



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년11월28일
 (11) 등록번호 10-1680286
 (24) 등록일자 2016년11월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 29/76 (2006.01) *B01D 53/56* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) *F01N 3/20* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-7003907
 (22) 출원일자(국제) 2009년10월13일
 심사청구일자 2014년10월13일
 (85) 번역문제출일자 2011년02월21일
 (65) 공개번호 10-2011-0081936
 (43) 공개일자 2011년07월15일
 (86) 국제출원번호 PCT/GB2009/051361
 (87) 국제공개번호 WO 2010/043891
 국제공개일자 2010년04월22일
 (30) 우선권주장
 0818887.2 2008년10월15일 영국(GB)
 (56) 선행기술조사문헌
 W02008106523 A2*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
존슨 맛셰이 퍼블릭 리미티드 컴파니
 영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링던 스트리트 25
 5티에이치 플로어
 (72) 발명자
첸들러 가이 리차드
 영국 캠브릿지셔 씨비23 1에이치비 캠브릿지 리틀
 에버스덴 할튼 로드 48
콜린스 닐 로버트
 영국 리틀링톤 에스퀴8 0큐엘 처치 스트리트 세인
 트 캐서린즈 코트 색슨 하우스
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
송봉식, 정삼영

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 이진홍

(54) 발명의 명칭 **전이금속-함유 알루미늄실리케이트 제올라이트**

(57) 요약

Cu, Fe, Hf, La, Au, In, V, 란타늄 및 VIII 족 전이금속으로 구성되는 균으로부터 선택된 적어도 하나의 촉매 활성 전이금속을 함유하는 합성 알루미늄실리케이트 제올라이트 촉매로서, 알루미늄실리케이트 제올라이트는 8개 4면체 원자들의 최대 고리 크기를 갖는 작은 공극 알루미늄실리케이트 제올라이트이고, 주사 전자현미경에 의해서 측정된 알루미늄실리케이트 제올라이트의 평균 정자 크기는 >0.50 마이크로미터인 합성 알루미늄실리케이트 제올라이트 촉매.

(72) 발명자

푸 록 신 로드니

영국 레딩 버크셔 알쥐4 9엔에이치 소닝 커몬 블로
운츠 코트 존슨 맛쎄이 테크놀로지 센터

그린 알렉산더 니콜라스 마이클

영국 발독 에스취7 5에이엘 이크닐드 웨이 42

필립스 폴 리차드

영국 로이스톤 에스취8 5와이알 베싱본 포춘 웨이
4

라자람 라이 라오

영국 슬라우 에스엘3 7피에이치 버클랜드 애비뉴
34

레이드 스튜어트 데이비드

영국 캠본 씨비23 5제이에이 그레이트 캠본 메이필드
웨이 19

명세서

청구범위

청구항 1

Cu로 구성되는 촉매 활성 전이금속을 함유하는 합성 알루미늄실리케이트 제올라이트 촉매로서, 알루미늄실리케이트 제올라이트는 8개 4면체 원자들의 최대 고리 크기를 갖는 작은 공극 알루미늄실리케이트 제올라이트이고, 주사 전자현미경에 의해서 측정된 알루미늄실리케이트 제올라이트의 평균 정자 크기는 0.50 마이크로미터 초과 내지 15.00 마이크로미터 미만인 합성 알루미늄실리케이트 제올라이트 촉매.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서, 평균 정자 크기가 1.00 마이크로미터 초과 내지 15.00 마이크로미터 미만인 것을 특징으로 하는 알루미늄실리케이트 제올라이트 촉매.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 평균 정자 크기가 1.50 마이크로미터 초과 내지 15.00 마이크로미터 미만인 것을 특징으로 하는 알루미늄실리케이트 제올라이트 촉매.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서, 알루미늄실리케이트 제올라이트가 프레임워크 타입 코드 CHA, ERI 및 LEV로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 알루미늄실리케이트 제올라이트 촉매.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 알루미늄실리케이트 제올라이트가 프레임워크 타입 코드 CHA로부터의 것임을 특징으로 하는 알루미늄실리케이트 제올라이트 촉매.

