



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년04월25일
(11) 등록번호 10-1852143
(24) 등록일자 2018년04월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 29/76 (2006.01) B01D 53/94 (2006.01)
C01B 39/46 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7033505
(22) 출원일자(국제) 2011년05월18일
심사청구일자 2016년01월29일
(85) 번역문제출일자 2012년12월21일
(65) 공개번호 10-2013-0109980
(43) 공개일자 2013년10월08일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/036997
(87) 국제공개번호 WO 2011/146615
국제공개일자 2011년11월24일
(30) 우선권주장
61/347,210 2010년05월21일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20090048095 A1*
JP1990029302 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
피규 코포레이션
미국 펜실베이니아 밸리 포지 피.오.박스 840 (우:
19482-0840)
(72) 발명자
리, 홍-신
미국 19446 펜실베이니아 렌즈데일 차터 오크스 드
라이브 1048
코미어, 윌리엄, 이.
미국 19438 펜실베이니아 할리스빌 마스터스 웨이
930
모던, 비외른
미국 19342 펜실베이니아 글렌 밀즈 에스. 아잘레아
코트 232
(74) 대리인
특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 32 항

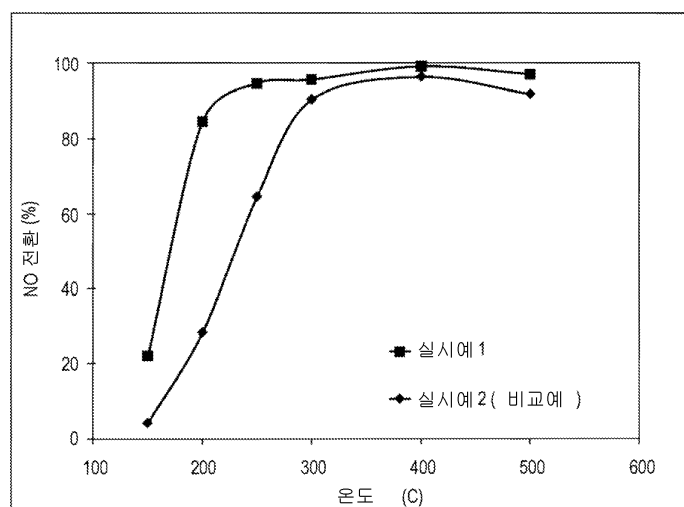
심사관 : 이소영

(54) 발명의 명칭 NO_x 환원을 위한 신규한 금속-함유 제올라이트 베타

(57) 요약

본 발명은 5 내지 20 범위의 실리카-대-알루미나 비율 (SAR), 및 0.5중량% 이상의 금속 함량을 갖는, 유기물이 없는 금속-함유 제올라이트 베타를 개시한다. 또한 본 발명은 유기 구조 유도제 (SDA) 없이 이러한 제올라이트 베타를 제조하는 방법을 개시한다. Fe 또는 Cu를 포함할 수 있는 금속은, 1-10중량% 범위의 양으로 발견될 수 있다. 또한, 개시된 제올라이트를 사용하여 배기 가스 중의 질소 산화물을 선택적 촉매 환원시키는 방법이 개시되어 있다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

5 내지 20 범위의 실리카-대-알루미나 몰비 (SAR)를 갖는, 유기물이 없는(organic-free) 금속-함유 제올라이트 베타(Beta)로서, 10 부피% 이하의 수증기의 존재 하에 16시간 동안 700℃에 노출시킨 후에, 암모니아 생성 화합물과의 선택적 촉매 환원에 대해 200℃에서 40% 이상의 NO_x 전환을 나타내고, 상기 금속이 철 및/또는 구리를 1.0중량% 이상의 양으로 포함하는, 유기물이 없는 금속-함유 제올라이트 베타.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 제올라이트 베타가 공극 구조 내에 임의의 유기 구조 유도제 (SDA)를 함유하는 경우, 합성 동안 시드(seed) 물질로부터 생겨나는, 유기물이 없는 금속-함유 제올라이트 베타.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 SAR의 범위가 5 내지 11인, 유기물이 없는 금속-함유 제올라이트 베타.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 철 또는 구리가 액체-상 또는 고체 이온-교환, 함침에 의해 도입되거나, 직접-합성에 의해 포함되는, 유기물이 없는 금속-함유 제올라이트 베타.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 금속이 철을 1.0 내지 10중량% 범위의 양으로 포함하는, 유기물이 없는 금속-함유 제올라이트 베타.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 금속이 철을 2.0 내지 10중량% 범위의 양으로 포함하는, 유기물이 없는 금속-함유 제올라이트 베타.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 금속이 철을 3.0 내지 8.0중량% 범위의 양으로 포함하는, 유기물이 없는 금속-함유 제올라이트 베타.

청구항 8

제 4항에 있어서, 철의 60% 이상이 교환된 위치(exchanged site)에 격리된(isolated) 양이온으로서 존재하는, 유기물이 없는 금속-함유 제올라이트 베타.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 금속이 구리를 1.0 내지 10중량% 범위의 양으로 포함하는, 유기물이 없는 금속-함유 제올라이트 베타.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 금속이 구리를 2.0 내지 10중량% 범위의 양으로 포함하는, 유기물이 없는 금속-함유 제올라이트 베타.

청구항 11

삭제

청구항 12

제 1항에 있어서, 10 부피% 이하의 수증기의 존재 하에 16시간 동안 700℃에 노출시킨 후에, 암모니아 생성 화합물과의 선택적 촉매 환원에 대해 200℃에서 60% 이상의 NO_x 전환을 나타내는, 유기물이 없는 금속-함유 제올라이트 베타.

청구항 13

배기 가스를 유기물이 없는 금속-함유 제올라이트 베타를 포함하는 물품(article)과 일부 또는 전부 접촉시키는 단계를 포함하며, 여기서 유기물이 없는 금속-함유 제올라이트 베타가 10 부피% 이하의 수증기의 존재 하에 16 시간 동안 700℃에 노출시킨 후에, 암모니아 생성 화합물과의 선택적 촉매 환원에 대해 200℃에서 40% 이상의 NO_x 전환을 나타내고, 상기 금속이 철 및/또는 구리를 0.5중량% 이상의 양으로 포함하는, 배기 가스 중의 질소 산화물을 선택적 촉매 환원시키는 방법.

청구항 14

제 13항에 있어서, 상기 유기물이 없는 금속-함유 제올라이트 베타가 5 내지 20 범위의 실리카-대-알루미나 몰비 (SAR)를 갖는 방법.

청구항 15

제 14항에 있어서, 상기 제올라이트 베타가 5 내지 11 범위의 SAR을 갖는 방법.

청구항 16

제 13항에 있어서, 상기 제올라이트 베타가 공극 구조 내에 임의의 유기 구조 유도제 (SDA)를 함유하는 경우, 합성 동안 시드 물질로부터 생겨나는 방법.

청구항 17

제 13항에 있어서, 상기 접촉시키는 단계가 암모니아, 요소(urea) 또는 암모니아 생성 화합물의 존재 하에 수행되는 방법.

청구항 18

제 13항에 있어서, 상기 접촉시키는 단계가 탄화수소 화합물의 존재 하에 수행되는 방법.

청구항 19

제 13항에 있어서, 상기 구리 또는 철이 액체-상 또는 고체 이온-교환, 함침에 의해 도입되거나, 직접-합성에 의해 포함되는 방법.

청구항 20

제 13항에 있어서, 상기 철이 물질의 총 중량의 1.0중량% 이상을 구성하며, 철의 60% 이상이 교환된 위치에 분리된 양이온으로서 존재하는 방법.

청구항 21

제 13항에 있어서, 상기 철이 물질의 총 중량의 1.0 내지 10.0중량% 범위의 양을 구성하는 방법.

청구항 22

제 13항에 있어서, 상기 철이 물질의 총 중량의 2.0 내지 10.0중량% 범위의 양을 구성하는 방법.

청구항 23

제 13항에 있어서, 상기 철이 물질의 총 중량의 3.0 내지 8.0중량% 범위의 양을 구성하는 방법.

청구항 24

제 13항에 있어서, 상기 구리가 물질의 총 중량의 1.0 내지 10.0중량% 범위의 양을 구성하는 방법.

청구항 25

제 13항에 있어서, 상기 구리가 물질의 총 중량의 2.0 내지 10.0중량% 범위의 양을 구성하는 방법.

청구항 26

제 13항에 있어서, 상기 제올라이트 베타가 0.1 마이크론 초과와 결정 크기를 갖는 방법.

청구항 27

제 13항에 있어서, 상기 제올라이트 베타가 0.2 내지 5 마이크론 범위의 결정 크기를 갖는 방법.

