



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0044322  
(43) 공개일자 2013년05월02일

- |   |  |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/> <i>B01J 29/46</i> (2006.01) <i>B01J 29/56</i> (2006.01)<br/> <i>B01J 6/00</i> (2006.01)<br/> (21) 출원번호 10-2013-7003713<br/> (22) 출원일자(국제) 2011년07월05일<br/> 심사청구일자 없음<br/> (85) 번역문제출일자 2013년02월14일<br/> (86) 국제출원번호 PCT/IB2011/052980<br/> (87) 국제공개번호 WO 2012/007874<br/> 국제공개일자 2012년01월19일<br/> (30) 우선권주장<br/> 10169676.3 2010년07월15일<br/> 유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인<br/> 바스프 에스이<br/> 독일 데-67056 루트빅샤펜<br/> (72) 발명자<br/> 볼 이보르<br/> 미국 뉴욕주 12533 호프웰 정크션 반 워크 코트 6<br/> 폴러 울리크<br/> 독일 67435 뉘슈타트 암 스택켄 14아<br/> (74) 대리인<br/> 제일특허법인</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 질소 산화물의 선택적인 환원을 위한 구리 함유 ZSM-34, 오프레타이트 및/또는 에리오나이트 제올라이트 물질

(57) 요약

본 발명은 약 4 내지 약 50 범위의 실리카 대 알루미늄 몰비 및 하소된 제올라이트 물질의 전체 중량을 기준으로 약 1 내지 약 10 중량% 범위의, CuO로서 보고된 구리 함량을 갖고, 약 0.7 내지 약 1.5 중량% 범위의, 산화 금속으로서 보고된 알칼리 금속 함량을 갖는 구리 함유 ZSM-34, 오프레타이트(OFF) 및/또는 에리오나이트(ERI) 제올라이트 물질이 되, 750 °C 노화된 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질이 30000 h<sup>-1</sup>의 부피 기준 기체 시공 속도에서 500 ppm의 NO, 500 ppm의 NH<sub>3</sub>, 10%의 O<sub>2</sub>, 5%의 H<sub>2</sub>O 및 나머지 N<sub>2</sub>의 기체 혼합물 중에서 최대의 NH<sub>3</sub>-슬립 조건 하에 정상 상태 조건 하에서 측정시 200 °C에서 약 75% 이상 및 450 °C에서 약 90% 이상의 NO 전환을 나타내는, 구리 함유 ZSM-34, 오프레타이트(OFF) 및/또는 에리오나이트(ERI) 제올라이트 물질에 관한 것이다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

약 4 내지 약 50 범위의 실리카 대 알루미늄 몰비 및 하소된 제올라이트 물질의 전체 중량을 기준으로 약 1 내지 약 10 중량% 범위의, CuO로서 보고된 구리 함량을 갖고, 약 0.7 내지 약 1.5 중량% 범위의, 산화 금속으로서 보고된 알칼리 금속 함량을 갖는 구리 함유 ZSM-34, 오프레타이트(OFF) 및/또는 에리오나이트(ERI) 제올라이트 물질이되, 750 °C 노화된 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질이 30000 h<sup>-1</sup>의 부피 기준 기체 시공 속도에서 500 ppm의 NO, 500 ppm의 NH<sub>3</sub>, 10%의 O<sub>2</sub>, 5%의 H<sub>2</sub>O 및 나머지 N<sub>2</sub>의 기체 혼합물 중에서 최대의 NH<sub>3</sub>-슬립 조건 하에 정상 상태 조건 하에서 측정시 200 °C에서 약 75% 이상 및 450 °C에서 약 90% 이상의 NO 전환을 나타내는, 구리 함유 ZSM-34, 오프레타이트(OFF) 및/또는 에리오나이트(ERI) 제올라이트 물질.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

0.9 내지 5 중량% 범위의, 산화 금속으로서 보고된 알칼리 금속 함량을 갖는 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질.

### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

신선하거나(fresh) 750 °C 노화된 제올라이트 물질의 경우 하소된 제올라이트 물질의 전체 중량을 기준으로 2 내지 5 중량% 범위, 또는 800 °C 노화된 제올라이트 물질의 경우 하소된 제올라이트 물질의 전체 중량을 기준으로 2 내지 4.2 중량% 범위의, CuO로서 보고된 구리 함량을 갖는 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질.

### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

8 내지 15 범위의 실리카 대 알루미늄 몰비를 갖는 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질.

### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

10 내지 15의 실리카 대 알루미늄 몰비를 갖고

신선하거나 10% 증기 하에 750 °C에서 24 시간 동안 노화된 경우, 구리 대 알루미늄의 원자비가 0.04 내지 0.5의 범위이고;

10% 증기 하에 800 °C에서 12 시간 동안 노화된 경우, 구리 대 알루미늄의 원자비가 0.04 내지 0.3의 범위인 반면;

4 내지 10의 실리카 대 알루미늄 몰비를 갖고

신선하거나 10% 증기 하에 750 °C에서 24 시간 동안 노화된 경우, 구리 대 알루미늄의 원자비가 0.02 내지 0.5의 범위이고;

10% 증기 하에 800 °C에서 12 시간 동안 노화된 경우, 구리 대 알루미늄의 원자비가 0.02 내지 0.21의 범위인 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질.

### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

10 내지 15의 실리카 대 알루미늄 몰비를 갖고

신선하거나 10% 증기 하에 750 °C에서 24 시간 동안 노화된 경우, 2 배의 Cu 및 알칼리 금속의 합 대 알루미늄

의 원자비 (2Cu+M)/Al이 0.14 내지 1의 범위이고;

10% 증기 하에 800 ℃에서 12 시간 동안 노화된 경우, 2 배의 Cu 및 알칼리 금속의 합 대 알루미늄의 원자비 (2Cu+M)/Al이 0.14 내지 0.86의 범위인 반면;

4 내지 10의 실리카 대 알루미나 몰비를 갖고

신선하거나 10% 증기 하에 750 ℃에서 24 시간 동안 노화된 경우, 2 배의 Cu 및 알칼리 금속의 합 대 알루미늄의 원자비 (2Cu+M)/Al이 0.07 내지 1의 범위이고;

10% 증기 하에 800 ℃에서 12 시간 동안 노화된 경우, 2 배의 Cu 및 알칼리 금속의 합 대 알루미늄의 원자비 (2Cu+M)/Al이 0.07 내지 0.6의 범위인

구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질.

#### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

10 내지 15의 실리카 대 알루미나 몰비를 갖고

신선하거나 10% 증기 하에 750 ℃에서 24 시간 동안 노화된 경우, 구리 대 양성자의 원자비가 0.05 내지 600의 범위이고;

10% 증기 하에 800 ℃에서 12 시간 동안 노화된 경우, 구리 대 양성자의 원자비가 0.05 내지 300의 범위인 반면;

4 내지 10의 실리카 대 알루미나 몰비를 갖고

신선하거나 10% 증기 하에 750 ℃에서 24 시간 동안 노화된 경우, 구리 대 양성자의 원자비가 0.02 내지 100의 범위이고;

10% 증기 하에 800 ℃에서 12 시간 동안 노화된 경우, 구리 대 양성자의 원자비가 바람직하게는 0.02 내지 20의 범위인

구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질.

#### 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

80000 h<sup>-1</sup>의 부피 기준 기체 시공 속도에서 측정시,

신선한 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질이 200 ℃에서 60% 이상 및 450 ℃에서 75% 이상의 NO 전환을 나타내고;

750 ℃ 노화된 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질이 200 ℃에서 55% 이상 및 450 ℃에서 70% 이상의 NO 전환을 나타내고;

800 ℃ 노화된 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질이 200 ℃에서 45% 이상 및 450 ℃에서 65% 이상의 NO 전환을 나타내는

구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질.

#### 청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

DIN ISO 9277에 따라 측정시, 랭뮤어(Langmuir) 표면적이 400 내지 900 m<sup>2</sup>/g의 범위이고, 표면적이 1 내지 48 시간 범위의 시간 동안 10 부피% 이하의 수증기의 존재 하에서 750 ℃의 온도에 노출 후 그의 신선한 표면적의 60% 이상을 유지하는 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질.

#### 청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

ZSM-34가 사용되는 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질.

#### 청구항 11

기질 상에 배치된 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질을 함유하는 촉매.

#### 청구항 12

질소 산화물  $\text{NO}_x$ 의 선택적 환원(SCR)을 위한;  $\text{NH}_3$ 의 산화를 위한;  $\text{N}_2\text{O}$ 의 분해를 위한; 매연 산화를 위한; 침탄 배출 시스템에서 배출 조절을 위한; 유동 접촉 분해(FCC) 공정에서 첨가제로서; 유기물질 전환 반응에서 촉매로서; 또는 고정 발생원 공정에서 촉매로서 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질을 함유하는 촉매 또는 제 11 항에 따른 촉매의 용도.

#### 청구항 13

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질을 함유하는 촉매 또는 제 11 항에 따른 촉매 및 암모니아를 함유하는 배기가스 스트림, 매연 필터 및 디젤 산화 촉매를 포함하는 배기가스 처리 시스템.

#### 청구항 14

질소 산화물  $\text{NO}_x$ 의 선택적인 환원 방법으로, 상기 질소 산화물  $\text{NO}_x$ 를 함유하는 기상 스트림을 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질과 접촉시키는 방법.

### 명세서

#### 기술분야

[0001] 본 발명은 약 4 내지 약 50 범위의 실리카 대 알루미늄 몰비 및 하소된 제올라이트 물질의 전체 중량을 기준으로 약 1 내지 약 10 중량% 범위의,  $\text{CuO}$ 로서 보고된 구리 함량을 갖고, 약 0.7 내지 약 1.5 중량% 범위의, 산화 금속으로서 보고된 알칼리 금속 함량을 갖는 구리 함유 ZSM-34, 오프레타이트(OFF) 및/또는 에리오나이트(ERI) 제올라이트 물질이되, 750 °C 노화된 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질이 30000  $\text{h}^{-1}$ 의 부피 기준 기체 시공 속도에서 500 ppm의  $\text{NO}$ , 500 ppm의  $\text{NH}_3$ , 10%의  $\text{O}_2$ , 5%의  $\text{H}_2\text{O}$  및 나머지  $\text{N}_2$ 의 기체 혼합물 중에서 최대의  $\text{NH}_3$ -슬립 조건 하에 정상 상태 조건 하에서 측정시 200 °C에서 약 75% 이상 및 450 °C에서 약 90% 이상의  $\text{NO}$  전환을 나타내는, 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 합성 및 천연 제올라이트 모두, 및 산소 존재 하에 암모니아에 의한 질소 산화물의 선택적인 환원을 포함한 몇몇 반응들의 촉진에 있어서 이들의 용도는 당해 분야에 널리 공지되어 있다. 제올라이트는, 상기 제올라이트의 유형 및 상기 제올라이트 격자 중에 포함된 양이온의 유형 및 양에 따라 직경이 약 3 내지 10 앙스트롬의 범위인 다소 균일한 기공 크기를 갖는 알루미늄실리케이트 결정성 물질이다. ZSM-34는, "차바자이트(Chabazite) 그룹"의 물질에 속하는 2 개의 밀접하게 관련된 제올라이트들인 OFF 및 ERI의 연정(intergrowth) 구조이다(문헌 [Nature, 1967, 214, p1005-] 및 [ACTA Crystallographica, 1972, B28, p825-]). 상기 에리오나이트 구조는, 모두 상기 차바자이트 구조에 공통으로 연결된 8, 6 및 4원 고리들로부터 형성된다. 그러나, 이들 구성 단위들은 독특하게 연결되어 8-원 고리 케이지 시스템을 형성하며, 상기 시스템은 6원의 고리 개구와 이중의 6 개 고리를 갖는 칸크리나이트(Cancrikite) 케이지의 인접하는 시스템을 갖는다. 오프레타이트는 추가로 12원의 고리 구성 단위를 함유하여, 8원 고리 입구 및 상기 언급한 12원 고리 채널을 갖는 그멜리나이트(Gmelinite) 케이지를 포함한 보다 복잡한 다공성 구조에 이르게 된다. 오프레타이트는 또한 에리오나이트에서 보이는 동일한 칸크리나이트 케이지 및 이중의 6개 고리 시스템을 또한 함유한다.

