다른 작동 온도에서 SAPO-34 또는 Beta.Cu와 비교할 만함을 가리킨다. 도 3은 900℃에서 4 시간 동안 노화후 SAPO-18.Cu, SAPO-34.Cu 및 Beta.Cu의 SCR 활성의 비교를 나타낸다. 명백한 바와 같이, SAPO-18 지지된 Cu 촉매는 SAPO-34 지지된 Cu 촉매와 비교할만한 NH₃-SCR 활성 및 열내구성을 나타내었으나, 제올라이트 β는 열수 노화후 불량한 결과를 나타내었다. 따라서, 결과는 SAPO-34 및 SAPO-18이 표준 제올라이트와 비교하여 우수한 열수 내구성을 갖는다는 것을 나타낸다.

[0071] AEI/CHA와 같은 물질서 분자체는 구리와 같은 하나 이상의 전이 금속을 위한 지지체로서 사용될 것으로 예상된다. 혼합상 분자체 지지체는 양호한 NOx 변환을 나타낼 것으로 예상된다. 특히, 구리-AEI/CHA 촉매는 양호한 NH₃-SCR 활성, 열 내구성, 및 열수 내구성을 나타낼 것으로 예상된다.

[0072] 여기에 인용된 모든 특허 및 참고문헌의 전체 내용은 여기에 참고로 포함된다.

[0073] 본 발명의 바람직한 구체예를 나타내고 기술한 한편, 이러한 구체예는 단지 예로써만 제공된다는 것이 이해될 것이다. 수많은 변형, 변화 및 치환이 본 발명의 정신을 벗어나지 않고 당업자에게 일어날 것이다. 따라서, 첨부 특허청구범위는 이러한 변형을 본 발명의 정신과 범위 내에 드는 것으로서 포함하는 것으로 의도한다

[0074] 실시예

[0075] 이하의 비제한적 실시예는 본 발명의 일정한 양태들을 예시하기 위해 제공된다.

[0076] 실시예 1 - 구리 로딩된 AEI/CHA 연정 분자체의 제조

[0077] 분자체 재료의 샘플을 얻고 그것의 구조 및 조성을 결정하기 위해 시험하였다. 샘플에 대해, X-선 회절 (XRD) 패턴을 구리 Kα 선(radiation)을 사용하여 PANalytical X'Pert PRO MPD (다목적 회절계) 상에서 수집하였다. 회절 패턴을 프로그램가능한 발산 및 10mm의 일정한 샘플 조명된 영역을 유지하는 수용 슬릿을 사용하여 수집하였고 x-선을 Real Time Multiple Strip (RTMS) 검출기를 사용하여 측정하였다.

[0078] DIFFaX 분석을 사용하여 AEI/CHA 연정 비를 결정하였다. DIFFaX는 시뮬레이션된 분말 회절 데이터에 사용되는 프로그램이다. 프로그램은 국제 제올라이트 협회(International Zeolite Association)로부터 또는 저자인 Michael M. J. Treacy 및 Michael W. Dean으로부터 입수할 수 있다. 시뮬레이션을 발생시키기 위해 사용된 버전은 DIFFaX 1.813이었다. 시뮬레이션을 발생시키기 위해 사용된 입력 화일은 문헌 WO 02/070407에 상술한 것과 같았다. 시뮬레이션은 5 내지 120° 2θ 발생시켰고 기기 폭증대가 출력 화일에 가해졌고 AEI의 CHA 층들로의 랜덤 분포를 가져왔다. 층들의 랜덤 분포는 수집된 데이터에 대한 비교용으로만 사용되고 재료가 진정으로 랜덤 분포되어 있다는 확인을 의미하지 않는다.

[0079] AEI/CHA의 연정은 다음의 2-세타 (2θ) 위치들: 9.5-9.7, 12.9-13.1, 14.0-14.2, 16.1-16.3, 16.9-17.1, 19.1-19.3, 20.7-20.9, 21.3-21.5, 25.9-26.3 및 30.9-31.2에서 회절 피크를 낸다고 한다, 도 4. AEI-CHA 연정은 AEI 구조 유형의 피크 특징을 가지나, 17.2° 2θ에서 중심을 갖는 순수한 AEI의 분리된 피크는 연정에서 17.1

° 2θ에서 넓은 피크 중심에 의해 대치되었다. 게다가 17.8° 및 24.8° 2θ에서 순수한 CHA와 연관된 피크는 더 이상 연정 AEI-CHA 재료에서 검출되지 않는다. 도 5는 DIFFaX 및 연정 AEI-CHA 재료에 의해 생성된 시뮬레이션된 회절을 나타낸다. 시뮬레이션된 AEI/CHA 비는 다음과 같다: AEI-0/CHA-100, AEI-10/CHA-90, AEI-20/CHA-80, AEI-30/CHA-70, AEI-40/CHA-60, AEI-50/CHA-50, AEI-60/CHA-40, AEI-70/CHA-30, AEI-80/CHA-20, AEI-90/CHA-10 및 AEI-100/CHA-0. 모든 시뮬레이션된 패턴은 연정 AEI-CHA 샘플의 20.8에서 중심이 있는 피크에 대한 강도로 스케일이 정해졌다. 시뮬레이션된 회절 패턴의 스케일 정한 것은 여러가지 회절 패턴들 간의 비교를 허용한다.