청구항 28

제 13항에 있어서, 상기 물품이 채널 또는 벌집 모양의 바디; 충전층(packed bed); 미소구체; 또는 구조적 단편의 형태인 방법.

청구항 29

제 28항에 있어서, 상기 충전층이 볼(balls), 자갈(pebbles), 펠렛, 태블릿, 압출물(extrudates), 다른 입자들, 또는 이들의 조합물들을 포함하는 방법.

청구항 30

제 28항에 있어서, 상기 구조적 단편이 플레이트(plates) 또는 튜브(tubes)의 형태인 방법.

청구항 31

제 28항에 있어서, 채널 또는 벌집 모양의 바디 또는 구조적 단편이 베타 제올라이트를 포함하는 혼합물을 압출 시킴에 의해 형성되는 방법.

청구항 32

유기 구조 유도제 (SDA) 없이, 임의의 시드 물질을 배제하여, 5 내지 20 범위의 실리카-대-알루미나 몰비 (SAR)를 갖는 제올라이트 베타를 합성하는 방법으로서, 여기서 상기 제올라이트 베타가 합성 혼합물로부터 30% 초과와 실리카 이용률(utilization)을 갖고, 10 부피% 이하의 수증기의 존재 하에 16시간 동안 700℃에 노출시킨 후에, 암모니아 생성 화합물과의 선택적 촉매 환원에 대해 200℃에서 40% 이상의 NO_x 전환을 나타내는 방법.

청구항 33

제 32항에 있어서, 상기 제올라이트 베타가 합성 혼합물로부터 50% 초과와 실리카 이용률을 갖는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2010년 5월 21일자로 출원된 미국 가특허출원 제61/347,210호의 우선권 주장 출원으로, 상기 문헌은 그 전체가 본원에 참고로서 포함된다.

[0002] 본 발명의 개시 내용은 금속-함유 제올라이트 베타 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 개시 내용은 또한 배기 가스 중의 질소 산화물 (NO_x)을 선택적 촉매 환원 (SCR)시키기 위함을 포함하여, 이러한 제올라이트를 사용하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 질소 산화물 (NO_x)은 주로 이들의 부식 작용을 이유로, 오염 가스인 것으로 오랫동안 알려져 왔다. 실제로, 이들은 산성비를 유발하는 주된 원인이다. NO_x 에 의한 오염의 주요 원인 제공자는 디젤 자동차 및 고정 오염원, 예컨대 석탄-화력발전소 및 터빈의 배기 가스 중의 이들의 배출물이다. 이러한 해로운 배출물들을 방지하기 위

해, SCR이 사용되며, 이는 NO_x 를 질소와 물로 전환시키는 제올라이트 촉매의 사용을 수반한다.

[0004] 하기 특허들은 제올라이트 또는 유사 촉매 물질들의 사용을 개시하고 있으며, 이들은 본원에 참고로서 포함된다: 미국 특허 제4,952,385호; 미국 특허 제4,961,917호; 미국 특허 제5,451,387호; 미국 특허 제6,689,709호; 미국 특허 제7,118,722호; 미국 특허 제6,890,501호.

[0005] 일반적으로, 제올라이트, 특히 베타 제올라이트의 합성은, 당해 기술분야에 구조 유도제 (structure directing agents) (SDAs)로서 공지된 유기 템플레이트(organic templates)의 존재 하에 일어난다. 베타 제올라이트를 합성하는데 일반적으로 사용되는 하나의 일반적인 SDA는 테트라에틸암모늄 히드록사이드 (TEAOH)이다. 그러나, 이러한 SDA의 사용과 관련된 문제점들, 예컨대 물질 비용의 증가, 가공 단계의 증가, 및 환경에 대한 부작용은, 유기 SDA의 사용 없이도 제올라이트, 예컨대 베타 제올라이트를 합성하는 공정을 개발하는 것을 바람직하게 만든다.

[0006] 유기물이 없는 제올라이트 베타의 합성은 당해 기술분야에 공지되어 있다. 예컨대, B. Xie, J. Song, L. Ren, Y. Ji, J. Li, F.-S. Xiao, *Chemistry of Materials*, 2008, 20, 4533, 및 G. Majano, L. Delmotte, V. Valtchev, S. Mintova, *Chemistry of Materials*, 2009, 21, 4184를 참고하라 (이들은 모두 그 전체 내용이 본원에 참고로서 포함된다). 그러나, 상기 참고문헌들 중 어느 것도 금속 함유 제올라이트 베타를 제조하는 청구된 방법을 개시하지 않고 있으며, 확실히 NO_x 의 선택적 촉매 환원을 위해 사용되는 것이 아니다. 따라서, 금속을 추가로 함유하고 배기 가스 중의 NO_x 의 선택적 촉매 환원을 가능하게 하는, 유기물이 없는 제올라이트 베타를 합성할 필요가 있다. 결과적으로, 완성된 Fe-베타 생성물은 Fe-분산 및 선택적 촉매 환원 활성에 있어 어떠한 이전에 개시된 Fe-제올라이트보다도 뛰어나다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명에는 5 내지 20 범위의 실리카-대-알루미나 비율 (SAR)을 갖는, 유기물이 없는 금속-함유 제올라이트 베타, 및 이를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 본원에 기재된 베타 제올라이트는 유기 구조 유도제 (SDA)의 어떠한 직접 사용 없이도 합성된다. 따라서, 결과적으로 생성된 제올라이트 베타는, 시드 물질로부터 발생한 임의의 잔여량을 배제하고는, 가공 동안 임의의 시점에서 이의 결정 구조 내에 유기 템플레이트 물질을 가지지 않는다. 일 구현예에서, 본 발명의 개시 내용에 따른 제올라이트 베타를 제조하는 방법은, 합성 혼합물로부터 30% 초과와 실리카 이용률, 예컨대 40% 초과와 실리카 이용률, 또는 심지어 50% 초과와 실리카 이용률을 갖는다.

[0008] 일 구현예에서, 금속은 철 (Fe) 또는 구리 (Cu)를 0.5중량% 이상의 양으로, 예컨대 1-10중량% 범위의 양으로 포함한다.

[0009] 일 구현예에서, 본원에 기재된 금속-함유 제올라이트 베타는, 밸런스 공기(balance air)가 있는 10% 증기에서 16시간 동안 700°C에서 증기로 쪼여진 후, 200°C에서 40% 이상의 NO_x 전환을 나타낸다.

[0010] 또한, 본원에 기재된 제올라이트 베타를 이용한 배기 가스 중의 질소 산화물의 선택적 촉매 환원 방법이 개시되어 있다. 일 구현예에서, 상기 방법은 배기 가스를 5 내지 20 범위의 SAR을 갖는 금속-함유 제올라이트 베타, 및 0.5중량% 이상, 예컨대 1-10중량%의 양의 금속, 예컨대 철 또는 구리와 일부 또는 전부 접촉시키는 것을 포함한다.

과제의 해결 수단

[0011] 정의

[0012] "유기물이 없는 (organic-free)"은 합성 동안 유기 템플레이트, 예컨대 유기 구조 유도제 (SDA)의 직접 사용 없이 베타 제올라이트를 제조하는 방법을 나타낸다. 그러나, 시드 물질이 사용되는 경우 (예컨대 순수한 베타 제올라이트), 시드 물질은 SDA와 함께 또는 SDA 없이 제조될 수 있음이 분명하다. 따라서, 이러한 용어는 결과적으로 생성된 베타 생성물이 결코 임의의 가공 단계 동안 유기 구조 유도제 (SDA)와 직접 접촉되지는 않았지만, 시드 물질이 기껏해야 공극 구조와의 잔여 접촉 또는 2차 접촉을 제공하는 SDA를 사용하여 제조될 수 있다는 사실을 나타낸다. 일 구현예에서, 결과적으로 생성된 베타 제올라이트는, SDA와의 잔여 접촉 또는 2차 접촉에 노출되더라도, 결정체 뼈대(framework)의 다공성 부피를 개방하기 위한 하나 이상의 합성-후 처리 단계가 필요하다

지 않을 것이다.