청구항 9

제 7 항에 있어서, CHA의 이소타입 프레임워크 구조가 Linde-D, Linde-R, SSZ-13, LZ-218, Phi 및 ZK-14로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 알루미늄실리케이트 제올라이트 촉매.

청구항 10

제 7 항에 있어서, ERI의 타입 재료 또는 이소타입 프레임워크 구조가 에리오나이트, ZSM-34 또는 Linde Type T 인 것을 특징으로 하는 알루미늄실리케이트 제올라이트 촉매.

청구항 11

제 7 항에 있어서, LEV의 타입 재료 또는 이소타입 프레임워크 구조가 레비나이트, Nu-3, LZ-132 또는 ZK-20인 것을 특징으로 하는 알루미늄실리케이트 제올라이트 촉매.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 촉매에 존재하는 전이금속의 총량이 제올라이트 촉매의 총 중량을 기준으로 하여 0.1 내지

10.0wt%인 것을 특징으로 하는 알루미늄노실리케이트 제올라이트 촉매.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 촉매에 존재하는 전이금속의 총량이 제올라이트 촉매의 총 중량을 기준으로 하여 0.5 내지 5.0wt%인 것을 특징으로 하는 알루미늄노실리케이트 제올라이트 촉매.

청구항 14

제 1 항, 제 4 항 내지 제 5 항 및 제 7 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 알루미늄노실리케이트 제올라이트 촉매의 존재하에 질소 산화물들을 질소성 환원제와 접촉시킴으로써 가스 중의 질소 산화물들을 질소로 전환하는 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 질소 산화물들을 100℃ 내지 750℃의 온도에서 환원제로 환원시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 온도는 150℃ 내지 750℃인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제 14 항에 있어서, 질소 산화물들의 환원을 산소의 존재하에 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

삭제

청구항 19

제 14 항에 있어서, 제올라이트 촉매의 상류에 위치된 산화 촉매를 사용하여 가스 중의 일산화질소를 이산화질소로 산화하고, 이어서 얻어진 가스를 질소성 환원제와 혼합한 후, 혼합물을 제올라이트 촉매로 공급하며, 산화 촉매는 부피 기준으로 NO 대 NO₂의 비가 4:1 내지 1:3인 제올라이트 촉매로 들어가는 가스 스트림을 산출하도록 적합하게 된 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

제 14 항에 있어서, 질소성 환원제는 암모니아 자체, 히드라진 또는 요소((NH₂)₂CO), 탄산암모늄, 암모늄 카르바메이트, 탄산수소암모늄 및 암모늄 포르메이트로 구성된 군으로부터 선택된 암모니아 전구물질인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21

제 14 항에 있어서, 질소 산화물들을 함유하는 가스는 연소 과정으로부터 나온 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 22

제 21 항에 있어서, 연소 과정은 차량용 린번 내연엔진에서 연료의 연소인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 23

유동 배기 가스를 수송하는 도관; 질소성 환원제 공급원; 배기 가스의 유로에 배치된, Cu로 구성되는 촉매 활성 전이금속을 함유하는 합성 알루미늄노실리케이트 제올라이트 촉매; 및 제올라이트 촉매의 상류에서 유동 배기 가스로 들어가는 질소성 환원제를 계량하는 수단을 포함하며, 알루미늄노실리케이트 제올라이트는 8개 4면체 원자들의 최대 고리 크기를 가진 작은 공극 알루미늄노실리케이트 제올라이트이고, 주사 전자현미경에 의해 측정된 알루미늄노실리케이트 제올라이트의 평균 정자 크기는 0.50 마이크로미터 초과 내지 15.00 마이크로미터 미만인, 차량용 린번 내연엔진을 위한 배기 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 적어도 하나의 촉매 활성 전이금속을 함유하는 합성 알루미노실리케이트 제올라이트에 관한 것이다. 제올라이트는 내연엔진에서 나오는 배기 가스와 같은 배기 가스 중의 질소 산화물들의 질소성 환원제를 사용한 선택적 촉매 환원(SCR)에 사용될 수 있다.