[0003] 알칼리 금속 함량은 제올라이트-기재 촉매의 안정성에 유해하여 열수 조건에서 탈알루미늄화에 이르는 것으로 보고되었다(문헌[D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, p490-493]). 종래 기술은 안정성을 이유로 또는 상

기 알칼리 금속이 제올라이트 산 부위의 공지된 촉매작용 억제물질이므로 활성 금속의 도입 전에 암모늄 교환을 먼저 수행하여 상기 알칼리 금속 함량을 낮출 것을 지적한다(WO 2008/132452).

- [0004] 칼륨은 ZSM-34 중에 존재하는 2 개 구조 모두에 공통인 칸크리나이트 케이지 특징 내에 위치하는 골격-외 부위를 선호하는 것으로 보고되어 있다(문헌[W.J. Mortimer, Compilation of extra-framework sites in zeolites and Zeolites, 1986, p474-]).
- [0005] 센티(Centi) 등(문헌[Applied Catalysis, 1995, p179-259])은 촉매작용에 관하여 제올라이트 중의 불용 체적의 영향을 논의한다. Cu 제올라이트 Y의 수행성능은 소달라이트(sodalite) 케이지 내부에 위치한 Cu가 암모니아에 의한 NO<sub>x</sub>의 SCR에 접근할 수 없는 것으로 보이는 활성 금속 부위에 따라 변하는 것으로 나타났다. 상기 소달라이트 케이지는 6원 고리 개구를 가지며 상기 개구는 반응물 기체의 확산을 허용하지 않고 따라서 불용 체적으로 간주된다.
- [0006] ZSM-34를 다양한 주형 작용제(예를 들어 콜린, 테트라메틸암모늄, 헥사메틸렌다이아민) 및 OH<sup>-</sup> 공급원을 사용하여 합성할 수 있다. ZSM-34의 합성은 1978년에 미국 특허 제 4,086,186 호에서 모빌 오일 코퍼레이션(Mobil Oil Corporation)에 의해 보고되었고, 합성 및 구조에 대한 상세한 재고찰이 문헌[Zeolites, 1986, p 474-]에 이어졌다. 상기 후자의 문헌은 또한 결정/입자 형태가 다양한 합성 매개변수들에 민감하였음을 가리킨다. 석면을 묘사하는 것과 같은 바늘모양 형태는 건강상 안전의 이유로 바람직하지 못하며 따라서 다른 형태들이 바람직하다. ZSM-34는 전형적으로는 약 4 내지 15의 SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 범위(미국 특허 제 4,086,186 호는 상한으로서 50을 가리킨다)의 생성물 조성으로 결정화한다. 미국 특허 제 4,116,813 호는 탄화수소 전환에 있어서 ZSM-34의 용도를 보고한다. 구리 함유 ZSM-34(Cu/ZSM-34)는 개시하고 있지 않다.
- [0007] 에리로나이트 및 그의 관련 물질(예를 들어 LZ-220)의 합성은 문헌[R. Szostak, Handbook of Molecular Sieves]에 보고된 바와 같이 벤질트라이메틸암모늄, 벤질트라이에틸암모늄 및 테트라메틸암모늄을 포함한 다수의 주형들을 사용하여 가능하다.
- [0008] 오프레타이트 및 그의 관련 물질(TMA-O 및 LZ-217)의 합성은 문헌[R. Szostak, Handbook of Molecular Sieves]에 보고되어 있다.
- [0009] 미국 특허 제 4,116,813 호는 ZSM-34의 합성, 구조, 및 탄화수소 전환에 있어서 그의 용도를 또한 개시한다. 상기 특허는 1b족 내지 8족의 금속을 상기 구조 내에 도입시켜 촉매적으로 활성인 금속을 생성시킬 수 있음을 개시한다. 그러나, DeNO<sub>x</sub> 촉매는 개시하고 있지 않으며 Cu/ZSM-34의 예들도 제공되어 있지 않다.
- [0010] 더욱 또한, 린데(Linde) 타입 T가 또한 미국 특허 제 2,950,952 호 및 문헌[Zeolite Molecular Sieve, 1974, 173]에 보고된 에리로나이트 및 오프레타이트의 연정이다. 상기 물질은 나트륨과 칼륨의 존재 하에서 합성된다. Cu 함유 린데 타입 T는 개시되어 있지 않다.
- [0011] 암모니아에 의해 질소 산화물을 환원시켜 질소와 H<sub>2</sub>O를 형성시키는 것은 금속-촉진된 제올라이트에 의해 촉매화되어, 산소에 의한 암모니아의 산화 또는 N<sub>2</sub>O와 같은 바람직하지 못한 부산물의 형성에 우선하여 일어날 수 있으며, 따라서 상기 공정을 종종 질소 산화물의 "선택적" 촉매 환원("SCR")이라 칭할 수 있고 때때로 본 발명에서는 간단히 "SCR" 공정이라 칭한다.
- [0012] 상기 SCR 공정에 사용된 촉매들은 이상적으로는 열수 조건 하에서 광범위한 사용 온도 조건, 예를 들어 200 °C 내지 600 °C 또는 그 이상에 걸쳐 양호한 촉매 활성을 유지할 수 있어야 한다. 열수 조건은 종종 실제로, 예를 들어 입자의 제거에 사용되는 배기가스 처리 시스템의 요소인 매연 필터의 재생 중에 접하게 된다.
- [0013] 암모니아에 의한 질소 산화물의 선택적 촉매 환원에 대하여, 특히, 철-촉진된 및 구리-촉진된 제올라이트 촉매를 포함하여 금속-촉진된 제올라이트 촉매들이 공지되어 있다. 철-촉진된 제올라이트 베타(미국 특허 제 4,961,917 호)는 암모니아에 의한 질소 산화물의 선택적 환원에 유효한 상업 촉매였다. 불행하게도, 엄격한 열수 조건 하에서, 예를 들어 온도가 국소적으로 700 °C를 초과하는 매연 필터의 재생 중에 나타나는 열수 조건 하에서, 많은 금속-촉진된 제올라이트의 활성은 감퇴되기 시작하는 것으로 밝혀졌다. 이러한 감퇴는 종종 상기 제올라이트의 탈알루미늄화 및 상기 제올라이트 내 금속-함유 활성 중심의 결과적인 손실에 기인한다.
- [0014] WO 2008/106519는 CHA 결정 구조 및 15 초과인 실리카 대 알루미늄의 몰비 및 0.25를 초과하는 구리 대 알루미늄의 원자비를 갖는 제올라이트를 포함하는 촉매를 개시한다. 상기 촉매는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-형태 CHA와 구리 설페이트 또는

구리 아세테이트와의 구리 교환을 통해 제조된다. 구리 설페이트 이온-교환으로부터 생성되는 촉매는 200 °C에서 45 내지 59% 및 450 °C에서 약 82%의 NO<sub>x</sub> 전환을 나타낸다. 구리 아세테이트 교환은 200 및 450 °C에서 각각 70 및 88%의 노화 후 NO<sub>x</sub> 전환을 갖는 물질을 생성시킨다. 이들 물질은 FeBeta에 비해 저온 수행능 및 열수 안정성의 개선을 제공한다. 그러나, 차바자이트는 그의 합성에 필요한 트라이메틸아다만틸 암모늄 하이드록사이드의 비용으로 인해 여전히 값비싼 물질이다.

[0015] WO 2008/132452는 Fe/Beta, Cu/Beta 및 Cu/ZSM-5에 비해 NO<sub>x</sub> 전환이 개선된, 철 및/또는 구리가 부하될 수 있는 다수의 제올라이트 물질을 개시한다. 실시예 11은 상기와 같은 물질로서 Cu/ZSM-34를 나타낸다. 이 실시예는 구리 나이트레이트를 사용하여 수성 구리 교환 전에 암모늄 교환을 수행하였음을 진술한다. 상기 실시예는 3 중량% Cu(3.76 중량% CuO)를 표적화하기 위해 수 회 수성 이온-교환을 수행하였음을 진술한다. 상기 이온-교환 실험에 대한 상세한 내용은 개시되어 있지 않다. 또한, SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 알칼리 금속 함량과 같은 상기 제올라이트에 대한 조성 매개변수에 대한 상세한 내용도 제공되지 않는다. 제올라이트로부터 알칼리 금속 함량을 감소시키기 위해 암모늄 교환을 사용한다. 알칼리 금속 함량이 보고되지 않지만, 하나의 암모늄 교환 또는 수 회의 암모늄 교환이 약 1 중량% M<sub>2</sub>O(이때 M은 K 또는 Na이다)의 알칼리 금속 함량을 생성시키므로(실시예 2, 표 1 참조), 하소된 기준으로 약 1 중량% M<sub>2</sub>O가 보고되었음은 거의 확실하다. 도 15는 다른 물질, 예를 들어 CuSAPO-34와 비교된, 5% 증기 하에 750 °C에서 24 시간 동안 노화 후 Cu/ZSM-34의 SCR 수행능을 나타낸다. 상기 명세 중에서 Cu/ZSM-34에 대한 시험 조건의 분명한 언급은 찾을 수 없다. 따라서, WO 2008/132452는 30000 h<sup>-1</sup>의 부피 기준 기체 시공 속도에서 측정시, 200 °C에서 약 75% 이상 및 450 °C에서 약 90% 이상의 NO 전환을 나타내는 Cu/ZSM-34 생성물을 개시하고 있지 않다.

[0016] 브렌드(Briend) 등은 SAPO-34가 구조의 상실에서 반영되는 바와 같이 약 100 °C 이하의 온도에서 습한 환경에 안정할 수 없음을 보고하였다(문헌[J. Phys. Chem., 1995, Vol. 99, p 8270-8276]). 그러나, 100 °C 이상의 온도에서 안정성은 문제가 되지 않았다. 포슈스타(Poshusta) 등은 SAPO-34 멤브레인에 대해 저온에서 습도에 대한 동일한 불안정성을 관찰하였다(문헌[J. Membrane Science, 2001, Vol. 186, p 25-40]). WO 2008/132452가 Cu/SAPO-34에 대한 매우 양호한 NO<sub>x</sub> 전환율을 개시하였다 하더라도, 심지어 상기 물질이 고온 열수 노화에 안정하다 하더라도, 이러한 저온 불안정성은 자동차 용도에서 SAPO-34의 사용을 제한할 수 있다.

[0017] WO 2008/118434 및 미국 특허 제 2010/0092362 호는 10% 증기 하에 900 °C에서 1 내지 16 시간 동안 열수 노화 후에 표면적 및 미세기공 부피의 80% 이상을 유지할 수 있는 에리오나이트(ERI) 물질이 SCR에 적용하기에 적합할 것임을 나타낸다. 그러나, 합성, 조성, 표면적 또는 촉매 데이터는 개시되어 있지 않다. Cu/ZSM-34는 개시되어 있지 않았다.