- [0013] "실리카 이용률 (Silica utilization)"은 실리카가 제올라이트 베타의 합성에 사용되는 효율을 나타낸다. 실리카 이용률은 생성물의 실리카-대-알루미나 비율 (SAR)을, 시드 물질을 제외한 합성 혼합물의 SAR로 나눔으로써 계산될 수 있다.
- [0014] "열수작용으로 안정된 (Hydrothermally stable)"은 특정 기간 동안 (실온에 비해) 증가된 온도 및/또는 습도 조건에의 노출 이후에 특정 퍼센트의 초기 표면적 및/또는 미소공성 부피를 유지할 수 있는 능력을 지님을 의미한다.
- [0015] "초기 표면적 (Initial Surface Area)"은 임의의 노화 조건에 노출시키기 이전의 갓 만들어진 결정체 물질의 표면적을 의미한다.
- [0016] "초기 미소공 부피 (Initial Micropore Volume)"는 임의의 노화 조건에 노출시키기 이전의 갓 만들어진 결정체 물질의 미소공 부피를 의미한다.
- [0017] "직접 합성 (Direct Synthesis)" (또는 이의 임의의 버전)은 제올라이트가 형성된 이후의 금속-도핑 공정, 예컨대 차후의 이온 교환 또는 함침 방법을 필요로 하지 않는 방법을 나타낸다.
- [0018] "이온 교환 (Ion Exchange)"은 제올라이트 물질에 함유된 비-뼈대(non-framework) 이온성 성분 및/또는 분자와, 다른 성분 및/또는 분자, 예컨대 금속을 교환하는 것을 의미한다. 일반적으로, 하기 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 포함하여, 거의 어떠한 가능한 성분도 이온 교환 단계에 사용될 수 있다: Cu, Fe, Co, Cr, Ni, V, 및 Nb, 바람직하게는 Cu 및 Fe.
- [0019] "국제 제올라이트 연합의 구조 위원회에 의해 정의된 (Defined by the Structure Commission of the International Zeolite Association)"은 "Atlas of Zeolite Framework Types" ed. Baerlocher et al., Sixth Revised Edition (Elsevier 2007)에 기재된 구조들에 포함되는 구조들을 의미하고자 하지만, 이에 제한되는 것은 아니며, 상기 문헌은 그 전체 내용이 본원에 참고로서 포함된다.
- [0020] "선택적 촉매 환원 (Selective Catalytic Reduction)" 또는 "SCR"은 산소의 존재 하에 (일반적으로 암모니아를 이용한) NO_x가 환원되어 질소와 H₂O를 형성하는 것을 나타낸다.
- [0021] "배기 가스 (Exhaust gas)"는 산업 공정 또는 작동에서, 그리고 예컨대 임의의 형태의 자동차로부터의 내부 연소 엔진에 의해 형성되는 임의의 폐가스를 나타낸다.
- [0022] 제올라이트와 같은 결정체 미소공성 알루미늄실리케이트와 관련된 독특한 공극 구조는, 광범위한 적용, 예컨대 촉매, 흡착제, 및 이온 교환체로서의 적용에 있어 이들의 성공적인 사용을 이끌어왔다. 특히, 이의 독특한 3차원의 12-고리 채널 시스템, 및 이의 높은 열 안정성의 조합은, 베타 제올라이트를 가장 중요한 산업 제올라이트 중 하나가 되게 하였다. 전통적으로, 이러한 제올라이트는 유기 구조 유도제 (SDAs)를 함유하는 전구체 물질로부터 제조되었다. 베타 제올라이트 (예컨대 TEAOH 및 디벤질-디메틸암모늄 히드록사이드)를 제조하는데 일반적으로 사용되는 SDA는 비싼 뿐만 아니라, 이들은 제올라이트 뼈대에 불가피하게 캡슐화되어, 이들의 제거를 위해서는 제거 단계, 예컨대 열 처리가 필요하다. 또한, 유기 SDA가 베타 제올라이트를 제조하기 위해 사용되는 경우, 높은 실리카 생성물들이 일반적으로 수득된다. 예컨대, 합성 베타 제올라이트의 일반적인 SAR은 20 이상, 보통 40 이상이다.
- [0023] 본 발명에 따라, 금속 함유 베타 제올라이트가 유기 구조 유도제 (SDA)를 사용하지 않고도 생성될 수 있음이 발견되었다. 유기 템플레이트의 사용을 피함으로써, 결과적으로 생성된 베타 제올라이트는 결정체 물질 내에 원치 않는 유기 물질들을 갖지 않는다. 결과적으로, 하나 이상의 합성-후 처리, 예컨대 결정화된 물질로부터 SDA를 제거하기 위한 하소(calcination)가 불필요하다.
- [0024] 따라서, 본원에는 유기 구조 유도제 (SDA)와 결코 접촉하지 않는 금속-함유 제올라이트 베타 및 이의 제조 방법이 개시되어 있다. 일 구현예에서, 제올라이트 베타는 5 내지 20의 범위, 바람직하게는 12 이하, 예컨대 5 내지 11의 범위의 SAR을 갖는다.
- [0025] 일 구현예에서, 본원에 개시된 제올라이트 베타는 0.1 마이크론 초과와 결정 크기, 예컨대 0.2 내지 5 마이크론 범위의 결정 크기를 갖는다.
- [0026] 일 구현예에서, 제올라이트 베타의 금속 부분은, 다양한 방법으로, 예컨대 액체-상, 또는 고체 이온 교환, 또는 함침에 의해 제올라이트 베타에 도입되거나, 직접-합성에 의해 제올라이트 베타에 포함될 수 있는 구리 또는 철

을 포함한다. 일 구현예에서, 금속 부분은 물질의 총 중량의 1.0중량% 이상, 예컨대 물질의 총 중량의 1.0-10.0중량%의 범위를 구성한다.

- [0027] 일 구현예에서, 제올라이트 베타의 금속 부분은 물질의 총 중량의 1.0 내지 0.0중량% 범위의 양으로 철을 포함하며, 여기서 철의 60% 이상은 교환된 위치(exchanged sites)에 격리된(isolated) 양이온으로서 존재한다.
- [0028] 다른 구현예에서, 제올라이트 베타의 금속 부분은 물질의 총 중량의 1.0 내지 10.0중량%의 범위의 양으로 구리를 포함한다.
- [0029] 철의 공급원은 일반적으로 철 염이며, 질산 제2철, 염화 제2철, 염화 제1철, 및 황산 제2철로부터 선택된다.
- [0030] 구리의 공급원은 일반적으로 초산동(cupric acetate), 염화 제2구리, 수산화 제2구리, 초산 제2동 및 황산동으로부터 선택된다.
- [0031] 또한 금속 함유 제올라이트 베타를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 일반적으로, 본 방법은 우선 NaOH 및 알루미늄의 공급원을 포함하는 수용액을 제조함으로써 금속-함유 베타 제올라이트를 제조하는 것에 관한 것이다. 본원의 개시 내용에 사용될 수 있는 알루미늄의 공급원들의 제한 없는 예들에는 소듐 알루미늄에이트, 알루미늄 히드록사이드, 알루미늄, 알루미늄 니트레이트, 및 알루미늄 셀페이트가 포함된다.
- [0032] 다음으로, 실리카의 공급원이 상기 용액에 첨가되고 혼합된다. 실리카의 공급원은, 일반적으로 격렬한 교반 조건 하에 첨가되는 실리카 겔 또는 실리카 졸을 포함할 수 있다. 사용될 수 있는 실리카의 다른 공급원의 제한 없는 예들에는 공지된 실리케이트, 예컨대 실리카 겔, 소듐 실리케이트, 및 소듐 메타실리케이트 뿐만 아니라 콜로이드 실리카, 침강 실리카, 실리카-알루미나 등이 포함된다.
- [0033] 다음으로, 제올라이트 베타의 공급원이 슬러리의 실리카 함량에 대하여 일반적으로 약 1 내지 15중량%의 범위, 예컨대 10중량%의 양으로 첨가된다. 베타 제올라이트의 공급원은 상업적으로 입수가능한 베타(Beta)이다. 일 구현예에서, 제올라이트 베타의 공급원은 베타 뼈대 구조를 지닌 제올라이트 물질을 포함하는 시드 결정체이다. 반면 혼합물은 임의의 공지된 수단에 의해 준비될 수 있다. 일 구현예에서, 휘저음(agitation) 또는 교반(stirring)에 의한 혼합이 사용된다. 약 30분간 혼합시킨 후에, 겔이 형성된다. 혼합 시간은 24시간 이하, 또는 심지어 48시간 이하일 수 있다.
- [0034] 다음으로, 겔이 가열되어 생성물이 형성된다. 결정화 단계의 기간은 최종 생성물의 원하는 파라미터, 예컨대 결정 크기 및 순도에 따라 다르다. 합성은 순수한 제올라이트 베타가 형성되면 중단된다. 일 구현예에서, 결정화 단계는 24 내지 200시간, 예컨대 40 내지 150시간, 또는 심지어 50 내지 125시간 범위의 시간 동안 100℃ 내지 200℃ 범위의 온도, 예컨대 125℃에서 오토클레이브에서 겔을 가열하는 것을 포함한다.
- [0035] 제올라이트의 상업적인 제조에 있어 원료를 효율적으로 사용하는 것이 중요하다. SDA가 없는 제올라이트 베타의 합성에서, 실리카 이용률이 가장 중요한데, 이는 합성 혼합물에서 가장 많은 성분(중량)이기 때문이다. 상업적인 제올라이트 합성에서, 실리카 이용률은 30% 초과, 예컨대 40% 초과, 또는 심지어 50% 초과여야 한다. 실리카 이용률은 생성물의 실리카-대-알루미나 비율(SAR)을, 시드 물질을 제외한 합성 혼합물의 SAR로 나눔으로써 계산될 수 있다.
- [0036] 다음으로, 결정화된 물질은 임의적으로 분리, 세척 및 건조로부터 선택되는 하나 이상의 공정으로 처리된다. 결정화된 생성물의 분리는 잘 알려진 기술, 예컨대 여과, 한외여과, 정용여과(diafiltration), 원심분리 및/또는 디칸테이션(decantation) 방법을 사용하여 발생하며, 여기서 여과 방법들은 흡입(suction) 및/또는 압력 여과 단계들을 수반할 수 있다.
- [0037] 전술한 여과, 세척 및 건조 과정들 이후에, 결정화된 생성물은 순수-상(pure-phase) 베타 제올라이트를 나타낸다.
- [0038] 임의적인 세척 단계들에 관하여, 사용될 수 있는 적합한 제제들에는 물, 알코올, 예컨대 메탄올, 에탄올 또는 프로판올, 또는 이들의 혼합물들이 포함된다. 일반적으로, 분리되고 정제된 제올라이트 물질은 페수의 pH가 6 내지 8의 범위가 될 때까지 세척된다.
- [0039] 상기 방법은 임의의 잔여 소듐을 생성물로부터 제거하는 추가적인 단계를 포함할 수 있다. 이는 일반적으로 공지된 염 등, 예컨대 Cl, SO₄, NO₃의 암모늄 염을 사용한 이온 교환 공정을 통해 수행된다. 일 구현예에서, 잔여 소듐은 원하는 염, 예컨대 NH₄NO₃의 용액에서 생성물을 슬러리화함으로써, 예컨대 NH₄NO₃ 용액(3.6 M)에서 1회 이상 고체를 슬러리화함으로써 제거된다.