배경 기술

[0002] 적어도 하나의 전이금속을 함유하는 제올라이트 촉매의 존재하에 NOx를 질소성 환원제, 예를 들어 암모니아 또는 요소와 같은 암모니아 전구물질과 접촉시킴으로써 가스 중의 질소 산화물(NOx)을 질소로 전환하는 것이 공지되어 있으며, 차량 린번 내연엔진에서 방출되는 NOx를 처리하기 위하여 이 기술을 개조하는 것이 제안되었는데, 예를 들어 www.dieselnet.com에 공개된 W. Addy Majewski의 DieselNet 기술 가이드 "선택적 촉매 환원" 개정 2005.05d를 참조한다.

[0003] 미국특허 제4,544,538호는 N,N,N-트리메틸-1-아다만탄암모늄 양이온과 같은 구조 지정제(SDA)를 사용하여 제조된 SSZ-13이라고 명명된 체바자이트(CHA)의 결정 구조를 가진 합성 제올라이트를 개시한다. SSZ-13은, 예를 들어 탄화수소 전환 반응에서 사용하기 위해, 희토류, Mn, Ca, Mg, Zn, Cd, Pt, Pd, Ni, Co, Ti, Al, Sn, Fe 및 Co와 같은 전이금속과 이온 교환될 수 있다.

[0004] 미국특허 제6,709,644호는 SSZ-62라고 명명된 정자(crystallite) 크기가 작은(평균 <0.5 마이크로미터) 체바자이트(CHA)의 결정 구조를 가진 합성 제올라이트를 개시한다. SSZ-62도 역시 N,N,N-트리메틸-1-아다만탄암모늄 양이온 SDA를 사용하여 제조될 수 있다. 미국특허 제6,709,644호의 실시예 1은 SSZ-62의 평균 결정 크기와 SSZ-13의 평균 결정 크기를 비교한다. 이 문서는 SSZ-62가 저급 알코올류를 전환하는 공정에서 사용될 수 있거나, 또는 제올라이트가 구리나 코발트와 교환되어, 예를 들어 내연엔진의 희박 가스 스트림 중의 NOx의 환원을 촉매하는데 사용될 수 있다고 제안한다. 그러나, 정자 크기가 작은 재료와 정자 크기가 큰 재료의 활성은 메탄올-올레핀 반응에 의해서만 예시될 뿐이다.

[0005] 2008년 4월 24일 제출된 본 출원인의 국제 특허출원 No. PCT/GB2008/001451에서 본 출원인은 Cu/Beta 및/또는 Fe/Beta와 같은 전이금속/제올라이트 촉매가 자동차 디젤엔진에서 나오는 NOx의 요소 및/또는 NH₃ SCR에 적합하다고 생각되며, 새로운 배출 기준을 만족할 수 있다고 설명한다. 이들 촉매는 배기 조건에서 비교적 고온을 견뎌야 하고, 또한 비교적 높은 수준의 탄화수소(HC)에 노출될 수 있으며, 이러한 탄화수소는 제올라이트 공극 상에 또는 공극 내에 흡착될 수 있다. 흡수된 HC는 NH₃-NOx 반응을 위한 활성 부위들을 차단하거나 또는 활성 부위들로의 접근을 차단함으로써 금속 제올라이트 촉매의 NH₃ SCR 활성에 영향을 미칠 수 있다. 또한, 흡착된 HC 종들이 촉매 시스템의 온도가 상승함에 따라 산화되어 상당한 발열이 발생할 수 있어서 촉매가 열적으로 또는 열수에 의해 손상될 수 있다. 따라서, SCR 촉매에서 HC 흡착을 최소화하는 것이 바람직하며, 엔진으로부터 상당량의 HC가 방출될 수 있는 저온 시동 도중에 특히 그러하다.