[0018] WO 2010/043891은 암모니아에 의한 NO<sub>x</sub>의 선택적 촉매 환원에서 개선된 촉매로서, 에리오나이트(ERI)를 포함한 소 기공 제올라이트(8 개의 4면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는다)를 나타낸다. ZSM-34 및 린데 타입 T가 또한 개시되어 있다. 큰 결정 크기는 개선된 촉매 안정성을 생성시키며 촉매 데이터는 오직 Cu차바자이트에 대해서만 제공됨을 나타낸다. NO<sub>x</sub> 전환은 200 °C 및 400 °C에서 보고된다. 0.5 마이크로미터 초과 결정을 특허 청구한다. Cu/ZSM-34 데이터는 개시되어 있지 않다.

[0019] 미국 특허 제 4,220,632 호는 3 내지 10 옹스트롬의 기공 크기를 갖는 Na<sup>+</sup> 또는 H<sup>+</sup> 형태의 제올라이트를 사용하는 NH<sub>3</sub>-SCR 공정을 개시한다. 제올라이트 X, 모데나이트 및 천연 제올라이트가 실시예에 개시되어 있다. Cu/ZSM-34는 개시되어 있지 않다.

[0020] 미국 특허 제 20090199545, 20090199546 및 20090199549 호는 SCR 촉매 상에 전형적으로 형성된 다중염소화된 다이벤지오다이옥신(PCDD) 및 다중염소화된 다이벤조퓨란(PCDF)의 방출을 방지할 목적으로 분자체로서 에리오나이트(ERI), 오프레타이트(OFF) 및 ZSM-34를 개시한다. 이는 상기 SCR 촉매의 하류 쪽에 정제된 기체 스트림의 방향으로 이들 작은 기공 제올라이트의 분자체 성질을 이용함을 통해 성취된다. Cu, Co 또는 Fe를 이들 분자체에 가하여 기존 SCR 촉매를 도울 수 있음을 언급하지만; 상기 금속들의 함량도 개시되어 있지 않고 어떠한 합성, 조성, 표면적 또는 촉매 데이터도 개시되어 있지 않다.

[0021] WO 2009/135588은 분자체 효과에 기인하여 동일한 제올라이트 기재의 SCR 촉매의 탄화수소 탈황성화를 방지하기에 충분히 작은 기공을 갖는 제올라이트들(페리에라이트, 차바자이트 및 에리오나이트)을 개시한다. 이들 제올라이트가 0.1 내지 10 중량%의 양으로 Cu 또는 Fe를 함유할 수도 있음을 개시한다. 그러나, Cu-ERI의 합성, 조성, 표면적 또는 촉매 데이터는 개시되어 있지 않다.



- [0022] 미국 특허 제 5,041,272 호는 산소 및 수분을 함유하는 배기 가스를 Cu, Zn, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt 및 Mo의 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 금속이 함침된 수소화된 제올라이트 촉매와 접촉시킴으로써 상기 배기 가스로부터 질소 산화물을 제거하는 방법을 개시한다. 상기 제올라이트는 5 초과와 실리카 대 알루미늄 비를 가져야 하며 Y 타입의 제올라이트, L 타입의 제올라이트, 오프레타이트-에리오나이트 혼합된 결정 타입의 제올라이트, 페리에라이트 타입의 제올라이트, 모데나이트 타입의 제올라이트, 클리노프틸로탈 타입의 제올라이트 및 ZSM-5 타입의 제올라이트일 수 있다. 그러나, Cu-오프레타이트-에리오나이트의 합성, 조성, 표면적 또는 촉매 데이터는 개시되어 있지 않다.
- [0023] DE 10 2006 060 807은 금속 및 양성자가 부하된 제올라이트 물질의 제조 방법을 개시하며, 여기에서 상기 제올라이트 물질은 바람직하게는 AEL, BEA, CHA, EUO, FAU, FER, KFI, LTA, LTL, MAZ, MOR, MEL, MTW, LEV, OFF, TON 및 MFI이고, 상기 금속은 바람직하게는 Fe, Ag 또는 Co이다. 그러나, 실험 데이터는 단지 Fe-BEA에 대해서만 개시되어 있다.
- [0024] WO 2008/89957은  $V_2O_5$ ,  $WO_3$  및  $TiO_2$  중에서 선택된 2 개 이상의 산화물 및 금속 도핑된 제올라이트를 함유하는 촉매 시스템을 개시한다. MFI, BEA, MOR, ERI 및 REY가 제올라이트로서 개시되어 있고; Co, Cu 및 Fe가 금속으로서 개시되어 있다. 그러나, Fe-BEA를 사용하는 촉매 시스템에 대한 실험 데이터만이 개시되어 있다.
- [0025] WO 2008/128748은 상이한 촉매 층들을 함유하는 촉매를 개시하며, 여기에서 하나의 층은 금속, 바람직하게는 Fe, Cu, Co, Ag 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 금속에 의해 도핑된, 바람직하게는 AFI, AEL, BEA, CHA, EUO, FAU, FER, KFI, LTL, MAZ, MFI, MOR, ERI, OFF 및 TON으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 제올라이트를 함유한다. 그러나, 임의의 ERI 또는 OFF 제올라이트에 대한 합성, 조성, 표면적 또는 촉매 데이터는 개시되어 있지 않다.
- [0026] 요컨대, FeBeta는 암모니아에 의한  $NO_x$ 의 선택적 촉매 환원에 유효한 촉매였으나, 이는 저온 요건을 충족시키지 못하거나 강화된 환경 규제를 충족시키기 위해 필요한 열수 안정성을 제공하지 못한다. WO 2008/106519, WO 2008/132452 및 WO 2008/118434는 모두 FeBeta에 비해 저온 수행성능 및 열수 안정성을 개선시키는 SCR 촉매로서 CuSSZ-13을 개시한다. SSZ-13은 상당 비용이 Cu 개질 전에 모 제올라이트의 합성에 필요한 값비싼 주형, 트라이메틸아다만틸 암모늄 하이드록사이드에 의해 소비되는 차바자이트 기술이다. Cu/SAPO-34는 저렴한 비용으로 고온 열수 안정성 및 양호한 SCR 수행성능을 나타내지만, 저온에서 습한 조건에서의 불안정성에 대한 우려는 상기 기술의 상업화에 장애가 될 수도 있다.

### 발명의 내용

- [0027] 따라서, SCR 용도를 위한 비용-효과적인 열수 안정성 촉매를 제공하는 것이 진행중인 임무이다. 현재 발달 상태의 SCR 촉매와 유사한 SCR 수행성능 및 안정성을 나타내는 보다 저렴한 촉매가 요구된다. 또한, 상기 촉매는 광범위한 온도 범위에 걸쳐 높은 활성을 나타내어야 한다. 750 °C 초과와 온도에 대한 열수 안정성이 요구된다. 열수 안정성에 대한 특정한 요건은 배기물 처리에 사용되는 촉매 시스템의 형태에 따라 변한다.
- [0028] 놀랍게도, 알칼리 금속 함량이 높은 Cu/ZSM-34 촉매는 Cu 함량이 조심스럽게 조절될 경우 심한 열수 노화 후에조차도 높은 수행성능을 나타낼 수 있는 것으로 밝혀졌다.
- [0029] Cu/ZSM-34, Cu/OFF 또는 Cu/ERI는 보다 저렴한 주형의 사용으로 인해 CuSSZ-13에 대해 현저한 비용 절감을 제공한다. 또한, 이러한 알루미늄실리케이트 기재 조성물에 대한 안정성 문제는 존재하지 않는다.
- [0030] 따라서, 본 발명은 약 4 내지 약 50 범위의 실리카 대 알루미늄 몰비 및 하소된 제올라이트 물질의 전체 중량을 기준으로 약 1 내지 약 10 중량% 범위의, CuO로서 보고된 구리 함량을 갖고, 약 0.7 내지 약 1.5 중량% 범위의, 산화 금속으로서 보고된 알칼리 금속 함량을 갖는 구리 함유 ZSM-34, 오프레타이트(OFF) 및/또는 에리오나이트(ERI) 제올라이트 물질이 되, 750 °C 노화된 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질이  $30000\text{ h}^{-1}$ 의 부피 기준 기체 시공 속도에서 500 ppm의  $NO$ , 500 ppm의  $NH_3$ , 10%의  $O_2$ , 5%의  $H_2O$  및 나머지  $N_2$ 의 기체 혼합물 중에서 최대의  $NH_3$ -슬립 조건 하에 정상 상태 조건 하에서 측정시 200 °C에서 약 75% 이상 및 450 °C에서 약 90% 이상의  $NO$  전환을 나타내는, 구리 함유 ZSM-34, 오프레타이트(OFF) 및/또는 에리오나이트(ERI) 제올라이트 물질에 관한 것이다. 모든 화학 분석의 값은 하소된 기준으로 보고된다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 본 발명에 대해서, 에리오나이트 및 오프레타이트의 모든 연정은 ZSM-34인 것으로 간주한다. 바람직하게는 구리 함유 ZSM-34 제올라이트 물질은 알루미늄실리케이트 조성물이다. 또한, 본 발명에서 린데 타입 T는 ZSM-34와 유사한 오프레타이트 및 에리오나이트의 연정 구조로서 간주한다.
- [0032] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에 사용된 바와 같이, 단수 형태는 문맥상 달리 명백히 나타내지 않는 한 복수의 지시대상을 포함한다. 따라서, 예를 들어 "촉매"에 대한 언급은 2 개 이상 촉매의 혼합물 등을 포함한다.
- [0033]  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ :
- [0034] 바람직하게는 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질은 약 4 내지 약 15의 실리카 대 알루미늄 몰비를 갖는다. 보다 바람직한 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34는 약 8 내지 약 15 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 10 내지 약 15 범위의 실리카 대 알루미늄 몰비를 갖는다.
- [0035] 알칼리 금속 함량:
- [0036] 바람직하게는 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질은 약 0.8 내지 약 1.5 중량% 범위의, 산화 금속으로서 보고된 알칼리 금속 함량을 갖는다. 보다 바람직한 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질은 약 0.9 내지 약 1.5 중량% 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 1 내지 약 1.5 중량% 범위의, 산화 금속으로서 보고된 알칼리 금속 함량을 갖는다. 모든 값들은 하소된 기준(즉 물, 유기 물질 및 암모늄이 없음)으로 보고된다. 산화 금속 기준으로 화학 분석을 보고하는 규약은 상기 제올라이트 내 알칼리 금속에 대한 화학종 분화(speciation)는 반영하지 않음을 알아야 한다.
- [0037] 구리 중량%:
- [0038] 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질이 신선하거나(fresh) 10% 증기 하에 750 °C에서 24 시간 동안 노화된 경우, CuO로서 보고된 구리 함량은 바람직하게는 약 1 내지 약 7.5 중량%의 범위이다. 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질의 보다 바람직한 구리 함량은 약 2 내지 약 5 중량%의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 2.5 내지 약 4.5 중량%의 범위이다.
- [0039] 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질이 10% 증기 하에 800 °C에서 12 시간 동안 노화된 경우, CuO로서 보고된 구리 함량은 바람직하게는 약 1 내지 약 4.5 중량%의 범위이다. 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질의 보다 바람직한 구리 함량은 약 1 내지 약 4.2 중량%의 범위이다. 훨씬 더 바람직한 상기 구리 함량은 약 2 내지 약 4.2 중량%의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 2.5 내지 약 3.75 중량%의 범위이다.
- [0040] 모든 중량% 값은 하소된 기준(즉 물, 유기물질 및 암모늄이 없음)으로 보고된다. 산화 금속 기준으로 화학 분석을 보고하는 규약은 상기 제올라이트 내 구리에 대한 화학종 분화는 반영하지 않음을 알아야 한다.
- [0041] Cu/Al:
- [0042] 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질이 약 10 내지 약 15의 실리카 대 알루미늄의 몰비를 갖고 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질이 신선하거나 10% 증기 하에 750 °C에서 24 시간 동안 노화된 경우, 상기 구리 대 알루미늄의 원자비는 바람직하게는 약 0.04 내지 약 0.5의 범위이다. 구리 대 알루미늄의 보다 바람직한 원자비는 약 0.04 내지 약 0.36의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.09 내지 약 0.34의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.11 내지 약 0.3이다.
- [0043] 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질이 약 10 내지 약 15의 실리카 대 알루미늄의 몰비를 갖고 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질이 10% 증기 하에 800 °C에서 12 시간 동안 노화된 경우, 상기 구리 대 알루미늄의 원자비는 바람직하게는 약 0.04 내지 약 0.3의 범위이다. 구리 대 알루미늄의 보다 바람직한 원자비는 약 0.04 내지 약 0.28의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.09 내지 약 0.28의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.11 내지 약 0.25이다.
- [0044] 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질이 약 4 내지 약 10의 실리카 대 알루미늄의 몰비를 갖고 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질이 신선하거나 10% 증기 하에 750 °C에서 24 시간 동안 노화된 경우, 상기 구리 대 알루미늄의 원자비는 바람직하게는 약 0.02 내지 약 0.5의 범위이다. 구리 대 알루미늄의 보다 바람직한 원자비는 약 0.02 내지 약 0.36의 범위이다. 구리 대 알루미늄의 훨씬 더 바람직한 원자비는 약 0.04 내지 약 0.24의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.05 내지 약 0.21의 범위이다.