[0080] DIFFaX 시뮬레이션된 회절 패턴과 연정 AEI-CHA 샘플 간의 비교에 의해 샘플에서 AEI-CHA의 비율을 결정하는 것이 가능하다. DIFFaX 분석은 연정 AEI-CHA 샘플이 비율 AEI-10/CHA90를 가리켰다. 연정 AEI-CHA는 도 6에 나타난 9.8-12.0 2θ에서의 어떤 피크도 부재인 것을 특징으로 하며, 도 7에 나타난 16.9 2θ에서 중심이 있는 어떤 넓은 피크도 부재인 것을 특징으로 한다. AEI-10/CHA-90은 또한 도 8에 나타난 17.9° 2θ에서 중심이 있는 넓은 피크의 존재에 의해 구별된다.

[0081] 구리는 표준 기술에 의해 10:90 AEI/CHA 연정에 첨가하여 약 1.8 중량 퍼센트 구리(분자체의 총 중량 기준)를 갖는 금속 로딩된 분자체를 제조하였다.

[0082] 실시예 2: 구리 로딩된 AEI/CHA 연정 분자체의 NO_x 성능

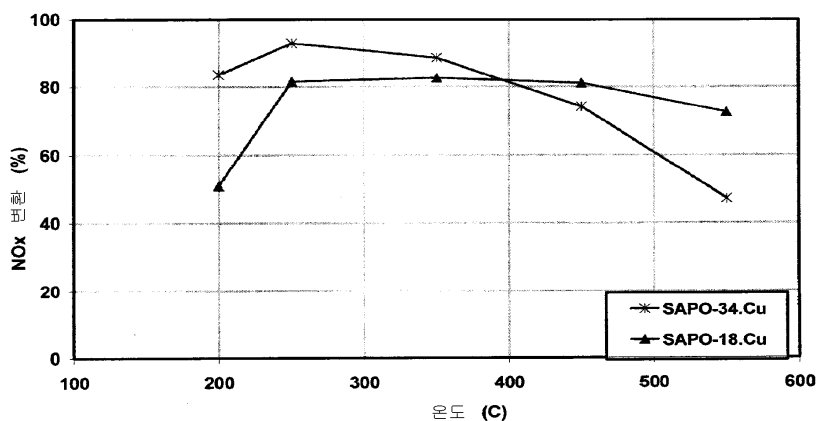
[0083] 구리 로딩된 10:90 AEI/CHA 연정 샘플을 700℃에서 72시간 동안 열수 노화하였다. 노화된 재료를 모노리스 벌집 코어에 위시코트로서 도포하고 Synthetic Catalyst Activity Test (SCAT) 장비를 사용하여 시험하였다. 시험은 시뮬레이션된 디젤 배기 가스 조건 하에서 수행하였는데, 즉, 촉매를 50,000/시간의 공간 속도에서 기체에 노출시켰고, 이때 기체 조성물은 N₂ 중의 약 350 ppm NH₃ 및 NO, 약 14 중량% O₂, 약 4.5 중량% H₂O, 및 약 5 중량% CO₂이었다. 시험 온도는 200 내지 450 °C에 이르렀다.

[0084] 샘플을 시험하여 NO_x 변환 (예를 들면, N₂ 및 O₂로 변환)에 대한 그것의 용량을 온도의 함수로 결정하였다. 결과를 도 9에 나타낸다.