[0006] 본 출원인의 PCT/GB2008/001451에서는 큰 공극을 가진 제올라이트 촉매의 이러한 단점들이 작은 공극을 가진 제올라이트를 사용하여 감소되거나 극복될 수 있다는 것을 제안하며, 작은 공극을 가진 제올라이트는 일반적으로 제올라이트 공극 내부에 있는 활성 부위로 NH₃ 및 NOx의 확산을 허용하지만, 일반적으로 공극 내로 탄화수소 분자들이 확산되는 것은 방해한다. 이러한 모양 선택성을 유도함으로써 커다란 탄화수소들이 제올라이트 공극 내의 활성 금속 부위들로 접근하지 못하도록 하기 위해 작은 공극 치수를 가진 제올라이트는 CHA, ERI 및 LEV를 포함한다. 이에 더하여, 작은 공극 제올라이트-기반 SCR 촉매는 NOx 환원 반응의 부산물인 N₂O를 적게 생성한다.

발명의 내용

[0007] 본 출원인은 알루미노실리케이트 제올라이트 재료를 연구한 결과, 예상외로 큰 정자의 알루미노실리케이트 제올라이트 재료가 작은 정자 크기의 동일한 알루미노실리케이트 제올라이트 재료보다 질소성 환원제를 사용한 SCR 공정에서 더 높은 활성을 가진다는 것을 발견했다.

[0008] 한 양태에 따라서, 본 발명은 Cu, Fe, Hf, La, Au, In, V, 란탄족, 및 VIII 족 전이금속으로 구성되는 군으로써

터 선택된 적어도 하나의 촉매 활성 전이금속을 함유하는 합성 알루미늄오실리케이트 제올라이트를 제공하며, 알루미늄오실리케이트 제올라이트는 8개 4면체 원자들의 최대 고리 크기를 갖는 작은 공극 알루미늄오실리케이트 제올라이트이고, 주사 전자현미경에 의해 측정된 알루미늄오실리케이트 제올라이트의 평균 정자 크기는 >0.50 마이크로미터이다. 바람직하게, 적어도 하나의 촉매 활성 전이금속은 구리 및 철 중 하나이다. 구체예들에서, 제올라이트는 구리와 철을 둘 다 함유할 수 있다.