- [0045] 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질이 약 4 내지 약 10의 실리카 대 알루미늄의 몰비를 갖고 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질이 10% 증기 하에 800 °C에서 12 시간 동안 노화된 경우, 상기 구리 대 알루미늄의 원자비는 바람직하게는 약 0.02 내지 약 0.21의 범위이다. 구리 대 알루미늄의 보다 바람직한 원자비는 약 0.02 내지 약 0.2의 범위이다. 구리 대 알루미늄의 훨씬 더 바람직한 원자비는 약 0.04 내지 약 0.2의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.05 내지 약 0.17의 범위이다.
- [0046]  $(2\text{Cu}+\text{M})/\text{Al}$ :
- [0047] 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질이 약 10 내지 약 15의 실리카 대 알루미늄의 몰비를 갖고 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질이 신선하거나 10% 증기 하에 750 °C에서 24 시간 동안 노화된 경우, 2 배의 Cu 및 알칼리 금속의 합 대 알루미늄의 원자비  $(2\text{Cu}+\text{M})/\text{Al}$ 는 바람직하게는 약 0.14 내지 약 1의 범위이다. 상기 2 배의 Cu 및 알칼리 금속의 합 대 알루미늄의 보다 바람직한 원자비는 약 0.14 내지 약 0.92의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.25 내지 약 0.93의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.3 내지 약 0.86이다.
- [0048] 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질이 약 10 내지 약 15의 실리카 대 알루미늄의 몰비를 갖고 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질이 10% 증기 하에 800 °C에서 12 시간 동안 노화된 경우, 2 배의 Cu 및 알칼리 금속의 합 대 알루미늄의 원자비  $(2\text{Cu}+\text{M})/\text{Al}$ 는 바람직하게는 약 0.14 내지 약 0.86의 범위이다. 상기 2 배의 Cu 및 알칼리 금속의 합 대 알루미늄의 보다 바람직한 원자비는 약 0.14 내지 약 0.82의 범위이다. 상기 2 배의 Cu 및 알칼리 금속의 합 대 알루미늄의 훨씬 더 바람직한 원자비  $(2\text{Cu}+\text{M})/\text{Al}$ 는 약 0.25 내지 약 0.82의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.3 내지 약 0.76이다.
- [0049] 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질이 약 4 내지 약 10의 실리카 대 알루미늄의 몰비를 갖고 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질이 신선하거나 10% 증기 하에 750 °C에서 24 시간 동안 노화된 경우, 2 배의 Cu 및 알칼리 금속의 합 대 알루미늄의 원자비  $(2\text{Cu}+\text{M})/\text{Al}$ 는 바람직하게는 약 0.07 내지 약 1의 범위이다. 상기 2 배의 Cu 및 알칼리 금속의 합 대 알루미늄의 보다 바람직한 원자비는 약 0.09 내지 약 0.92의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.12 내지 약 0.65의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.15 내지 약 0.6이다.
- [0050] 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질이 약 4 내지 약 10의 실리카 대 알루미늄의 몰비를 갖고 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질이 10% 증기 하에 800 °C에서 12 시간 동안 노화된 경우, 2 배의 Cu 및 알칼리 금속의 합 대 알루미늄의 원자비  $(2\text{Cu}+\text{M})/\text{Al}$ 는 바람직하게는 약 0.07 내지 약 0.6의 범위이다. 상기 2 배의 Cu 및 알칼리 금속의 합 대 알루미늄의 보다 바람직한 원자비는 약 0.07 내지 약 0.57의 범위이다. 상기 2 배의 Cu 및 알칼리 금속의 합 대 알루미늄의 훨씬 더 바람직한 원자비  $(2\text{Cu}+\text{M})/\text{Al}$ 는 약 0.12 내지 약 0.57의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.15 내지 약 0.53의 범위이다.
- [0051] 상기 골격-외 위치를 차지하는 전이 금속 및 알칼리 금속 양이온들의 원자비를  $\text{Al}^{3+}$  몰수에 대한 1가 전하의 몰 기준으로 나타낸다(즉  $\text{Cu}^{2+}$  1 몰은 1가 전하 2 몰이다). 즉 상기 비는 Al의 모든 몰이, 1가 전하의 몰이 제올라이트 내의 골격-외 위치 중에 있도록 하는 것으로 가정할 때 상기 차지된 교환 능력의 분획을 반영한다.
- [0052]  $\text{Cu}/\text{H}$ :
- [0053] 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질이 약 10 내지 약 15의 실리카 대 알루미늄의 몰비를 갖고 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질이 신선하거나 10% 증기 하에 750 °C에서 24 시간 동안 노화된 경우, 구리 대 양성자의 원자비는 바람직하게는 약 0.05 내지 약 600의 범위이다. 상기 구리 대 양성자의 보다 바람직한 원자비는 약 0.05 내지 약 10의 범위이다. 상기 구리 대 양성자의 훨씬 더 바람직한 원자비는 약 0.12 내지 약 5의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.16 내지 약 2.2의 범위이다.
- [0054] 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질이 약 10 내지 약 15의 실리카 대 알루미늄의 몰비를 갖고 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질이 10% 증기 하에 800 °C에서 12 시간 동안 노화된 경우, 상기 구리 대 양성자의 원자비는 바람직하게는 약 0.05 내지 약 300의 범위이다. 상기 구리 대 양성자의 보다 바람직한 원자비는 약 0.05 내지 약 5의 범위이다. 상기 구리 대 양성자의

훨씬 더 바람직한 원자비는 약 0.12 내지 약 2의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.16 내지 약 1의 범위이다.

- [0055] 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질이 약 4 내지 약 10의 실리카 대 알루미늄의 몰비를 갖고 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질이 신선하거나 10% 증기 하에 750 °C에서 24 시간 동안 노화된 경우, 구리 대 양성자의 원자비는 바람직하게는 약 0.02 내지 약 100의 범위이다. 상기 구리 대 양성자의 보다 바람직한 원자비는 약 0.02 내지 약 10의 범위이다. 상기 구리 대 양성자의 훨씬 더 바람직한 원자비는 약 0.05 내지 약 1의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.06 내지 약 0.53의 범위이다.
- [0056] 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질이 약 4 내지 약 10의 실리카 대 알루미늄의 몰비를 갖고 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질이 10% 증기 하에 800 °C에서 12 시간 동안 노화된 경우, 상기 구리 대 양성자의 원자비는 바람직하게는 약 0.02 내지 약 100의 범위이다. 상기 구리 대 양성자의 보다 바람직한 원자비는 약 0.02 내지 약 2의 범위이다. 상기 구리 대 양성자의 훨씬 더 바람직한 원자비는 약 0.05 내지 약 0.5의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.06 내지 약 0.37의 범위이다.
- [0057] 표면적:
- [0058] DIN ISO 9277에 따라 측정시, 바람직하게는 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질의 랭뮤어 (Langmuir) 표면적은 약 400 내지 약 900 m<sup>2</sup>/g의 범위이다.
- [0059] 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질이 신선한 경우, 상기 랭뮤어 표면적은 약 500 내지 약 800 m<sup>2</sup>/g의 범위가 보다 바람직하고, 약 600 내지 약 700 m<sup>2</sup>/g의 범위가 훨씬 더 바람직하며, 약 650 내지 약 700 m<sup>2</sup>/g의 범위가 훨씬 더 바람직하다.
- [0060] 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질이 10% 증기 하에 750 °C에서 24 시간 동안 노화된 경우, 상기 랭뮤어 표면적은 약 450 내지 약 800 m<sup>2</sup>/g의 범위가 보다 바람직하고, 약 500 내지 약 700 m<sup>2</sup>/g의 범위가 훨씬 더 바람직하며, 약 550 내지 약 650 m<sup>2</sup>/g이 훨씬 더 바람직하다.
- [0061] 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질이 10% 증기 하에 800 °C에서 12 시간 동안 노화된 경우, 상기 랭뮤어 표면적은 약 450 내지 약 800 m<sup>2</sup>/g의 범위가 보다 바람직하고, 약 450 내지 약 700 m<sup>2</sup>/g의 범위가 훨씬 더 바람직하며, 약 475 내지 약 650 m<sup>2</sup>/g이 훨씬 더 바람직하다.
- [0062] 750 °C에서 노화 후 표면적의 유지:
- [0063] 바람직하게는 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질의 표면적은 약 1 내지 약 48 시간 범위의 시간 동안, 바람직하게는 약 6 내지 약 48 시간 범위의 시간 동안, 훨씬 더 바람직하게는 약 6 내지 약 24 시간 범위의 시간 동안 10 부피 이하의 수증기의 존재 하에서 750 °C의 온도에 노출 후 그 의 신선한 표면적의 약 60% 이상을 유지하고, 훨씬 더 바람직하게는 약 70% 이상을 유지하고, 훨씬 더 바람직하게는 약 75% 이상, 훨씬 더 약 80% 이상을 유지한다.
- [0064] 800 °C에서 노화 후 표면적의 유지:
- [0065] 바람직하게는 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질의 표면적은 약 1 내지 약 48 시간 범위의 시간 동안, 바람직하게는 약 6 내지 약 48 시간 범위의 시간 동안, 훨씬 더 바람직하게는 약 6 내지 약 24 시간 범위의 시간 동안 10 부피 이하의 수증기의 존재 하에서 800 °C의 온도에 노출 후 그 의 신선한 표면적의 약 60% 이상을 유지하고, 바람직하게는 약 65% 이상을 유지하고, 훨씬 더 바람직하게는 약 70% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 약 75% 이상을 유지한다.
- [0066] 유리된 구리:
- [0067] 상기 제올라이트 구조 중의 교환된 부위와 회합된 구리의 수준을 증가시키기 위해 교환되는 구리 이외에, 염 형태의 교환되지 않은 구리, 소위 유리된 구리가 상기 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질 중에 존재할 수도 있다.
- [0068] 추가적인 금속:
- [0069] 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질은 하나 이상의 전이 금속을 함유할 수도 있다. 바람직하게는 상기 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질은 NO를

NO<sub>2</sub>로 산화시킬 수 있고/있거나 NH<sub>3</sub>를 저장할 수 있는 전이 금속을 함유할 수 있다. 상기 전이 금속은 바람직하게는 Fe, Co, Ni, Zn, Y, Ce, Zr 및 V로 이루어진 그룹 중에서 선택된다. 일반적으로, Fe, Co, Ni, Zn, Y, Ce, Zr 및 V에 적합한 모든 공급원들이 사용될 수 있다. 예로서, 나이트레이트, 옥살레이트, 설페이트, 아세테이트, 카보네이트, 하이드록사이드, 아세틸아세토네이트, 옥사이드, 하이드레이트, 및/또는 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드와 같은 염을 들 수 있다.