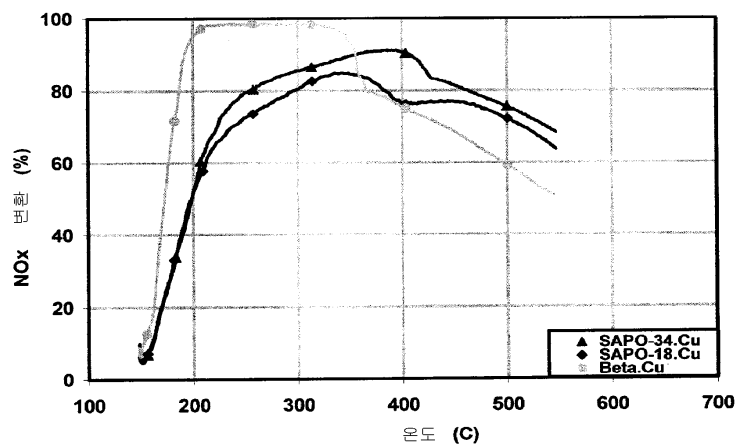
[0085] 비교용으로, 단지 CHA 골격을 갖는 샘플을 또한 시험하였다. 비교용 샘플을 유사한 양의 구리로 로딩하고, 유사한 열수 노화를 겪게 하고, 유사한 조건 하에 SCAT 장비를 사용하여 시험하였다. 비교용 데이터를 또한 도 9에 나타낸다.