- [0009] 실시예들은 정자 크기의 증가에 따라 신선한 및 노화된 구리/CHA 촉매의 NOx 환원 활성도 증가하는 경향을 보여 준다.
- [0010] 주사 전자현미경이 본 발명에 따른 제올라이트의 형태 및 정자 크기를 결정할 수 있다. SEM에 의해 측정된 알루미늄오실리케이트 제올라이트의 평균 입도는 >0.50 마이크로미터인 것이 좋지만, 1.00 마이크로미터 초과, 예를 들어 >1.50 마이크로미터인 것도 바람직하다. 구체예들에서, 평균 정자 크기는 <15.0 마이크로미터, 예를 들어 <10.0 마이크로미터 또는 <5.0 마이크로미터이다.
- [0011] 구체예들에서, 본 발명에 따른 알루미늄오실리케이트 제올라이트 촉매는 8개 4면체 원자들의 최대 고리 크기를 갖는 제올라이트들로 구성되는 군으로부터 선택되며, 특히 프레임워크 타입 코드 CHA, ERI 및 LEV에서 선택되고, 가장 바람직한 것은 CHA이다.
- [0012] 알루미늄오실리케이트 제올라이트의 프레임워크 타입 코드가 CHA인 경우, CHA의 이소타입 프레임워크 구조는, 예를 들어 Linde-D, Linde-R, SSZ-13, LZ-218, Phi 및 ZK-14로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0013] ERI 프레임워크 타입 코드 제올라이트의 타입 재료 또는 이소타입 프레임워크 구조는, 예를 들어 에리오나이트, ZSM-34 또는 Linde Type T일 수 있다.
- [0014] LEV 프레임워크 타입 코드 이소타입 프레임워크 구조 또는 타입 재료는, 예를 들어 레비나이트, Nu-3, LZ-132 또는 ZK-20일 수 있다.
- [0015] 촉매에 존재하는 적어도 하나의 전이금속의 총량은 제올라이트 촉매의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 10.0wt%, 예를 들어 제올라이트 촉매의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 5.0wt%이다.
- [0016] 또 다른 양태에 따라서, 본 발명은 본 발명에 따른 알루미늄오실리케이트 제올라이트 촉매의 존재하에 질소 산화물을 질소성 환원제와 접촉시킴으로써 가스 중의 질소 산화물들을 전환하는 방법을 제공한다.
- [0017] 질소 산화물은 100℃ 이상, 예를 들어 약 150℃ 내지 750℃의 온도에서 환원제에 의해 환원될 수 있다.
- [0018] 특정 구체예에서, 질소 산화물 환원은 산소의 존재하에 수행된다.
- [0019] 질소성 환원제의 첨가를 제어함으로써 제올라이트 촉매 입구에서 NH₃가 1:1 NH₃/NO 및 4:3 NH₃/NO에서 계산된 이론 암모니아의 60% 내지 200%가 되도록 제어할 수 있다.
- [0020] 특정 구체예에서, 가스 중의 일산화질소가 제올라이트 촉매의 상류에 위치한 산화 촉매를 사용하여 이산화질소로 산화되고, 이어서 결과의 가스가 질소성 환원제와 혼합되고, 이 혼합물이 제올라이트 촉매로 공급되며, 이때 산화 촉매는 부피 기준으로 NO 대 NO₂의 비가 약 4:1 내지 약 1:3인 제올라이트 촉매로 들어가는 가스 스트림을 산출하도록 적합하게 된다.
- [0021] 본 발명에 따른 방법에서, 질소성 환원제는 암모니아 자체, 히드라진, 또는 요소((NH₂)₂CO), 탄산암모늄, 암모늄 카르바메이트, 탄산수소암모늄 및 암모늄 포르메이트로부터 선택된 암모니아 전구물질일 수 있다.
- [0022] 본 발명에 따른 방법으로 처리될 수 있는 질소 산화물을 함유하는 가스는 연소 공정에서 나오는 것일 수 있으며, 특히 정지원(stationary source)과 같은 내연엔진, 또는 바람직하게는 차량용 린번 내연엔진으로부터 나오는 것일 수 있다.
- [0023] 또 다른 양태에 따라서, 본 발명은 차량용 린번 내연엔진에 적합한 배기 시스템을 제공하며, 이 시스템은 유동 배기 가스를 수송하는 도관, 질소성 환원제 공급원, Cu, Fe, Hf, La, Au, In, V, 란탄족 및 VIII 족 전이금속으로 구성되는 군으로부터 선택된 적어도 하나의 촉매 활성 전이금속을 함유하는 합성 알루미늄오실리케이트 제올라이트 촉매, 및 제올라이트 촉매의 상류에서 유동 배기 가스로 들어가는 질소성 환원제를 계량하는 수단을 포함하고, 알루미늄오실리케이트 제올라이트는 8개 4면체 원자들의 최대 고리 크기를 가진 작은 공극 알루미늄오실리케이트 제올라이트로서, 배기 가스의 유로에 배치되며, 주사 전자현미경에 의해 측정된 알루미늄오실리케이트 제올라이트

라이트의 평균 정자 크기는 >0.50 마이크로미터이다.