[0070] 또한, 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질은 하나 이상의 란타나이드를 함유할 수도 있다. 바람직한 란타나이드 공급원은 특히 란타넘 나이트레이트이다.

[0071] 또한, 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질은 하나 이상의 귀금속 (예를 들어 Pd, Pt)을 함유할 수도 있다.

[0072] TOC:

[0073] 바람직하게는 상기 하소된 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질은 상기 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질의 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 이하의 TOC 함량을 갖는다.

[0074] 열 안정성:

[0075] 바람직하게는, 상기 하소된 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질은 차동 열 분석 또는 차동 주사 열량측정을 통해 측정된, 약 900 내지 약 1400 °C의 범위, 바람직하게는 약 1100 °C 내지 약 1400 °C 범위, 보다 바람직하게는 약 1150 내지 약 1400 °C 범위의 열 안정성을 갖는다. 예를 들어, 상기 열 안정성의 측정이 PCT/EP2009/056036, 38 페이지에 개시되어 있다.

[0076] ZSM-34, OFF 및/또는 ERI:

[0077] 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질을 제올라이트 물질로서 사용한다.

[0078] SCR 활성:

[0079] 하기에 개시되는 모든 NO 전환을 500 ppm의 NO, 500 ppm의 NH<sub>3</sub>, 10% O<sub>2</sub>, 5% H<sub>2</sub>O, 나머지 N<sub>2</sub>의 기체 혼합물 중에서 최대의 NH<sub>3</sub>-슬립 조건 하에 정상 상태 조건 하에서 측정한다.

[0080] 신선함:

[0081] 바람직하게는 상기 신선한 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질은 30000 h<sup>-1</sup>의 부피 기준 기체 시공 속도에서 측정시, 200 °C에서 약 70% 이상, 보다 바람직하게는 약 75% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 약 80% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 약 85% 이상의 NO 전환을 나타낸다.

[0082] 바람직하게는 상기 신선한 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질은 30000 h<sup>-1</sup>의 기체 시공 속도의 공간 속도에서 측정시, 450 °C에서 약 80% 이상, 보다 바람직하게는 약 85% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 약 90% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 약 95% 이상의 NO<sub>x</sub> 전환을 나타낸다.

[0083] 바람직하게는 상기 신선한 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질은 80000 h<sup>-1</sup>의 부피 기준 기체 시공 속도에서 측정시, 200 °C에서 약 60% 이상, 보다 바람직하게는 약 70% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 약 80% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 약 85% 이상의 NO 전환을 나타낸다.

[0084] 바람직하게는 상기 신선한 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질은 80000 h<sup>-1</sup>의 기체 시공 속도의 공간 속도에서 측정시, 450 °C에서 약 75% 이상, 보다 바람직하게는 약 80% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 약 85% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 약 90% 이상의 NO<sub>x</sub> 전환을 나타낸다.

[0085] 노화됨: 750 °C

[0086] 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34를 750 °C에서 24 시간 동안 12,500 h<sup>-1</sup>의 공간 속도에서 10% H<sub>2</sub>O, 10% O<sub>2</sub>, 나머지 N<sub>2</sub>를 함유하는 기류 중에서 튜브 노에서 열수에 의해 노화시켰다. 바람직하게는 200 °C에서 750 °C 노화된 NO 전환은 30000 h<sup>-1</sup>의 기체 시공 속도의 공간 속도에서 측정시, 약 80% 이상,

보다 바람직하게는 약 85% 이상이다.

- [0087] 바람직하게는 상기 750 °C 노화된 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질은 30000 h<sup>-1</sup>의 기체 시공 속도의 공간 속도에서 측정시, 450 °C에서 약 95% 이상의 NO 전환을 나타낸다.
- [0088] 바람직하게는 상기 750 °C 노화된 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질은 80000 h<sup>-1</sup>의 기체 시공 속도의 공간 속도에서 측정시, 200 °C에서 약 55% 이상, 보다 바람직하게는 약 60% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 약 65% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 약 70% 이상의 NO 전환을 나타낸다.
- [0089] 바람직하게는 상기 750 °C 노화된 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질은 80000 h<sup>-1</sup>의 기체 시공 속도의 공간 속도에서 측정시, 450 °C에서 약 70% 이상, 보다 바람직하게는 약 75% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 약 80% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 약 85% 이상의 NO 전환을 나타낸다.
- [0090] 노화됨: 800 °C
- [0091] 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34를 800 °C에서 24 시간 동안 12,500 h<sup>-1</sup>의 공간 속도에서 10% H<sub>2</sub>O, 10% O<sub>2</sub>, 나머지 N<sub>2</sub>를 함유하는 기류 중에서 튜브 노에서 열수에 의해 노화시켰다.
- [0092] 바람직하게는 상기 800 °C 노화된 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질은 30000 h<sup>-1</sup>의 기체 시공 속도의 공간 속도에서 측정시, 200 °C에서 약 60% 이상, 보다 바람직하게는 약 65% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 약 70% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 약 75% 이상의 NO 전환을 나타낸다.
- [0093] 바람직하게는 상기 800 °C 노화된 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질은 30000 h<sup>-1</sup>의 기체 시공 속도의 공간 속도에서 측정시, 450 °C에서 약 65% 이상, 보다 바람직하게는 약 75% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 약 85% 이상의 NO 전환을 나타낸다.
- [0094] 바람직하게는 상기 800 °C 노화된 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질은 80000 h<sup>-1</sup>의 기체 시공 속도의 공간 속도에서 측정시, 200 °C에서 약 45% 이상, 보다 바람직하게는 약 50% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 약 55% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 약 60% 이상의 NO 전환을 나타낸다.
- [0095] 바람직하게는 상기 800 °C 노화된 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질은 80000 h<sup>-1</sup>의 기체 시공 속도의 공간 속도에서 측정시, 450 °C에서 약 65% 이상, 보다 바람직하게는 약 70% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 약 75% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 약 80% 이상의 NO 전환을 나타낸다.
- [0096] 80000 h<sup>-1</sup>의 더 높은 공간 속도는 상이한 제올라이트 물질들의 수행성능을 보다 유효하게 차별화하므로, 이 공간 속도가 바람직하다.
- [0097] 상기 SCR 활성 측정은 문헌, 예를 들어 WO 2008/106519 및 WO 2008/118434에 설명되었다.
- [0098] 또한, 본 발명은 약 4 내지 약 50 범위의 실리카 대 알루미늄 몰비, 및 하소된 제올라이트 물질의 전체 중량을 기준으로 약 1 내지 약 10 중량% 범위의, CuO로서 보고된 구리 함량을 갖고 약 0.7 내지 약 1.5 중량% 범위의, 산화 금속으로서 보고된 알칼리 금속 함량을 갖는 구리 함유 ZSM-34, 오프레타이트(OFF) 및/또는 에리오나이트(ERI) 제올라이트 물질이되, 750 °C 노화된 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI 제올라이트 물질이 30000 h<sup>-1</sup>의 부피 기준 기체 시공 속도에서 500 ppm의 NO, 500 ppm의 NH<sub>3</sub>, 10%의 O<sub>2</sub>, 5%의 H<sub>2</sub>O 및 나머지 N<sub>2</sub>의 기체 혼합물 중에서 최대의 NH<sub>3</sub>-슬립 조건 하에 정상 상태 조건 하에서 측정시 200 °C에서 약 75% 이상 및 450 °C에서 약 90% 이상의 NO 전환을 나타낸다. 모든 값들은 하소된 기준으로 보고된다.
- [0099] 암모늄 교환:
- [0100] 농도:
- [0101] 상기 암모늄 교환에 사용되는 액체 암모늄 용액의 암모늄 농도는 바람직하게는 약 0.001 내지 약 1 몰농도의 범위, 보다 바람직하게는 약 0.01 내지 약 0.5 몰농도의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.05 내지 약 0.3 몰농도의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.05 내지 약 0.2 몰농도의 범위이다.