도면

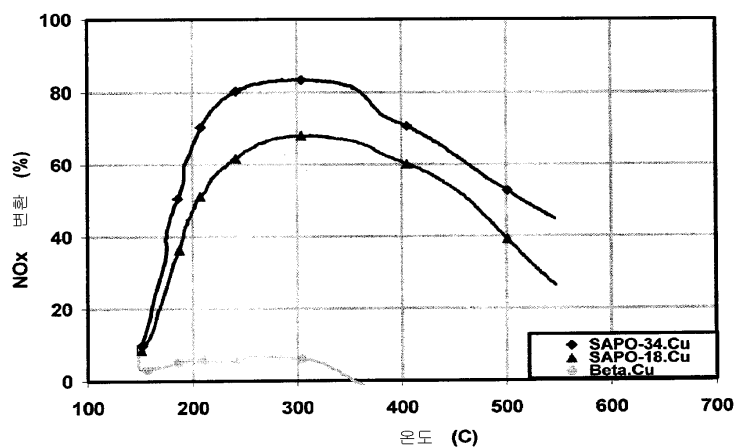
도면1



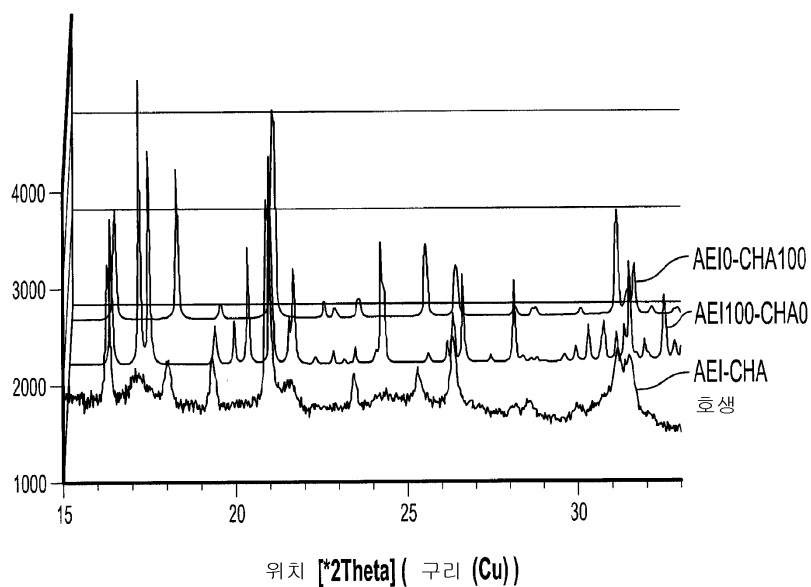
도면2



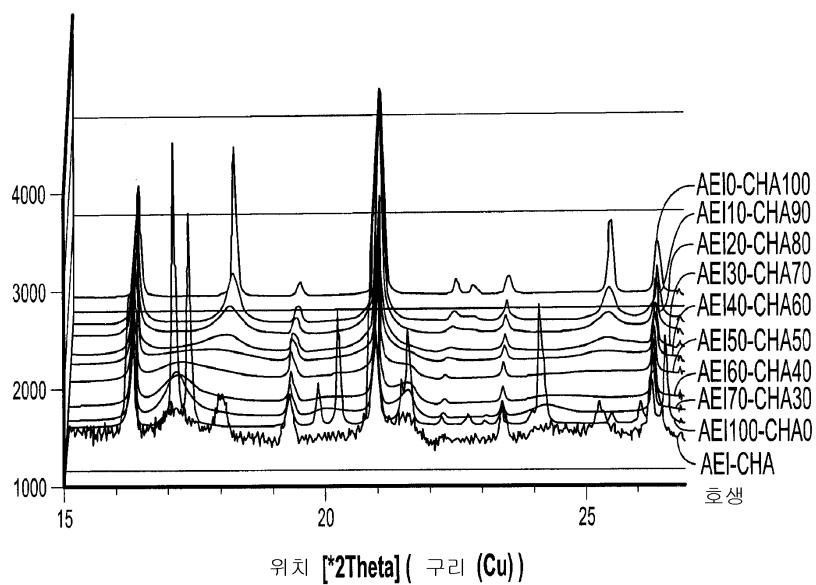
도면3



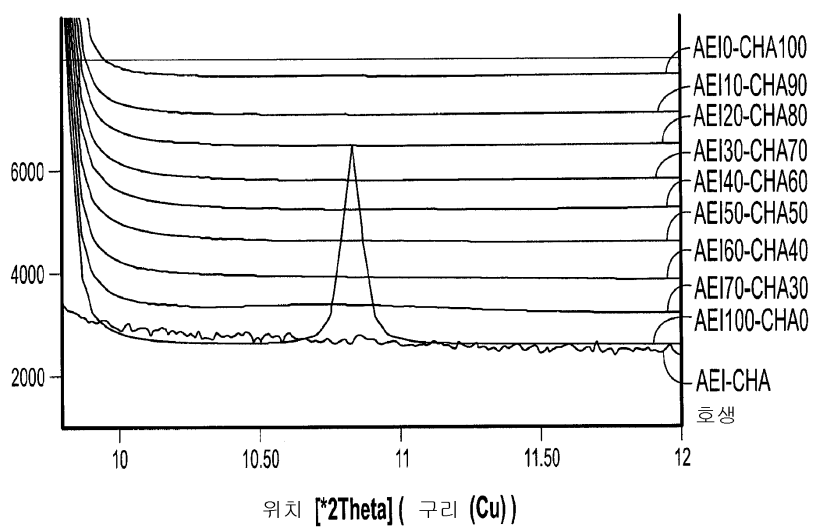
도면4



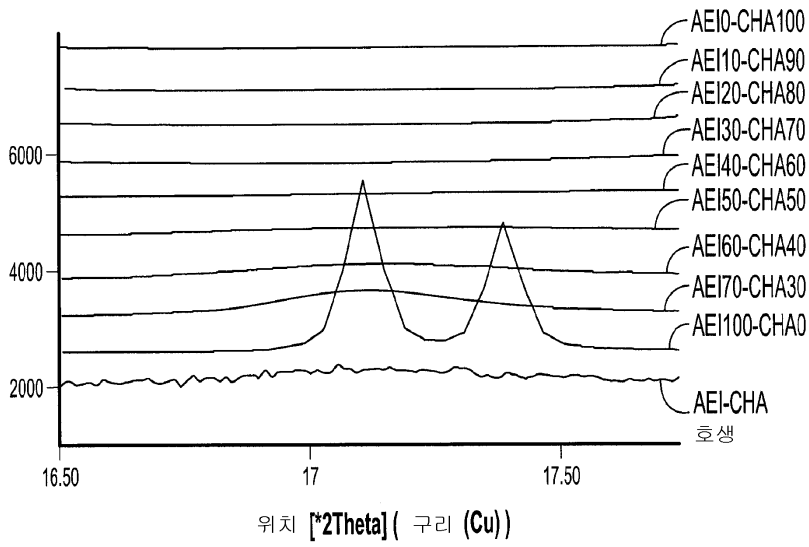
도면5



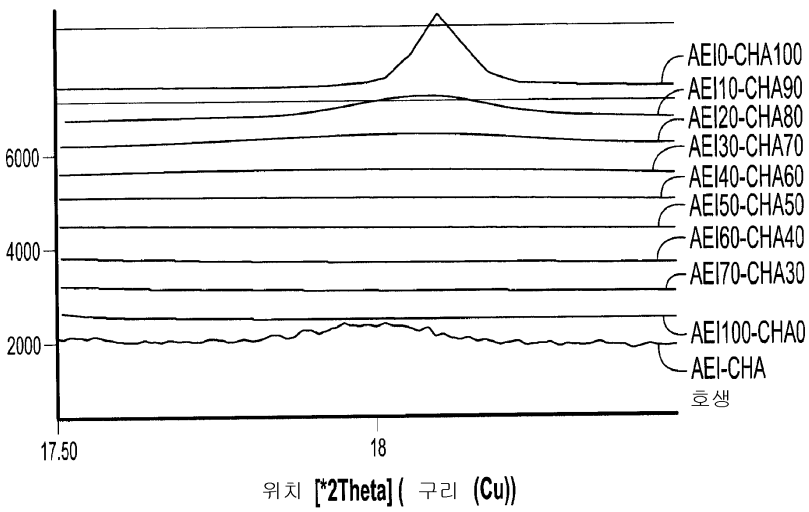
도면6



도면7



도면8



도면9