- [0024] 본 발명을 더 충분히 이해할 수 있도록 다음의 실시예들이 예시의 방식으로 제공된다.
- [0025] 실시예 1 - 제올라이트 샘플의 제조
- [0026] 제올라이트 A
- [0027] 작은 정자 CHA를 US 6709644(전체 내용이 본원에 참고로 포함된다)의 실시예 1에 따라서 제조했다.
- [0028] 제올라이트 B
- [0029] 큰 정자 CHA를 다음과 같이 S.I. Zones and R A. Van Nordstrand, Zeolites 8 (1988) 166(전체 내용이 본원에 참고로 포함된다)의 SSZ-13 제조 방법에 따라서 제조했으며, 이 내용은 국제 제올라이트 협회 통합 위탁 웹사이트인 <http://www.iza-online.org/synthesis/>에도 다음과 같이 공개되어 있다:
- [0030] 원천 재료는 다음과 같았다:
- [0031] 수산화나트륨(1N)(Baker, 시약 등급);
- [0032] N,N,N-트리메틸-1-아다만탄암모늄 히드록시드(RN-OH)(0.72M);
- [0033] 탈이온수;
- [0034] 수산화알루미늄(Reheis F-2000 건조 겔, 50% Al₂O₃); 및
- [0035] 흡드 실리카(Cab-Q-Sil, M5 등급, 97% SiO₂).
- [0036] 반응 혼합물은 다음과 같이 제조했다:
- [0037] (1) Parr 23mL 오토클레이브의 테플론 컵에 2.00g 1N NaOH + 2.78g 0.72M RN OH + 3.22g 물을 순차적으로 가한다;
- [0038] (2) (1) + 0.05g 수산화알루미늄을 용액이 투명해질 때까지 혼합한다;
- [0039] (3) (2) + 0.60g 흡드 실리카를 균일해질 때까지 혼합한다.
- [0040] 반응 혼합물을 다음과 같이 결정화했다:
- [0041] 테플론 내벽 23mL 오토클레이브(Parr 모델 4745) 내에서 교반하지 않고 4일간 160°C의 온도에서 방치한다;
- [0042] 실온으로 냉각한 후, 혼합물을 여과하고, 탈이온수로 세척한 후, 하룻밤 공기 건조시킨다.
- [0043] 결과의 산물을 분말 x-선 회절에 의해 특성화한 결과, 다음과 같이 확인되었다: ICP에 의해 측정했을 때 SiO₂/Al₂O₃ 비가 28인 CHA 제올라이트.
- [0044] SEM 분석은 2-5 마이크로미터의 입방체인 것으로 나타났다.
- [0045] 제올라이트 C
- [0046] 몰 조성이 60 SiO₂ - 1.5 Al₂O₃ - 6 Na₂O - 12 NNNAnOH - 2640 H₂O인 반응 혼합물을 제조했으며, 여기서 NNNAnOH은 구조 지정제(SDA) 또는 주형 N,N,N-트리메틸아다만탄암모늄 히드록시드이다.
- [0047] 실리카 공급원 Cab-o-Sil M5(Cabot Corporation), 나트륨 알루미늄네이트(BDH Ltd). 수산화나트륨(Alfa Aesar)를 사용하여 반응을 준비했다. SDA(NNNAnOH)를 미국특허 제4,544,538호(전체 내용이 본원에 참고로 포함된다)에 설명된 방법에 따라서 제조했다. SDA 용액을 필요한 양만큼 칭량하고 NaOH를 가하여, 용해될 때까지 교반했다. 다음에, 나트륨 알루미늄네이트 고체를 교반하면서 가하고, 용해될 때까지 교반을 계속했다. 다음에, Cab-o-Sil을 혼합하고, 결과의 혼합물을 1L 스테인리스 스틸 오토클레이브로 옮겼다. 오토클레이브를 밀폐하고, 혼합물을 4일간 교반(300rpm)하면서 165°C로 가열했다.
- [0048] 분말 x-선 회절에 의해서 결과의 산물은 CHA 타입 재료인 것으로서 확인되었다. 육안으로 봤을 때 산물의 결정은 거의 가장자리까지 대략 2 마이크로미터였다. 산물의 조성은 24:1의 실리카-알루미나 비(SAR)를 가졌다.
- [0049] 실시예 2 - 3wt% Cu/알루미노실리케이트 제올라이트의 제조