- [0040] 일 구현예에서, 생성물에 금속의 양을 증가시키거나 하나 이상의 추가적인 금속을 첨가하기 위한 이온 교환 및/또는 함침 단계가 추가로 수행될 수 있다.
- [0041] 본 발명의 제조 방법 및 본 발명의 베타 제올라이트 이외에도, 개시된 본 발명의 베타 제올라이트를 사용하는 방법이 개시되어 있다. 예컨대, 디젤 엔진의 일반적인 배기 가스는 약 2 내지 15 부피%의 산소 및 약 20 내지 500 부피 ppm (parts per million)의 (일반적으로 NO 및 NO₂의 혼합물을 포함하는) 질소 산화물을 함유한다. 질소 및 H₂O를 형성하기 위한 질소 산화물과 암모니아의 환원은 금속-촉진된 제올라이트에 의해 촉매작용될 수 있으며, 이에 의해 공정은 보통 질소 산화물의 "선택적인" 촉매 환원 ("SCR")으로서 일컬어진다.
- [0042] 따라서, 또한 배기 가스 중의 질소 산화물의 선택적 촉매 환원 방법이 개시되어 있다. 일 구현예에서, 상기 방법은, 배기 가스를 5 내지 20의 SAR을 갖는 금속-함유 제올라이트 베타를 포함하는 물품과 일부 또는 전부 접촉시키는 단계를 포함하며, 여기서 제올라이트 베타는 유기 구조 유도제 (SDA) 없이 제조되며, 상기 금속이 철 및/또는 구리를 1.0중량%의 양으로, 예컨대 1-10중량% 범위의 양으로 포함한다.
- [0043] 상기 접촉 단계가 암모니아, 요소 또는 암모니아 생성 화합물의 존재 하에 수행될 수 있음이 인식된다. 암모니아 생성 화합물의 제한 없는 예들은, 암모늄 카바메이트, 암모늄 포르메이트, 암모늄 카보네이트 및 금속-암민 착물을 포함한다. 암모니아를 생성시킬 수 있는 임의의 화합물이 본원에 기재된 접촉 단계에 사용될 수 있음이 인식된다. 본 구현예에서, 접촉 단계는 일반적으로 탄화수소 화합물의 존재 하에 수행된다.
- [0044] 일 구현예에서, 본원에 기재된 물품은 채널 또는 벌집 모양의 바디; 충전층; 미소구체; 또는 구조적 단편의 형태일 수 있다. 충전층은 볼, 자갈, 펠렛, 태블릿, 압출물, 다른 입자들, 또는 이들의 조합물들을 포함할 수 있다. 구조적 단편은 플레이트 또는 튜브의 형태일 수 있다. 또한, 채널 또는 벌집 모양의 바디 또는 구조적 단편은 베타 제올라이트를 포함하는 혼합물을 압축시킴으로써 형성될 수 있다.
- [0045] 일 구현예에서, 본원에 기재된 금속-함유 제올라이트 베타는, 10 부피% 이하의 수증기의 존재 하에 16시간 동안 700℃에 노출시킨 이후에, 암모니아 생성 화합물과의 선택적 촉매 환원에 대해 200℃에서 40% 이상의 NO_x 전환을 나타낸다.
- [0046] 따라서, 일 구현예에서, 또한 배기 가스와 본원에 개시된 베타 제올라이트를 일부 또는 전부 접촉시키는 것을 포함하는, 배기 가스 중의 질소 산화물의 SCR 방법이 개시되어 있다. 여러 배기 가스 중의 질소 산화물의 배출을 줄이기 위해, 암모니아가 일반적으로 질소 산화물을 함유하는 가스 스트림에 첨가된다. 본 발명의 일 구현예에서, 암모니아는, 증가된 온도에서 본 발명의 베타 제올라이트와 접촉되는 경우, 가스 스트림으로 하여금 질소 산화물의 환원을 촉매작용하도록 사용된다.
- [0047] 일 구현예에서, 요소 용액은 가스 스트림에 암모니아를 제공하기 위해 사용될 수 있다. 이는 특히 자동차 배기 가스 처리 어플리케이션 및 고정 NO_x 환원 어플리케이션에 사용되는 경우 그러하다.
- [0048] 개시된 제올라이트로 처리될 수 있는 배기 가스 유형의 제한 없는 예들은, 디젤 엔진을 포함한, 온 앤 오프 로드 차량(on and off road vehicles)으로부터의 자동차 배기가스들을 모두 포함한다. 또한, 고정 오염원, 예컨대 발전소, 고정 디젤 엔진, 및 석탄-화력 발전소로부터의 배기가스가 처리될 수 있다. 따라서, 또한 배기가스 배출물, 예컨대 자동차 배기가스 또는 고정 오염원으로부터의 배기가스를 처리하는 방법이 개시되어 있다.
- [0049] 본 발명의 베타 제올라이트는 적절한 내화물 바인더, 예컨대 알루미늄, 벤토나이트, 실리카, 또는 실리카-알루미늄으로 코팅되거나 혼합된 미세 분말의 형태로 제공될 수 있고, 적절한 내화물 기판상에 증착된 슬러리로 형성될 수 있다. 일 구현예에서, 캐리어 기판은 "벌집" 구조를 가질 수 있다. 이러한 캐리어는 그것을 통하여 연장된 다수의 가느다란 병렬식 가스 유로를 지니는 것으로 당해 기술분야에 잘 알려져 있다. 벌집 구조를 제조하는데 사용되는 물질의 제한 없는 예들은, 코디어라이트, 멀라이트, 실리콘 카바이드, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 실리카, 알루미늄-실리카, 알루미늄-지르코니아, 스테인리스 스틸, Fe-Cr-Al 합금 및 이들의 조합물들을 포함한다.
- [0050] 다른 구현예에서, 베타 제올라이트는 (기판상의 코팅물과는 대조적으로) 별개의 형태로 제공될 수 있다. 이러한 형태의 제한 없는 예들은, 예컨대 충전층에 사용하기 위한, 펠렛, 태블릿 또는 임의의 다른 적절한 모양의 입자들을 포함한다. 본 발명에 따른 베타 제올라이트는 또한 성형 단편, 예컨대 플레이트, 튜브 등으로 형성될 수 있다.
- [0051] 상기에서 논의된 주제 이외에도, 본 개시내용은 많은 다른 예시적인 특징들, 예컨대 이후에 설명될 것들을 포함

한다. 전술한 설명 및 하기 설명은 모두 단지 예시적인 것임을 알아야 한다.