- [0102] 액체:고체-비:
- [0103] 본 발명에서 상기 암모늄 교환 단계에 사용되는 출발 제올라이트의 건조 중량에 대한 상기 암모늄 용액의 제조에 사용되는 물 및 암모늄염의 중량으로서 정의되는 액체 대 고체 비는 바람직하게는 약 0.1 내지 약 800의 범위, 보다 바람직하게는 약 2 내지 약 80의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 2 내지 약 20의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 4 내지 약 8의 범위이다.
- [0104] 반응 온도:
- [0105] 상기 암모늄 교환 단계의 반응 온도는 바람직하게는 약 15 내지 약 100 °C의 범위, 보다 바람직하게는 약 20 내지 약 80 °C의 범위이다.
- [0106] 반응물들의 첨가 순서:
- [0107] 반응물 제올라이트, 암모늄 공급원 및 물을 임의의 순서로 첨가할 수 있다. 상기 제올라이트를 미리 제조된 암모늄염 또는 착체의 용액(실온이거나 또는 상기 암모늄 교환 온도로 이미 예열될 수 있다)에 첨가할 수 있다. 한편으로, 상기 제올라이트를 탈이온수에 예비 슬러리화한 다음 실온 또는 상기 암모늄 교환 온도로 이미 예열시킨 암모늄염 또는 착체를 첨가할 수 있다.
- [0108] 반응 시간:
- [0109] 상기 암모늄 교환 단계의 반응 시간은 바람직하게는 약 1 초 내지 약 48 시간의 범위, 보다 바람직하게는 약 30 초 내지 약 24 시간의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 1 분 내지 약 10 시간의 범위이다.
- [0110] 반응 조건:
- [0111] 상기 수용액을 바람직하게는 적합하게 교반한다. 상기 교반 또는 회전에 관한 한 전형적인 값은 10 내지 500 rpm(분당 회전수)의 범위이다. 일반적으로, 상기 교반 속도는 반응기 크기가 증가함에 따라 감소한다.
- [0112] pH: 산성 첨가제의 사용:
- [0113] 바람직하게는, 상기 암모늄 교환 단계의 pH는 약 1 내지 약 6의 범위, 보다 바람직하게는 약 2 내지 약 6의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 3 내지 약 5.5의 범위이다.
- [0114] 상기 사용되는 출발 물질에 따라, pH가 상술한 값을 갖도록 상기 수용액의 pH를 조절하는 것이 필요할 수도 있다. 바람직하게는, 상기 pH를 수용액으로 첨가될 수도 있는 아세트산 또는 암모니아를 사용하여 상술한 값으로 조절한다.
- [0115] 암모늄 교환의 반복:
- [0116] 상기 암모늄 교환 단계를 0 내지 10 회, 바람직하게는 0 내지 2 회 반복할 수 있다.
- [0117] 구리 교환:
- [0118] 구리 공급원:
- [0119] 일반적으로, Cu에 대한 모든 적합한 공급원을 사용할 수 있다. 예로서, 구리(II) 옥사이드, 구리 아세테이트, 구리 나이트레이트, 구리 클로라이드, 구리 플루오라이드, 구리 셀페이트, 구리 카보네이트, 구리 이온의 암모니아 용액, 및 구리 옥살레이트를 들 수 있다. 바람직하게는, 하나 이상의 Cu 염 또는 옥사이드의 수용액이 사용된다. 구리 아세테이트 및/또는 구리 이온, 예를 들어 구리 테트라아민의 암모니아 용액이 바람직하다. Cu에 대한 2 개 이상의 적합한 공급원들의 혼합물의 사용을 들 수 있다.
- [0120] 구리 이온의 암모니아 용액:
- [0121] 파니아스(Panias) 등(문헌[Oryktos Ploutos(2000), 116, 47-56])은 수성 암모니아 용액 중의 2가 구리 이온의 화학종 분화를 보고한다. 2가 구리의 아미노 착체  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ 는 실제로, 구리가 온화한 산성 내지 강한 알칼리성 암모니아 용액에서 만나게 되는 우세한 형태이다. 상기 이온  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 는  $\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$  시스템의 가장 중요한 이온이다. 상기 이온은 pH 5를 갖는 순한 산성 용액에서부터 pH 14를 갖는 강한 알칼리성 용액까지 다양한 광범위한 안정성을 나타낸다. 상기 2가 구리의 하이드록실 착체는 오직 12 초과의 pH를 갖는 매우 강한 알칼리성 용액 및 0.1 M 미만의 총 암모니아 농도를 갖는 묽은 암모니아 용액에서만 상기  $\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$  시스템으로



만난다. 암모니아 용액 중에서 구리는 오직 매우 산성인 수용액에서만 유리된  $\text{Cu}^{2+}$  이온의 형태로 만나게 된다.

[0122] ZSM-34, OFF 또는 ERI의 합성:

[0123] ZSM-34 구조의 합성을 당해 분야에 공지된 다양한 기법들에 따라 수행할 수 있다(예를 들어 미국 특허 제 4,086,186 호 및 문헌[Zeolites, 1986, p 474]; [R. Szostak, Handbook of Molecular Sieves]).

[0124] 농도:

[0125] 상기 구리 이온-교환에 사용되는 액체 구리 용액의 구리 농도는 바람직하게는 약 0.001 내지 약 1 몰농도의 범위, 보다 바람직하게는 약 0.01 내지 약 0.5 몰농도의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.05 내지 약 0.3 몰농도의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.05 내지 약 0.2 몰농도의 범위이다.

[0126] 액체:고체-비:

[0127] 본 발명에서 상기 구리 교환 단계에 사용되는 출발 제올라이트의 건조 중량에 대한 상기 Cu 용액의 제조에 사용되는 물 및 구리염의 중량으로서 정의되는 액체 대 고체 비는 바람직하게는 약 0.1 내지 약 800의 범위, 보다 바람직하게는 약 2 내지 약 80의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 2 내지 약 20의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 2 내지 약 10의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 4 내지 약 8의 범위이다.

[0128] 반응 온도:

[0129] 상기 구리 교환 단계의 반응 온도는 바람직하게는 약 15 내지 약 100 °C의 범위, 보다 바람직하게는 약 20 내지 약 60 °C의 범위이다. 구리 이온의 암모니아 용액이 구리 공급원으로서 사용되는 경우에, 상기 반응 온도는 바람직하게는 약 20 내지 약 35 °C의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 20 내지 약 25 °C의 범위이다.

[0130] 반응물들의 첨가 순서:

[0131] 반응물 제올라이트, 구리 공급원 및 물을 임의의 순서로 첨가할 수 있다. 상기 제올라이트를 미리 제조된 구리염 또는 착체의 용액(실온이거나 또는 상기 이온 교환 온도로 이미 예열될 수 있다)에 첨가할 수 있다. 한편으로, 상기 제올라이트를 탈이온수에 예비 슬러리화한 다음 실온 또는 상기 이온 교환 온도로 이미 예열시킨 구리염 또는 착체를 첨가할 수 있다. 또한, 제올라이트 분말 또는 필터케이크를 펌핑에 의해 반응 용기로 운송할 수 있게 하는 양의 물에 예비슬러리화하고 구리 아세테이트의 용액에 가할 수 있다. 다시 이를 예열과 함께 또는 예열 없이 수행할 수 있다.

[0132] 반응 시간:

[0133] 상기 이온 교환 단계의 반응 시간은 바람직하게는 약 1 초 내지 약 48 시간의 범위, 보다 바람직하게는 약 30 초 내지 약 8 시간의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 1 분 내지 약 5 시간의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 10 분 내지 약 1 시간의 범위이다.

[0134] 반응 조건:

[0135] 상기 수용액을 바람직하게는 적합하게 교반한다. 상기 교반 또는 회전에 관한 한 전형적인 값은 10 내지 500 rpm(분당 회전수)의 범위이다. 일반적으로, 상기 교반 속도는 반응기 크기가 증가함에 따라 감소한다.

[0136] pH: 산성 첨가제의 사용:

[0137] 바람직하게는, 상기 이온-교환 단계의 pH는 약 1 내지 약 6의 범위, 보다 바람직하게는 약 2 내지 약 6의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 3 내지 약 5.5의 범위이다. 구리 이온의 암모늄 용액이 구리 공급원으로서 사용되는 경우에, 상기 이온-교환 단계의 pH는 약 5 내지 약 14의 범위, 보다 바람직하게는 약 6 내지 약 12의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 8 내지 약 11의 범위이다.

[0138] 상기 사용되는 출발 물질에 따라, pH가 상술한 값을 갖도록 상기 수용액의 pH를 조절하는 것이 필요할 수도 있다. 바람직하게는, 상기 pH를 수용액으로 첨가될 수도 있는 아세트산 또는 암모니아를 사용하여 상술한 값으로 조절한다.

[0139] 구리 교환 단계에서 Cu:Al:

[0140] 구리 아세테이트를 사용하는 경우, 상기 구리-교환 단계에 대한 상기 구리 용액 중 Cu 대 Al의 비는 바람직하게는 약 0.25 내지 약 2의 범위, 보다 바람직하게는 약 0.5 내지 2의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.5 내지

1.5의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.5 내지 약 1.2의 범위이다. 구리 이온의 암모니아 용액을 사용하는 경우, 상기 Cu 대 Al의 비는 바람직하게는 약 0.001 내지 약 1의 범위, 보다 바람직하게는 약 0.25 내지 약 0.8의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.25 내지 약 0.6의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.25 내지 약 0.5의 범위이다.

[0141] 이온-교환의 반복:

[0142] 상기 구리-교환 단계를 0 내지 10 회, 바람직하게는 0 내지 2 회 반복할 수 있다.

[0143] 후처리:

[0144] 상기 구리 교환 단계 후에, 본 발명의 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질을 함유하는 교환 슬러리를 적합하게는 모액으로부터 분리시킨다. 분리 전에, 상기 모액의 온도를 적합하게는 적합한 냉각 속도를 사용하여 목적하는 값으로 감소시킬 수도 있다. 상기 분리는 숙련자에게 공지된 모든 적합한 방법에 의해 수행할 수 있다. 상기 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질을 숙련자에게 공지된 적합한 세척제로 1 회 이상 세척할 수도 있다. 분리 및 임의로 세척 후에, 상기 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질을 건조시키고 하소시킬 수도 있다.

[0145] 모양:

[0146] 본 발명에 따른 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질 또는 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질을 분말 또는 분무된 물질의 형태로 제공할 수 있다. 일반적으로, 상기 분말 또는 분무된 물질을 임의의 다른 화합물 없이, 예를 들어 적합한 압축에 의해 성형하여 목적하는 외형, 예를 들어 평판, 원통, 구 등의 모양을 획득할 수 있다.

[0147] 예로서, 상기 분말 또는 분무된 물질을 적합한 내열성 결합제와 혼합하거나 상기 결합제에 의해 코팅한다. 예로서, 상기 결합제는 지르코늄 전구체일 수 있다. 상기 분말 또는 분무된 물질을, 적합한 내열성 결합제와 임의로 혼합하거나 코팅한 후에, 예를 들어 물에 의해 슬러리로 형성시킬 수 있으며, 이를 적합한 내열성 담체 상에 침착시킨다.

[0148] 본 발명의 Cu-ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질을 또한 미립자 촉매의 충전된 베드로서, 또는 성형된 조각, 예를 들어 플레이트, 안장, 튜브 등으로서 사용하기 위해, 압출물, 펠릿, 평판 또는 임의의 다른 적합한 모양의 입자의 형태로 제공할 수 있다.

[0149] 따라서, 본 발명은 기질 상에 배치된 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질을 함유하는 촉매에 관한 것이다.

[0150] 상기 기질은 촉매의 제조에 전형적으로 사용되는 물질들 중 임의의 것일 수 있으며 대개는 세라믹 또는 금속 벌집 구조를 포함할 것이다. 임의의 적합한 기질, 예를 들어 관통하는 유체 흐름에 대해 통로가 개방되도록(기질을 통한 벌집 흐름이라 지칭됨) 상기 기질의 유입구 또는 유출구 면으로부터 관통하여 연장되는 미세하고 평행한 기류 통로를 갖는 유형의 모놀리식 기질을 사용할 수 있다. 상기 기질은 또한 벽-유동형 필터 기질일 수 있으며, 상기 기질에서 채널들이 교번 차단되어, 기상 스트림이 한쪽 방향(유입구 방향)으로부터 상기 채널로 들어가 상기 채널 벽을 통해 흐르고 다른 쪽 방향(유출구 방향)으로부터 상기 채널로부터 나갈 수 있게 한다. 또한, 적합한 담체/기질뿐만 아니라 적합한 코팅 공정들이 출원 번호 PCT/EP2009/056036을 갖는 국제 특허 출원 및 WO 2008/106519에 개시되어 있다. PCT/EP2009/056036 및 WO 2008/106519는 참고로 인용된다.

[0151] 일반적으로, 상술한 바와 같은 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질을 제올라이트 물질, 흡착제, 촉매, 촉매 지지체 또는 그의 결합제로서 사용할 수 있다. 촉매로서의 용도가 특히 바람직하다.

[0152] 더욱이, 본 발명은 본 발명에 따른 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질이 촉매 활성 물질로서 사용되는 화학 반응의 촉매화 방법에 관한 것이다.