[0050] 구리 전구물질로서 아세트산 구리를 사용하여 표준 습식 함침법에 의해 실시예 1에 따라서 제조된 제올라이트 A, B 및 C 상에 구리를 침착시켰다. 알루미늄노실리케이트 제올라이트 10g에 대해 아세트산 구리 0.471g을 알루미늄노실리케이트 제올라이트 재료를 적실 수 있을 만큼 충분한 양의 물에 용해했다. 이 용액을 알루미늄노실리케이트 제올라이트에 가하여 교반했다. 젖은 분말을 105℃에서 건조시키고, 이후 2시간 동안 500℃에서 소성했다. 소성 후, 대부분의 구리는 산화구리(II)로 존재할 것으로 생각된다.

[0051] 이 실시예에 따라서 제조된 구리-로딩된 촉매를 촉매 A, B 및 C라고 명명했다. 실시예 2에 따라서 제조된 촉매들을 "신선한 촉매 A-C"라고 한다.

[0052] 실시예 3 - 열수 노화

[0053] 실시예 2에 따라서 제조된 신선한 촉매 A-C를 10% 산소, 10% 물, 나머지 질소를 함유하는 분위기에서 24시간 동안 750℃에서 열수에 의해 노화시켰다. 열수 노화된 촉매를 "노화 촉매 A-C"라고 한다.

표 1

[0054]

상이한 촉매들(신선한)의 표면적, 실리카 알루미늄 비, 결정 크기 및 구리 로딩량				
체바자이트 알루미늄노실리케이트 코드	BET 표면적	실리카 대 알루미늄 비 (SAR)	평균 SEM 결정 치수 (마이크로미터)*	Cu 로딩량 wt%
A	784	26	0.15	3
B	634	24	0.5	3
C	616	24	1.4	3

* 샘플을 메탄올 중에 분산시켜 20분간 초음파 처리하고, 이 액체 한 방울을 표준 탄소 패드 장착 주사 전자현미경(SEM) 스테브 위에 놓았다. 수 및 크기를 이미지의 각 픽셀로부터의 "역치" 강도에 기초하여 수 평균 디지털 입자 크기 분석에 의해 측정했다. 소프트웨어는 검출된 각 물체를 원형/구형이라고 가정한다.

[0055] 실시예 4 - 활성 시험

[0056] 200℃ 또는 400℃의 입구 가스 온도에서 실시예 2 및 3의 촉매 A-C의 NOx 전환율이 표 2에 제공된다. 500ppm NO 및 NH₃, 10% O₂, 10% H₂O 및 N₂를 함유하는 기체 혼합물 중에서 촉매를 분당 5℃씩 상승시키면서 실험실 반응기에 넣은 분말 샘플에서 NOx 환원 성능을 측정했다.

표 2

[0057]

신선한 조건 및 750℃ 24시간 노화 조건에 대한 200℃ 및 400℃의 촉매 입구 가스 온도에서 NOx 전환율									
촉매	SAR	평균 SEM 결정 치수 (마이크로미터) †	Cu 로딩량 wt%	500℃ 소성 NOx 전환율 %			750℃ 노화 NOx 전환율 %		
				190℃	200℃	400℃	190℃	200℃	400℃
A	26	0.15	3	73	86	99	44	58	96
B	24	0.5	3	85	95	99	51	66	97
C	24	1.4	3	87	97	99	68	83	99

† 표 1의 주 참조.

[0058] 표 2로부터 촉매의 활성은 일반적으로 정자 크기에 따라 활성이 증가하는 경향에 따른다는 것을 알 수 있다. 따라서, 우리는 더 큰 정자 크기의 알루미늄노실리케이트 제올라이트 재료가 신선한 상태이든 열수 노화된 상태이든 더 작은 결정의 동일한 알루미늄노실리케이트 제올라이트로 제조된 촉매보다 더욱 활성이라는 예상외의 결론을 내린다.