도면의 간단한 설명

[0052] 하기 도면들은 본 명세서에 통합되며 본 명세서의 일부를 구성한다.

도 1은, 본 개시내용에 따른 샘플 및 비교 샘플 상에서, 밸런스 공기가 있는 10% 증기에서 16시간 동안 700℃에서 증기로 쪼여진 Fe-베타 물질 상에서의 NO 전환을 보여주는 그래프이다.

도 2는 실시예 1의 X-선 회절 패턴이다.

도 3은 실시예 3의 X-선 회절 패턴이다.

도 4는 실시예 4의 X-선 회절 패턴이다.

도 5는 실시예 1의 물질의 주사전자현미경 이미지이다.

도 6은 실시예 3의 물질의 주사전자현미경 이미지이다.

도 7은 실시예 4의 물질의 주사전자현미경 이미지이다.

도 8은 Fe-교환된 제올라이트 베타 및 모데나이트 샘플들의 NH₃-SCR 활성을 보여주는 그래프이다 [증기 쏘임: 10% 증기/공기에서 16시간 동안 700℃, SCR: 500 ppm NO, 500 ppm NH₃, 5% O₂, 밸런스 비활성 물질(balance inert), SV: 60000 h⁻¹].

도 9는 여러 양의 Fe로 교환된 실시예 4의 NH₃-SCR 활성을 보여주는 그래프이다 [증기 쏘임: 10% 증기/공기에서 16시간 동안 700℃, SCR: 500 ppm NO, 500 ppm NH₃, 5% O₂, 밸런스 비활성 물질, SV: 60000 h⁻¹].

도 10은 갓 만든 Fe-교환된 제올라이트 베타, 모데나이트, 및 Y 샘플들의 NH₃-SCR 활성을 보여주는 그래프이다 [SCR: 500 ppm NO, 500 ppm NH₃, 5% O₂, 밸런스 비활성 물질, SV: 60000 h⁻¹].

도 11은 갓 만든 증기 쏘임 Cu-베타의 NH₃-SCR 활성을 보여주는 그래프이다 [증기 쏘임: 10% 증기/공기에서 16시간 동안 700℃; SCR: 500 ppm NO, 500 ppm NH₃, 5% O₂, 밸런스 비활성 물질, SV: 60000 h⁻¹].

도 12는 스펙트럼을 기록하기 이전에 하기 조건 하에 처리된 Fe-교환된 제올라이트 베타 샘플들의 UV 데이터를 보여주는 그래프이다: 10% 증기/공기에서 16시간 동안 700℃에서 증기를 쏘임; 400℃로 인-시튜에서 탈수시키고, 이어서 주위 온도로 냉각시킴.

도 13은 여러 양의 Fe로 교환된 실시예 4의 UV 데이터를 보여주는 그래프이다. 스펙트럼을 기록하기 이전에, 물질을 다음과 같이 처리하였다: 10% 증기/공기에서 16시간 동안 700℃에서 증기를 쏘임; 400℃로 인-시튜에서 탈수시키고, 이어서 주위 온도로 냉각시킴.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0053] 실시예 1. 유기물이 없는 베타 (SAR = 10.3)의 합성 및 그 다음 Fe-베타 (4.0중량%의 Fe, SAR = 10.3)를 제조하기 위한 Fe-교환

[0054] 물, NaOH (50%) 및 소듐 알루미늄네이트 (23.5%의 Al₂O₃, 19.6%의 Na₂O)를 함께 혼합하였다. 실리카 겔 (PQ Corporation)을 용액에 첨가하고 1시간 동안 격렬하게 혼합하였다. 마지막으로, 상업적으로 입수가능한 제올라이트 베타 (Zeolyst International)를 슬러리의 실리카 함량에 대해 5중량%의 양으로 상기 혼합물에 첨가하고, 30분간 교반시켰다. 겔은 하기의 물 조성을 지녔다:

[0055] 15.0 SiO₂ : 1.0 Al₂O₃ : 3.8 Na₂O : 259 H₂O

[0056] 겔을 45-mL Parr 분무기(bomb)에 적재하고, 120시간 동안 125℃로 고정된 조건 하에 가열시켰다. 냉각시킨 후에, 생성물을 여과 및 세척에 의해 회수하였다. 생성물의 X-선 회절 패턴은 순수한 상의 제올라이트 베타를 나타내었다.

- [0057] 잔여 소듐을 제거하기 위해, 고체를 3.6M의 NH_4NO_3 용액 내에서 슬러리화하고, 2시간 동안 90℃에서 교반시켰다. 이러한 NH_4NO_3 교환 프로세스를 두 번 반복하였다. 여과, 세척, 및 건조시킨 후에, 최종 생성물은 10.3의 실리카-대-알루미나 비율 (SAR)을 지녔다. 생성물의 BET 표면적은 665 m^2/g 이었으며, 미소공 부피는 0.23 cc/g 이었다.
- [0058] 샘플을 그 다음 2시간 동안 70℃에서 FeSO_4 용액으로 이온 교환시켰다. 여과, 세척, 및 건조시킨 후에, Fe-베타 생성물은 4.0중량%의 Fe를 함유했다.
- [0059] 10% 증기/공기에서 16시간 동안 700℃에서 증기를 쏘인 후에, 물질의 BET 표면적은 461 m^2/g 이었으며, 미소공 부피는 0.15 cc/g 이었다.
- [0060] **실시예 2. (비교예): 수성 이온-교환에 의한 Fe-베타 (1.0중량%의 Fe, SAR=25)**
- [0061] Zeolyst로부터의 상업적인 베타 제올라이트 (CP 814E, SAR=25)를 2시간 동안 80℃에서 FeCl_2 용액으로 이온 교환시켰다. 여과, 세척, 및 건조시킨 후에, Fe-베타 생성물은 1.0중량%의 Fe, 693 m^2/g 의 BET 표면적, 0.19 cc/g 의 미소공 부피를 지녔다.
- [0062] 10% 증기/공기에서 16시간 동안 700℃에서 증기를 쏘인 후에, 물질의 표면적은 590 m^2/g 이었고, 미소공 부피는 0.16 cc/g 였다.
- [0063] **실시예 3. 유기물이 없는 베타의 합성**
- [0064] 물, NaOH (50%) 및 소듐 알루미늄에이트 (23.5% Al_2O_3)를 함께 혼합하였다. 실리카 겔 (PQ Corporation)을 용액에 첨가하고, 1시간 동안 격렬하게 혼합하였다. 마지막으로, 상업적으로 입수가능한 제올라이트 베타 (Zeolyst International)를 슬러리의 실리카 함량에 대해 10중량%의 양으로 혼합물에 첨가하고, 24시간 동안 교반시켰다. 겔은 하기 물 조성을 지녔다:
- [0065] 32.8 SiO_2 : 1.0 Al_2O_3 : 9.2 Na_2O : 794 H_2O
- [0066] 겔을 2-리터 Parr 오토클레이브에 적재하고, 47시간 동안 125℃에서 고정된 조건 하에 가열시켰다. 냉각시킨 후에, 생성물을 여과 및 세척에 의해 회수하였다. 생성물의 X-선 회절 패턴은 순수한 상의 베타 제올라이트를 나타내었다.
- [0067] 잔여 소듐을 제거하기 위해, 고체를 3.6M의 NH_4NO_3 용액에서 슬러리화시키고, 2시간 동안 90℃에서 교반시켰다. 이러한 NH_4NO_3 교환 프로세스를 두 번 반복하였다. 여과, 세척, 및 건조시킨 후의 물질의 성질을 표 1에 열거하였다.
- [0068] 샘플을 그 다음 2시간 동안 70℃에서 FeSO_4 용액으로 이온 교환시키고, 이어서 여과, 세척 및 건조시켰다. Fe 함량, 표면적 및 미소공 부피를 표 2에 열거하였다.
- [0069] **실시예 4. 유기물이 없는 베타의 합성**
- [0070] 물, NaOH (50%) 및 소듐 알루미늄에이트 (23.5%의 Al_2O_3)를 함께 혼합하였다. 실리카 겔 (PQ Corporation)을 용액에 첨가하고, 1시간 동안 격렬하게 혼합시켰다. 마지막으로, 상업적으로 입수가능한 제올라이트 베타 (Zeolyst International)를 슬러리의 실리카 함량에 대해 10중량%의 양으로 혼합물에 첨가하고, 24시간 동안 교반시켰다. 겔은 하기 물 조성을 지녔다.
- [0071] 22.0 SiO_2 : 1.0 Al_2O_3 : 6.2 Na_2O : 337 H_2O
- [0072] 겔을 2-리터 Parr 오토클레이브에 적재하고, 100 rpm에서 교반시키면서 52시간 동안 25℃에서 가열시켰다. 냉각시킨 후에, 생성물을 여과 및 세척에 의해 회수하였다. 생성물의 X-선 회절 패턴은 순수한 상의 베타 제올라이트를 나타내었다.
- [0073] 잔여 소듐을 제거하기 위해, 고체를 3.6M의 NH_4NO_3 용액에서 슬러리화시키고, 2시간 동안 90℃에서 교반시켰다. 이러한 NH_4NO_3 교환 프로세스를 두 번 반복하였다. 여과, 세척, 및 건조 후의 물질의 성질을 표 1에 열거하였다.