[0153] 특히, 상기 촉매를 질소 산화물 NO<sub>x</sub>의 선택적 환원(SCR); NH<sub>3</sub>의 산화, 특히 디젤 시스템에서 NH<sub>3</sub> 슬립의 산화; N<sub>2</sub>O의 분해; 매연 산화; 균질혼합 압축 점화(HCCI) 엔진과 같은 첨단 배출 시스템에서 배출 조절을 위한 촉매로서; 유동 접촉 분해(FCC) 공정에서 첨가제로서; 유기물질 전환 반응에서 촉매로서; 또는 "고정 발생원" 공정에서 촉매로서 사용할 수 있다. 산화 반응에서의 용도를 위해서, 바람직하게는 추가적인 귀금속 성분(예를 들어 Pd, Pt)을 상기 구리 차바자이트에 첨가한다.

- [0154] 따라서, 본 발명은 또한  $\text{NO}_x$ 를 함유하는 스트림을 적합한 환원 조건 하에서 본 발명에 따른 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질을 함유하는 촉매와 접촉시킴으로써 질소 산화물  $\text{NO}_x$ 를 선택적으로 환원시키는 방법;  $\text{NH}_3$ 을 함유하는 스트림을 적합한 산화 조건 하에서 본 발명에 따른 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질을 함유하는 촉매와 접촉시킴으로써  $\text{NH}_3$ 을 산화시키는 방법, 특히 디젤 시스템에서  $\text{NH}_3$  슬립을 산화시키는 방법;  $\text{N}_2\text{O}$ 를 함유하는 스트림을 적합한 분해 조건 하에서 본 발명에 따른 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질을 함유하는 촉매와 접촉시킴으로써  $\text{N}_2\text{O}$ 를 분해시키는 방법; 배출 스트림을 적합한 조건 하에서 본 발명에 따른 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질을 함유하는 촉매와 접촉시킴으로써 균질 혼합 압축 점화(HCCI) 엔진과 같은 첨단 배출 시스템에서 배출을 조절하는 방법; 본 발명에 따른 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질을 첨가제로서 사용하는 유동 접촉 분해 FCC 공정; 유기 화합물을 적합한 전환 조건 하에서 본 발명에 따른 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질을 함유하는 촉매와 접촉시킴으로써 상기 화합물을 전환시키는 방법; 본 발명에 따른 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질을 함유하는 촉매를 사용하는 "고정 발생원" 공정에 관한 것이다.
- [0155] 특히, 본 발명에 따른 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질을 촉매 활성 물질로서 사용하는 질소 산화물의 선택적인 환원을 암모니아 또는 유레아의 존재 하에서 수행한다. 암모니아는 정지식 발전소의 경우 선택되는 환원제인 반면, 유레아는 이동식 SCR 시스템의 경우 선택되는 환원제이다. 전형적으로, 상기 SCR 시스템은 차량의 배기가스 처리 시스템에 통합되며, 또한 전형적으로는, 하기의 주요 요소들을 함유한다: 본 발명에 따른 ZSM-34 제올라이트 물질을 함유하는 SCR 촉매; 유레아 저장 탱크; 유레아 펌프; 유레아 투여 시스템; 유레아 주입기/노즐; 및 각각의 조절 유닛.
- [0156] 따라서, 본 발명은 또한 질소 산화물  $\text{NO}_x$ , 예를 들어 산업적인 공정 또는 작업에서 형성되는 배기가스를 함유하는, 바람직하게는 암모니아 및/또는 유레아를 또한 함유하는 기상 스트림을 본 발명에 따른 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질과 접촉시키는 질소 산화물  $\text{NO}_x$ 의 선택적인 환원 방법에 관한 것이다.
- [0157] 본 발명과 관련하여 사용되는 바와 같은 질소 산화물,  $\text{NO}_x$ 란 용어는 질소의 산화물, 특히 산화 이질소( $\text{N}_2\text{O}$ ), 일산화 질소( $\text{NO}$ ), 삼산화 이질소( $\text{N}_2\text{O}_3$ ), 이산화 질소( $\text{NO}_2$ ), 사산화 이질소( $\text{N}_2\text{O}_4$ ), 오산화 이질소( $\text{N}_2\text{O}_5$ ), 과산화 질소( $\text{NO}_3$ )를 가리킨다.
- [0158] 본 발명에 따른 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질 또는 본 발명에 따라 수득되거나 수득될 수 있는 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질을 함유하는 촉매를 사용하여 환원되는 질소 산화물을 임의의 공정에 의해, 예를 들어 폐 가스 스트림으로서 수득할 수 있다. 특히, 아디프산, 질산, 하이드록실아민 유도체, 카프로락탐, 글리옥살, 메틸-글리옥살, 글리옥살산의 생산 공정 또는 질소 물질의 연소 공정에서 수득되는 바와 같은 폐 가스 스트림을 들 수 있다.
- [0159] 화학량론적 연소에 필요한 것보다 많은 공기가 있는 연소 조건, 즉 희박한 조건에서 작동하는 내연 기관, 특히 디젤 엔진의 배기 가스로부터 질소 산화물  $\text{NO}_x$ 를 제거하기 위한 본 발명에 따른 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질 또는 본 발명에 따라 수득되거나 수득될 수 있는 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질을 함유하는 촉매의 사용이 특히 바람직하다.
- [0160] 따라서, 본 발명은 또한 본 발명에 따른 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질 또는 본 발명에 따라 수득되거나 수득될 수 있는 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올라이트 물질을 함유하는 촉매를 촉매 활성 물질로서 사용하는, 화학량론적 연소에 필요한 것보다 많은 공기가 있는 연소 조건, 즉 희박한 조건에서 작동하는 내연 기관, 특히 디젤 엔진의 배기 가스로부터 질소 산화물  $\text{NO}_x$ 를 제거하기 위한 방법에 관한 것이다.  $\text{NO}_x$ 의 선택적 환원은,  $\text{NO}_2$ 와 같은 부산물은 최소인 반면  $\text{N}_2$ 가 주 생성물일 것임을 암시한다.
- [0161] 본 발명은 암모니아, 유레아 및/또는 탄화수소, 바람직하게는 암모니아 또는 유레아와 같은 환원제를 임의로 함유하는 배기가스 스트림, 및 기질 상에 배치된 구리 함유 ZSM-34, OFF 및/또는 ERI, 바람직하게는 ZSM-34 제올

라이트 물질을 함유하는 촉매, 매연 필터 및 디젤 산화 촉매를 포함하는 배기가스 처리 시스템에 관한 것이다.

[0162] 촉매화되거나 촉매화되지 않은 매연 필터는 상기 촉매의 상류 또는 하류에 있을 수 있다. 상기 디젤 산화 촉매는 바람직하게는 상기 촉매의 상류에 있다. 바람직하게는 상기 디젤 산화 촉매 및 상기 촉매화된 매연 필터는 상기 촉매로부터 상류에 있다.

[0163] 바람직하게는, 상기 배기가스는 상기 배기 시스템, 바람직하게는 NO<sub>x</sub>를 함유하는 시스템에서 상기 디젤 엔진으로부터 하류 위치로 운반되며, 여기에서 환원제가 첨가되고 상기 첨가된 환원제와 함께 배기가스 스트림이 상기 촉매로 운반된다.

[0164] 예를 들어, 매연 필터, 디젤 산화 촉매 및 환원제는 참고로 인용된 WO 2008/106519에 개시되어 있다.

[0165] 하기의 실시예들은 본 발명의 공정 및 물질을 더욱 예시할 것이다. 달리 나타내지 않는 한, 명세서 및 특허청구범위에 사용된 성분들의 양, 반응 조건 등을 나타내는 모든 숫자들은 모든 경우에 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해한다.

## [0166] 실시예

### [0167] 1. ZSM-34의 상업적인 샘플

[0168] ZSM-34의 상업적인 샘플을 평가하였다. 상기 물질은 약 13의 SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.2 내지 2.4 중량% 범위의 K<sub>2</sub>O 수준 및 0.1 중량%의 Na<sub>2</sub>O 부하를 갖는다. 모든 값들은 하소된 기준으로 나타낸다. 상기 분말은 1.5 μm(d<sub>10</sub>), 6.85 μm(d<sub>50</sub>), 16.73 μm(d<sub>90</sub>)의 응집체 크기 및 1.5 내지 7 μm(d<sub>50</sub>)의 주 결정자 크기를 가졌다. 상기 주 결정은 모양이 육각형이었다.

### [0169] 2. ZSM-34의 암모늄 교환

[0170] 표 1은 약 1 중량% K<sub>2</sub>O의 중간 알칼리 금속 함량에 도달하는데 필요한 상이한 공정을 나타낸다.

[0171] 상기 암모늄 교환 단계를 전형적으로는 탈이온수 1000 g에 암모늄 나이트레이트 200 g을 용해시킴으로써 수행하였다. 상기 용액을 250 rpm에서 교반하고 상기 교반을 상기 이온-교환 전체를 통해 유지시켰다. 이어서 이를 80 °C로 가열한 후에 제올라이트 100 g을 가하였다. 상기 온도가 80 °C로 회복되고 상기 이온-교환을 24 시간 동안 수행하였다. 이어서 상기 용액을 여과하여 고체를 분리시켰다. 상기 물질을 200 μS cm<sup>-1</sup> 미만의 전도도가 성취될 때까지 탈이온수로 세척하였다. 이어서 상기 물질을 120 °C에서 건조시켰다. 상기 2개의 암모늄 교환 단계를 약 1 중량% K<sub>2</sub>O를 갖는 ZSM-34 물질을 제조하기 위해 수행하였다.

표 1

암모늄 교환 단계 및 화학 분석				
알칼리 금속 함량	공정	K <sub>2</sub> O (중량%)	Na <sub>2</sub> O (중량%)	SiO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
고	제공받은 그대로의 샘플(하소된 버전)	2.29	0.12	13.0
중간	1 NH <sub>4</sub> 교환	1.27	ND	12.6
	2 NH <sub>4</sub> 교환	1.08	ND	12.5

### [0173] 3. 구리 교환

#### [0174] 3.1 시약 및 현탁액 제조

[0175] 하기의 출발 물질들을 사용하였다:

[0176] · 구리 아세테이트 모노하이드레이트

[0177] · 탈이온수

[0178] · 실시예 2로부터의 NH<sub>4</sub>/ZSM-34(2 NH<sub>4</sub> 교환)

#### [0179] 3.2 이온-교환 조건 및 화학 분석

[0180] 표 2는 실시예 A 내지 C의 제조에서 이온-교환에 중요한 합성 매개변수 및 용액으로부터의 Cu의 몰 수율(즉 Cu 사용량)을 나열한다. 구리 아세테이트 용액을, 재킷화된 유리 반응기에서 적합한 양의 탈이온수 중에 구리 아세테이트 모노하이드레이트를 용해시킴으로써 제조하였다. 액체:고체 비는 20:1로 설정되었으며, 이는 100 g의 ZSM-34가 2 kg의 탈이온수 및 표적 농도에 도달하는데 필요한 양의 구리 아세테이트와 교환됨을 의미한다. 실시예 A의 경우, 5 g의 구리 아세테이트를 1000 ml의 탈이온수에 용해시킨 후에 50 g의 ZSM-34를 가하였다. 60 °C의 온도를 1 시간 동안 유지시켰다. 1 시간의 이온-교환 후에, 상기 슬러리를 부호너 깔때기 상에서 고온 여과하였다. 이어서 필터 케이크를 세척 수의 전도도가  $<200 \mu\text{Scm}^{-1}$ 에 도달할 때까지 탈이온수로 세척하였다. 상기 샘플을 실온의 세척수로 세척하였다. 이어서 생성 분말을 오븐에서 120 °C에서 16 시간 동안 건조시켰다. 표 2는 또한 생성되는 모든 생성물들의 CuO, K<sub>2</sub>O 및 Na<sub>2</sub>O 부하를 요약한다. 모든 값을 하소된 기준으로 보고한다.