[0074] 샘플을 그 다음 2시간 동안 70℃에서 FeSO₄ 용액으로 이온 교환시키고, 이어서 여과, 세척 및 건조시켰다. Fe 함량, 표면적 및 미소공 부피는 표 2에 열거되어 있다.

[0075] 본 실시예로부터의 NH₄-교환된 베타는 또한 2시간 동안 20℃에서 FeSO₄ 용액을 사용하여 상이한 Fe-로딩을 얻기 위해 이온-교환시켰으며, 이어서 여과, 세척 및 건조시켰다.

[0076] 본 실시예로부터의 NH₄-교환된 베타는 또한 4.8%의 Cu를 함유하는 샘플을 얻기 위해 구리 니트레이트로 이온-교환시켰다.

[0077] 표 1. NH₄-교환된 유기물이 없는 베타 샘플들의 성질

실시예	1	2	3	4
결정 크기 (마이크론)	0.4-0.6	0.1	0.1-0.3	0.2-0.5
SAR (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 몰 비율)	10.3	23	10.8	9.3
표면적 (m ² /g)	665	696	679	672
미소공 부피 (cc/g)	0.23	0.18	0.23	0.23
산도 (mmol/g)	2.1	1.0	2.1	2.0
합성에서 실리카 이용률 (%)	69	-	33	42

[0078]

[0079] 표 2. 갓 만든 형태 및 10% 물/공기에서 16시간 동안 700℃에서 증기를 켜 후의 Fe-교환된 베타 샘플의 성질

실시예	1	2	3	4
Fe (wt%)	4.0	1.0	3.4	2.0
갓 만든 샘플				
표면적 (m ² /g)		693	621	624
미소공 부피 (cc/g)		0.19	0.21	0.22
10% 물/공기에서 16시간 동안 700℃에서 증기를 켜 샘플				
표면적 (m ² /g)	461	590	476	494
미소공 부피 (cc/g)	0.15	0.16	0.16	0.16
표면적 보유 (%)		85	77	79

[0080]

[0081] 실시예 5 (비교예). 수성 이온-교환에 의한 Fe-모데나이트 (1.5중량%의 Fe, SAR=14)

[0082] Zeolyst로부터의 상업적인 모데나이트 제올라이트 (SAR=14)를 2시간 동안 70℃에서 FeSO₄ 용액으로 이온-교환시켰다. 여과, 세척 및 건조시킨 후에, Fe-모데나이트 생성물은 1.5중량%의 Fe, 522 m²/g의 BET 표면적 및 0.19 cc/g의 미소공 부피를 지녔다.

[0083] 10% 증기/공기에서 16시간 동안 700℃에서 증기를 켜 후, 물질의 표면적은 460 m²/g이었고, 미소공 부피는 0.15 cc/g이었다.

[0084] 실시예 6 (실시예). 수성 이온-교환에 의한 Fe-Y (1.5중량%의 Fe, SAR=5.5)

[0085] Zeolyst로부터의 상업적인 Y 제올라이트 (CBV 500, SAR=5.5)를 Fe-교환시켰다. 여과, 세척 및 건조시킨 후에, Fe-Y 생성물은 1.5중량%의 Fe, 759 m²/g의 BET 표면적 및 0.27 cc/g의 미소공 부피를 지녔다.

[0086] 페리알루미노실리케이트 제올라이트를 이용한 NO의 NH₃-SCR

[0087] 환원제로서 NH₃를 사용한 NO 전환에 대한 Fe-베타의 활성을 플로우-쓰로우(flow-through) 타입 반응기에서 평가하였다. 분말 제올라이트 샘플에 압력을 가하고 35/70 메쉬로 채를 쳤으며, 석영 튜브 반응기에 적재하였다. 가스 스트림은 500 ppm NO, 500 ppm NH₃, 5% O₂, 및 밸런스(balance) N₂를 함유하였다. 모든 반응에 대한 시간당 공간 속도는 60,000 h⁻¹이었다. 반응기 온도가 올라갔으며(ramped), NO 전환은 각각의 온도 간격에서 적외선 분석기를 사용하여 측정하였다. 도 1은 10% H₂O/공기에서 16시간 동안 700℃에서 증기로 쏘인 Fe-베타 샘플들 상에서의 NO와 NH₃의 SCR을 비교한다.

[0088] Fe-함유 제올라이트의 FT-UV 분광학

[0089] 400℃에서 인-시튜에서 배기 후에 증기로 쏘여진 Fe-샘플들 상에서 주위 온도에서 200 내지 400 nm의 UV 스펙트럼을 수집하였으며, 이는 도 12 및 13에 도시되어 있다. 스펙트럼을 R² > 0.99의 피트(fit) 정확도를 갖는 192, 209, 228, 266 및 308 nm (각 피크에 대해 +/-10 nm 변화) 중심의 5 Gaussian 피크로 디콘볼루션하였다(deconvoluted). 피크 면적뿐만 아니라 피크 면적 백분율도 표 3에 도시하였다. 300 nm 미만으로 중심이 있는 피크들은 분리된 Fe-종과 관련이 있는 반면, 300 nm 초과인 피크들은 올리고머 Fe-종과 관련이 있다. 실시예 4에서 제조된 베타를 기초로 하는 여러 Fe-로딩의 Fe-교환된 물질은 80% 이상의 Fe를 격리된 Fe-부분들로서 지니며, 반면 비교예 2는 73%를 격리된 부분들로 지닌다.

[0090] 표 3. 도 13으로부터의 UV 데이터의 피크 인테그레이션

실시에	4	4	4	4	2
Fe (중량%)	0.6	1.0	1.7	2.0	1.0
200℃에서 NO _x 의 전환 (%)	19	38	55	84	28
총 면적 (KM x nm)	105	184	287	350	140
피크 위치	면적 (KM x nm)	면적 (KM x nm)	면적 (KM x nm)	면적 (KM x nm)	면적 (KM x nm)
192 nm	6	5	7	7	12
209 nm	21	40	55	87	13
228 nm	27	47	73	101	33
266 nm	33	62	97	98	44
308 nm	19	31	55	57	38
피크 위치	면적 %	면적 %	면적 %	면적 %	면적 %
192 nm	5	3	3	2	9
209 nm	20	22	19	25	9
228 nm	26	25	25	29	24
266 nm	31	33	34	28	31
308 nm	18	17	19	16	27
퍼센트 분리된 Fe (<300 nm)	82	83	81	84	73

[0091]

[0092]

NH₃-SCR 활성은 209 및 228 nm에 중심이 있는 UV 피크의 피크 면적과 상당히 관련성이 있으며, 즉 피크 면적이 넓을수록, 물질이 보다 활성이다. 예컨대, 1.0% Fe를 갖는 실시예 4에서의 베타는 209 및 228 nm에서 각각 40 및 47 면적 유닛 (KM 유닛×nm)의 피크 면적을 가지며, 200℃에서 38%의 NO_x 전환을 가진다. 1.7% Fe를 갖는 실시예 4에서의 베타는 209 및 228 nm에서 각각 55 및 73 KM 유닛×nm의 피크 면적을 가지며, 55%의 NO_x 전환을 가진다. 2.0%의 Fe를 갖는 실시예 4에서의 제올라이트 베타는 209 및 228 nm에서 각각 87 및 101 KM 유닛×nm의 피크 면적을 가지며, 84%의 NO_x 전환을 가진다. NO_x 전환의 증가는 209 및 228 nm에서 피크 면적의 증가와 동시에 발생하며, 이는 이들 밴드들이 이들 물질들에서의 NH₃-SCR에 대한 활성 부분들과 관련 있음을 제시한다.

[0093]

별도로 나타내지 않으면, 명세서 및 청구항에 사용되는 성분의 양, 반응 조건 등을 표시하는 모든 숫자들은, 용어 "약"에 의해 모든 경우들에서 변경되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 나타내지 않는 한, 하기 명세서 및 첨부된 청구항에 기술된 숫자로 나타낸 파라미터들은 본 발명에 의해 얻고자 하는 원하는 성질에 따라 다를 수 있는 근사치들이다.

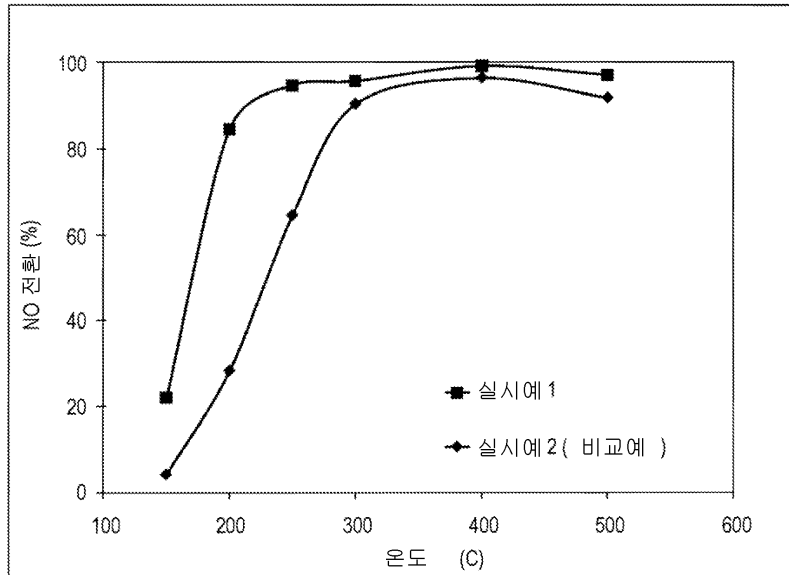
[0094]

본 발명의 다른 구현예들은 본원에 개시된 본 발명의 명세서 및 실행을 고려해 볼 때 당업계의 통상의 기술자에게 명백할 것이다. 명세서 및 실시예들이 단지 예시적인 것으로 고려되며, 본 발명의 실제 범위와 정신은 하기

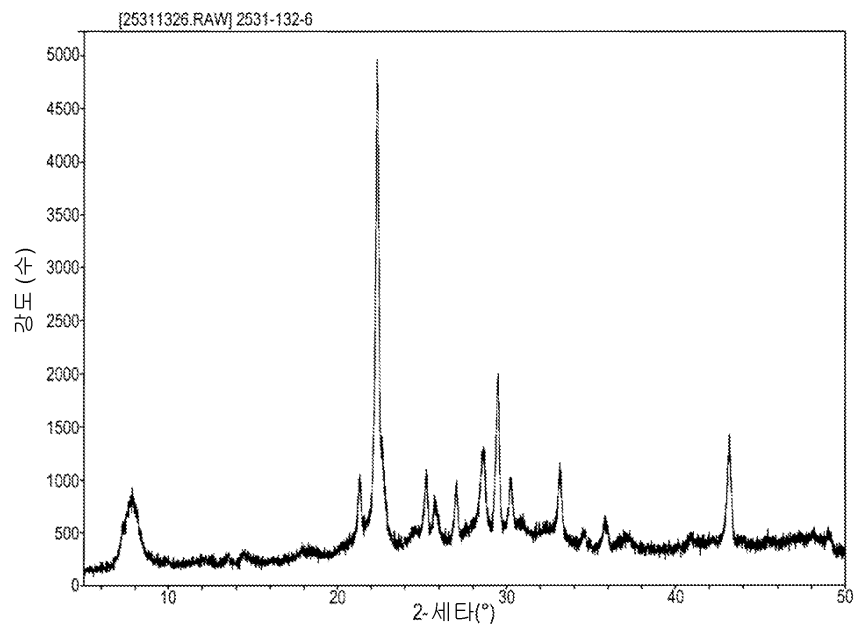
청구항에 의해 나타내어짐을 의도한다.