표 2

[0181]

ZSM-34에 대한 구리 아세테이트 교환 조건 및 화학 분석			
	실시예 A	실시예 B	실시예 C
Cu 농도(M)	0.0250	0.0500	0.1000
CuO(중량%)	2.28	3.29	4.19
K <sub>2</sub> O(중량%)	1.04	0.92	0.99
Na <sub>2</sub> O(중량%)	ND	ND	ND
Cu:Al	0.13	0.18	0.24
(2Cu+M):Al	0.36	0.45	0.57
Cu:H	0.20	0.33	0.54
제올라이트 100 g당 Cu 몰(몰)	0.029	0.041	0.053
Cu 수율(%)	57	41	26

[0182] 4. 촉매의 제조(실시예 A 내지 C)

[0183] 분말을 시험 전에 먼저 압출물로서 제조하였다. 전형적인 제법은 스테판-베르케 게엠베하(Stephan-Werke GmbH) 믹서(모델 번호: 0ZDe042/4s)에서 분당 80 회전수의 혼합 속도로 18 g의 물을 20 g의 건조된 분말에 가함을 수 반할 것이다. 이를 균질해질 때까지(약 10 분이 걸렸다) 혼합하였다. 이어서 0.5 g의 폴리에틸렌옥사이드(PEO)를 가하고 균질해질 때까지(2 분 걸렸다) 혼합하였다. 2.5 중량%의 PEO를 결합제로서 혼합물에 가하였다. 이어서 2 g의 물을 서서히 가하고 상기 페이스트를 약 5 분간 혼합하여 균질화시켰다. 이어서 상기 페이스트를 2 mm 직경 및 10 cm 길이의 압출 구멍을 갖는 수제 프레스에서 압착시켰다. 생성되는 압출물을 120 °C에서 5 시간 동안 건조시키고 540 °C에서 5 시간 동안 하소시켰다. 이어서 상기 압출물을 펠릿으로 크기 분류하고 체질하여 0.5 내지 1 mm의 펠릿 크기를 분리시켰다. 상기 크기 분획을 상기 반응기에서 시험에 사용하였다. 상기 사용된 체를 렛취(Retsch) 사로부터 수득하였다(500  $\mu\text{m}$  체(S/N 04025277) 및 1 mm 체(S/N 04009529), 모두 200 mm의 직경 및 25 mm의 높이를 가졌다). 상기 생성된 촉매를 신선한 상태라 칭하며, 이는 상기 촉매에 어떠한 열수 노화도 가해지지 않았음을 의미한다.

[0184] 5. 노화

[0185] 노화 반응기는 500 mm 높이의 직경 및 18 mm의 내부 직경을 갖는 1 mm 두께의 강철 튜브(부홀만 그룹(Buhlmann Group)으로부터, 등급 1.4841)로 구성된다. 니켈 맨틀 기재의 노를 사용하여 상기 반응기를 표적 반응 온도로 가열하였으며 상기 온도를 상기 샘플의 위치에서 내부 열전쌍에 의해 모니터링하였다. 150 °C에서 조절된 양의 물을 강철 예비증기발생기를 통해 가열한 후에 정적 믹서에서 나머지 기체와 혼합함으로써 증기를 제조하였다. 이어서 상기 증기와 함께 상기 기체들을 예열기에 통과시켜 표적 온도를 가능하게 하였다.

[0186] 상기 압출물을 750 °C에서 12 시간 동안 또는 800 °C에서 12 시간 동안 12,500 h<sup>-1</sup>의 공간 속도에서 10% H<sub>2</sub>O, 10% O<sub>2</sub>, 나머지 N<sub>2</sub>를 함유하는 기류 중에서 튜브 노에서 열수에 의해 노화시켰다. 750 °C에서의 노화는 약한 열수 노화로 간주한다. 800 °C에서의 노화는 심한 열수 노화로 간주한다.

[0187] 6. 촉매 시험(실시예 A 내지 C)

[0188] 섹션 4 및 5로부터 수득한 촉매 샘플(신선한 상태, 750 및 850 °C 노화된 상태)을 하기의 반응기 설비를 사용하



여 NO<sub>x</sub> 활성의 선택적인 촉매 환원에 대해 평가하였다:

- [0189] 반응기는 500 mm 높이의 직경 및 18 mm의 내부 직경을 갖는 1 mm 두께의 강철 튜브(부홀만 그룹으로부터, 등급 1.4541)로 구성되었다. 구리 맨틀 기재의 노를 사용하여 상기 반응기를 표적 반응 온도로 가열하였으며 상기 온도를 상기 샘플의 위치에서 내부 열전쌍에 의해 모니터링하였다.
- [0190] 5 mL의 샘플을 상기 반응기에 부하하고 상기 샘플의 각 끝에서 실리카 울의 플러그로 고정시켰다. 상기 샘플의 높이를 불활성 실리카 기재 물질(세람텍(Ceramtek) AG - 제품 # 1.080001.01.00.00; 0.5 내지 1 mm - 상기 샘플의 기부에서 45 g 및 상부에서 108 g)로 빈 반응기 부피를 채워 조절하였다.
- [0191] 500 ppm의 NO, 500 ppm의 NH<sub>3</sub>, 10% O<sub>2</sub>, 5% 증기 및 나머지 He를 함유하는 유입 기체 혼합물을 형성시켰다. 150 °C에서 조절된 양의 물을 강철 예비증기발생기(부홀만으로부터 등급 1.4541, 치수는 내부 직경이 6 mm이고 길이가 900 mm이었다)를 통해 가열한 후에 정적 믹서에서 나머지 기체와 혼합함으로써 증기를 제조하였다. 이어서 상기 기체 혼합물을 250 °C에서 예열기 세트 및 정적 믹서에 통과시킨 후에 선행 단락에서 개시한 SCR 반응기에 넣었다.
- [0192] DeNO<sub>x</sub> 활성을 FTIR 분광계를 사용하여 유출구에서 상기 NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub> 및 N<sub>2</sub>O 농도를 측정함으로써 정상 상태 조건 하에서 측정하였다. 샘플을 200 및 450 °C의 반응 온도에서 시험하였다. 더욱 또한, 상기 샘플을 30000 및 80000 h<sup>-1</sup>의 부피 기준 기체 시공 속도에서 시험하였다. 이어서 NO 전환을 ((NO 유입 농도(ppm) - NO 유출 농도(ppm))/NO 유입 농도(ppm)) x 100으로서 계산하였다. N<sub>2</sub>O 제조를 또한 ppm의 농도로서 보고하였다.
- [0193] 표 3은 200 및 450 °C의 반응 온도에서 상기 언급한 공간 속도에서 신선한 상태 및 750 °C 노화된 상태에서 상기 제조된 촉매들의 DeNO<sub>x</sub> 활성을 함유한다. 상기 표는 또한 신선한 촉매 및 750 °C 노화된 촉매의 랭뮤어 표면적을 나타낸다. 더욱 또한, 상기 표면적 유지를 상기 노화된 표면적으로부터 상기 신선한 표면적의 백분율로서 계산한다.
- [0194] 표 4는 200 및 450 °C의 반응 온도에서 상기 언급한 공간 속도에서 신선한 상태 및 800 °C 노화된 상태에서 상기 제조된 촉매들의 DeNO<sub>x</sub> 활성을 함유한다. 상기 표는 또한 신선한 촉매 및 800 °C 노화된 촉매의 랭뮤어 표면적을 나타낸다. 더욱 또한, 상기 표면적 유지를 상기 노화된 표면적으로부터 상기 신선한 표면적의 백분율로서 계산한다. 표 4는 보다 높은 온도의 열수 노화 후에 적합한 DeNO<sub>x</sub> 활성 및 안정성을 제공하기 위해서 보다 엄격한 조성의 조절이 필요함을 가리킨다.
- [0195] 모든 샘플들에 대한 N<sub>2</sub>O 제조는 200 °C에서 10 ppm 이하 및 450 °C에서 30 ppm 이하였다.

표 3

[0196] 신선한 상태 및 750 °C 노화된 상태의 촉매들에 대한 촉매 및 표면적 데이터

		실시예 A	실시예 B	실시예 C
공간 속도 = 80000 h <sup>-1</sup>	200 °C에서 신선한 NO 전환(%)	66	84	74
	450 °C에서 신선한 NO 전환(%)	80	92	82
	200 °C에서 750 °C 노화된 NO 전환 (%)	49	66	72
	450 °C에서 750 °C 노화된 NO 전환 (%)	83	89	82
공간 속도 = 30000 h <sup>-1</sup>	200 °C에서 신선한 NO 전환(%)	77	89	84
	450 °C에서 신선한 NO 전환(%)	84	94	96
	200 °C에서 750 °C 노화된 NO 전환 (%)	76	88	82
	450 °C에서 750 °C 노화된 NO 전환 (%)	90	95	82
신선한 랭뮤어(m <sup>2</sup> /g)		675.6	658.8	646.7
750 °C 노화된 랭뮤어(m <sup>2</sup> /g)		544.7	518.1	540
750 °C 노화된 랭뮤어 유지(%)		80.6	78.6	83.5

표 4

[0197]

신선한 상태 및 800 °C 노화된 상태의 촉매들에 대한 촉매 및 표면적 데이터				
		실시예 A	실시예 B	실시예 C
공간 속도 = 80000 h <sup>-1</sup>	200 °C에서 신선한 NO 전환(%)	66	84	74
	450 °C에서 신선한 NO 전환(%)	80	92	82
	200 °C에서 800 °C 노화된 NO 전환 (%)	44	60	35
	450 °C에서 800 °C 노화된 NO 전환 (%)	76	79	72
공간 속도 = 30000 h <sup>-1</sup>	200 °C에서 신선한 NO 전환(%)	77	89	84
	450 °C에서 신선한 NO 전환(%)	84	94	96
	200 °C에서 800 °C 노화된 NO 전환 (%)	75	76	63
	450 °C에서 800 °C 노화된 NO 전환 (%)	82	84	81
신선한 랭뮤어(m <sup>2</sup> /g)		675.6	658.8	646.7
800 °C 노화된 랭뮤어(m <sup>2</sup> /g)		511	484.5	234
800 °C 노화된 랭뮤어 유지(%)		75.6	73.5	36.2

[0198]

7. WO 2008/132452의 비교 실시예

[0199]

WO 2008/132452는 약 3 중량% Cu(3.76 중량% CuO) 및 약 1 중량% 알칼리 금속(페이지 3 및 4의 설명 참조)을 함유하는 Cu/ZSM-34를 기재하고 있다.

[0200]

WO 2008/132452의 도 15는 다른 물질, 예를 들어 CuSAPO-34와 비교된, 5% 증기 하에 750 °C에서 24 시간 동안 노화 후 Cu/ZSM-34의 SCR 수행성능을 나타낸다. NO<sub>x</sub> 전환은 30000 h<sup>-1</sup>의 공간 속도에서 200 및 450 °C에서 각각 약 70% 및 약 88%이다.

표 5

[0201]

750 °C 노화된 단계 중 WO 2008/132452의 촉매에 대한 촉매 데이터		
	조건	Cu/ZSM-34 (도 15)
공간 속도 = 30000 h <sup>-1</sup>	200 °C에서 750 °C 노화된 NO 전환(%)	70
	450 °C에서 750 °C 노화된 NO 전환(%)	88