도면

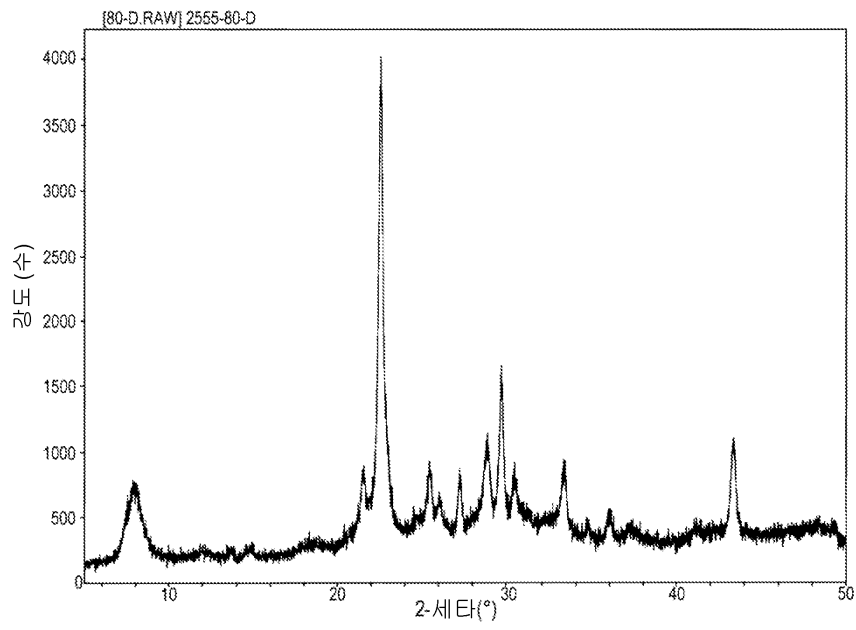
도면1



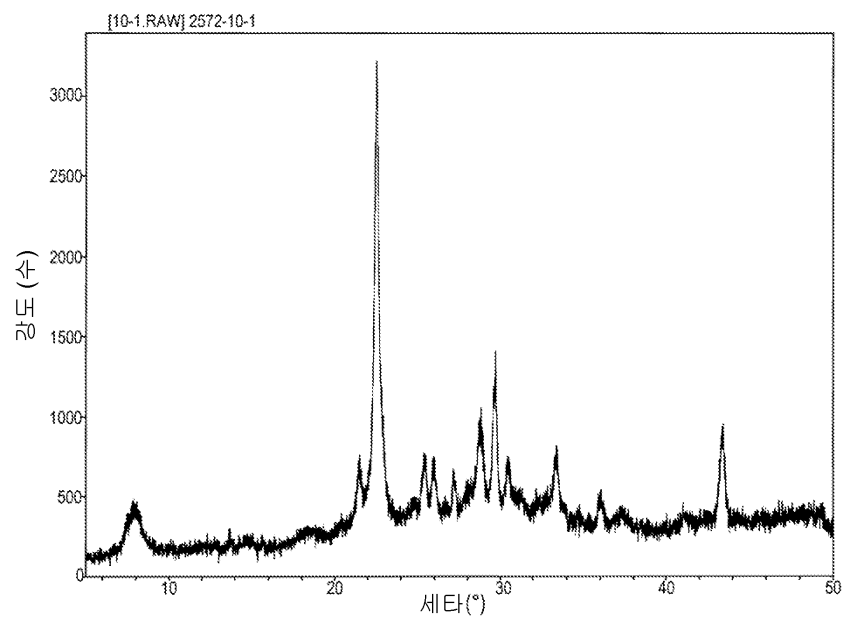
도면2



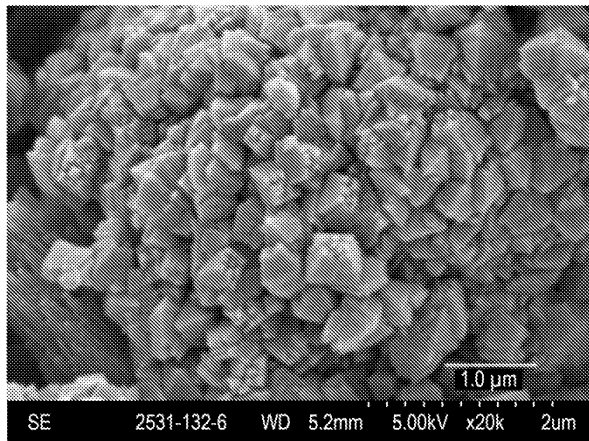
도면3



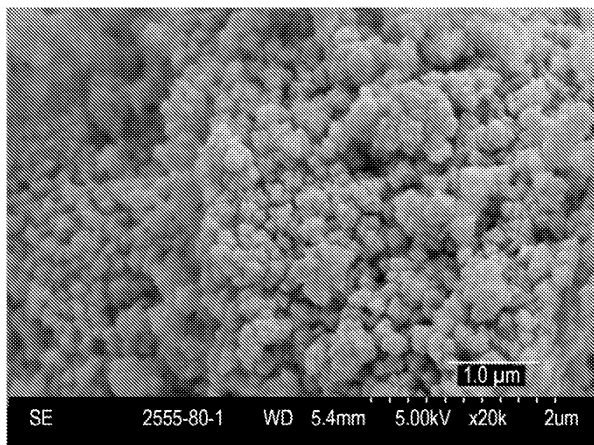
도면4



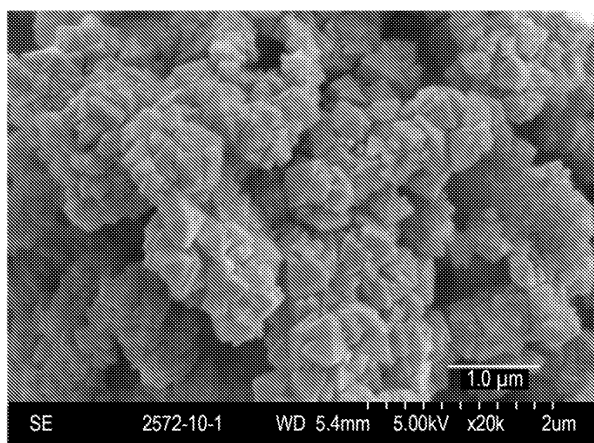
도면5



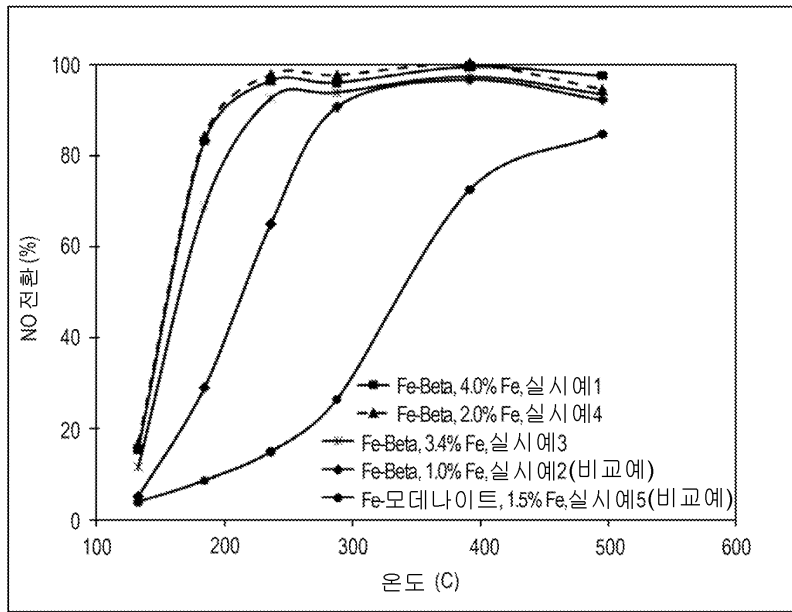
도면6



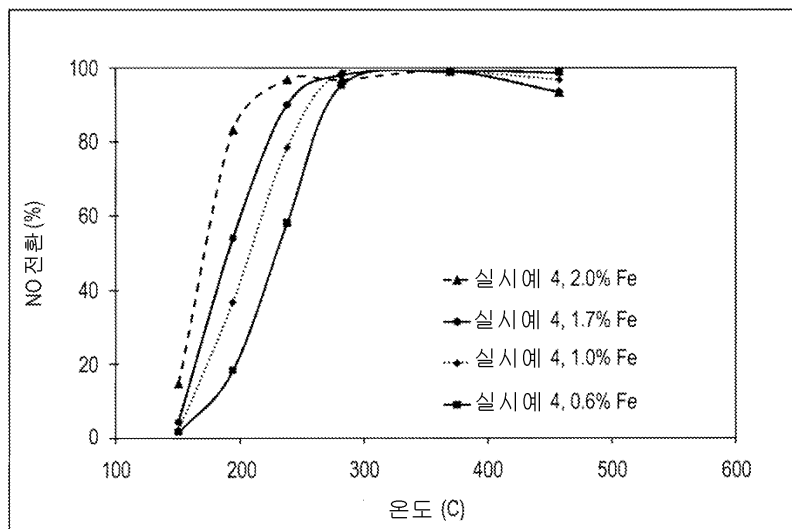
도면7



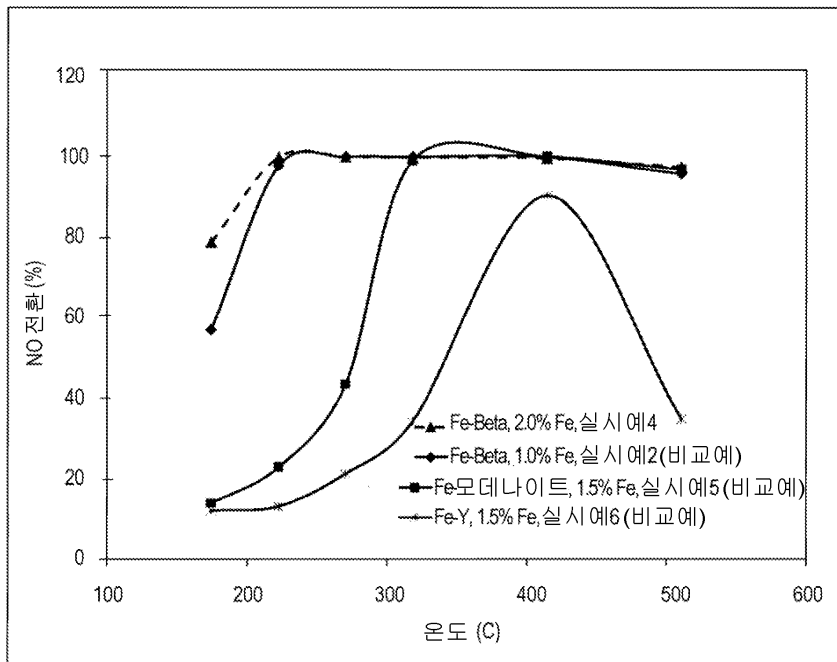
도면8



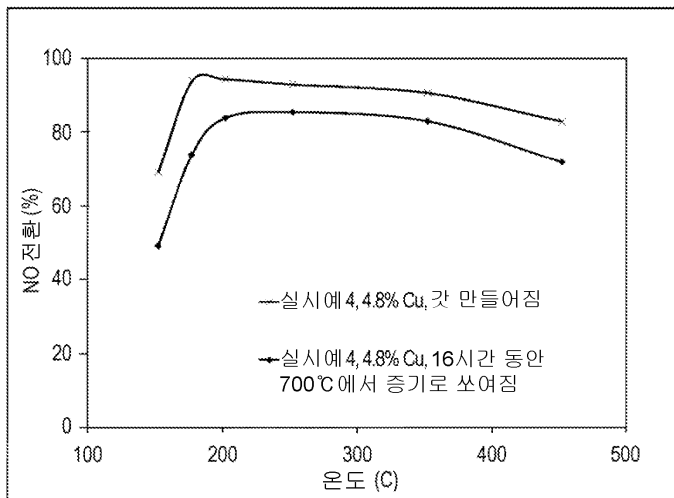
도면9



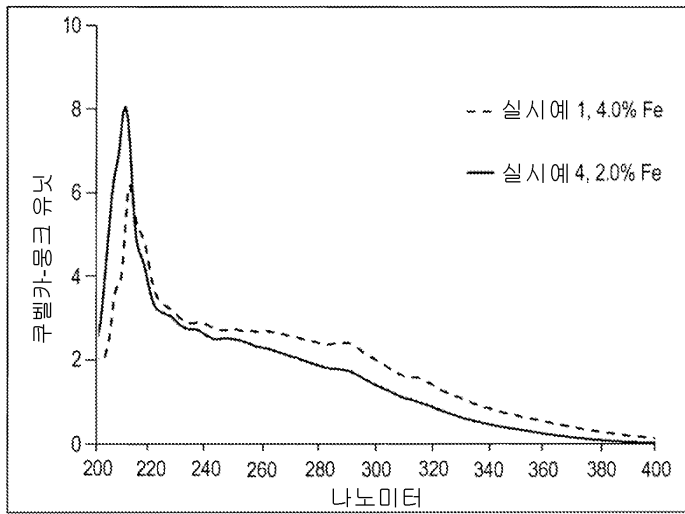
도면10



도면11



도면12



도면13

