



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월21일
(11) 등록번호 10-1950670
(24) 등록일자 2019년02월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/02 (2006.01) B01D 53/94 (2006.01)
B01J 29/76 (2006.01) B01J 29/85 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7017797
(22) 출원일자(국제) 2011년12월08일
심사청구일자 2016년12월07일
(85) 번역문제출일자 2013년07월08일
(65) 공개번호 10-2014-0035323
(43) 공개일자 2014년03월21일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/072190
(87) 국제공개번호 WO 2012/076648
국제공개일자 2012년06월14일
(30) 우선권주장
10015547.2 2010년12월11일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
US04323481 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 8 항

(73) 특허권자
우미코레 아게 운트 코 카게
독일 63457 하나우-볼프강 로텐바허 샤우체 4
(72) 발명자
원 페이
독일 63796 칼 암 마인 임 마인펠트 7
사우스워드 배리 더블유., 엘.
미국 오클라호마주 74015 카투스 아파트먼트 738
이스트 애드머럴 플레이스 20214
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

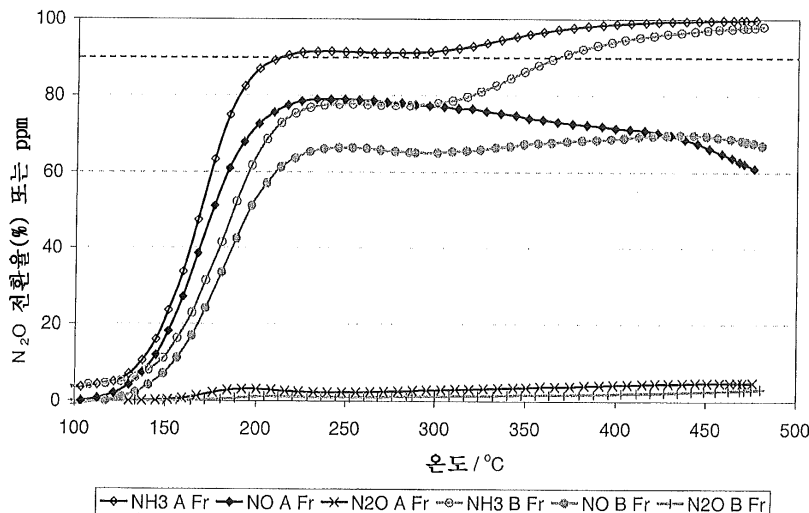
심사관 : 김란

(54) 발명의 명칭 금속 도핑된 제올라이트 및 제오타입의 제조 방법 및 질소 산화물의 촉매 정화에 대한 이들의 적용

(57) 요약

본 발명은 이온-교환된(금속 도핑된, 금속-교환된) 제올라이트 및 제오타입의 제조 방법에 관한 것이다. 특히, 상기 적용된 방법은 제올라이트 물질의 채널들 내에 이온을 도입하는 승화 단계를 사용한다. 따라서, 당해 건조 과정에 따르면 용매가 연관되지 않으며, 이는, 당해 분야에 공지된 습식 교환 공정과 관련된 특정한 문제점들을 제거한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

용언 리스버트

독일 63607 베호터스바흐 슈페샤르트슈트라쎬 85

호프만 알렉산더

독일 63456 하나우 알브레히트-뒤러-슈트라쎬 6

헤라인 다닐

독일 60487 프랑크푸르트 프리츠라러 슈트라쎬 10

(56) 선행기술조사문헌

US04992158 A*

WO2008009453 A2*

EP00749781 A2*

Materials Research Bulletin 38 (2003)
1993-2007

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

금속 도핑된 제올라이트(Zeolite) 또는 제오타입(Zeotype)의 제조 방법에 따라 제조된 물질 또는 물질들의 혼합물을 포함하는 촉매로서,

상기 방법은

i) 화학식 I의 구조를 갖는, 전이 금속 및 리간드로 만들어진 착물을 포함하는 하나 이상의 전구체 화합물 또는 화합물들과 제올라이트 또는 제오타입과의 건조한 균질 혼합물(dry intimate mixture)을 제공하는 단계:

화학식 I



위의 화학식 I에서,

M은 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag 및 Ce로 이루어진 그룹으로부터 선택된 금속이고;

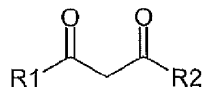
L¹은 카보닐, 아민, 알킬, 알콕시, 알켄, 아렌, 또는 포스핀이고;

m은 0 내지 6 범위의 수이고;

n은 M의 원자가(valence)와 동일한 수이고;

L²는 디케토네이트, 케토이미네이트 또는 화학식 II의 리간드이다:

화학식 II



위의 화학식 II에서,

R1 및 R2는 독립적으로 알킬, 치환된 알킬, 아릴, 치환된 아릴, 아실 및 치환된 아실이다;

ii) 상기 전구체 화합물을 이동 및 분해시키도록 감압 없이 상기 혼합물을 200 내지 650℃의 온도에서 12시간 이하로 하소시키는 단계 및

iii) 상기 금속 도핑된 제올라이트 또는 제오타입을 수득하는 단계

를 포함하고,

상기 촉매는, 관류(flow through) 세라믹 모놀리스(monolith), 금속 기관 발포체 위에 또는 벽-유동 필터(wall-flow filter) 기관 위에 코팅된 알루미늄, 티타니아, 비-제올라이트성 실리카-알루미늄, 실리카, 지르코니아 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 불활성 내화성 결합제(inert refractory binder)를 포함하는, 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제올라이트 또는 제오타입이 CHA, AEI, AFT, AFX, DDR, ERI, ITE, ITW, KFI, LEV, LTA, PAU, RHO 및 UFI 로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것인, 촉매.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 물질 또는 물질들의 혼합물 및 상기 결합제가 관류 세라믹 모놀리스, 금속 기관 발포체 위의 또는 벽-유동 필터 기관 위의 개별적인 지역(zone)들에 코팅되는, 촉매.

청구항 4

금속 도핑된 제올라이트(Zeolite) 또는 제오타입(Zeotype)의 제조 방법에 따라 제조된 물질 또는 물질들의 혼합물의 압출을 통해 형성된 모놀리스 촉매로서,

상기 방법은

i) 화학식 I의 구조를 갖는, 전이 금속 및 리간드로 만들어진 착물을 포함하는 하나 이상의 전구체 화합물 또는 화합물들과 제올라이트 또는 제오타입과의 건조한 균질 혼합물(dry intimate mixture)을 제공하는 단계:

화학식 I



위의 화학식 I에서,

M은 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag 및 Ce로 이루어진 그룹으로부터 선택된 금속이고;

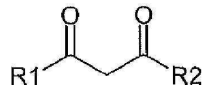
L¹은 카보닐, 아민, 알킬, 알콕시, 알켄, 아렌, 또는 포스핀이고;

m은 0 내지 6 범위의 수이고;

n은 M의 원자가(valence)와 동일한 수이고;

L²는 디케토네이트, 케토이미네이트 또는 화학식 II의 리간드이다:

화학식 II



위의 화학식 II에서,

R1 및 R2는 독립적으로 알킬, 치환된 알킬, 아릴, 치환된 아릴, 아실 및 치환된 아실이다;

ii) 상기 전구체 화합물을 이동 및 분해시키도록 감압 없이 상기 혼합물을 200 내지 650°C의 온도에서 12시간 이하로 하소시키는 단계 및

iii) 상기 금속 도핑된 제올라이트 또는 제오타입을 수득하는 단계

를 포함하는, 모놀리스 촉매.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 제올라이트 또는 제오타입이 CHA, AEI, AFT, AFX, DDR, ERI, ITE, ITW, KFI, LEV, LTA, PAU, RHO 및 UFI 로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것인, 모놀리스 촉매.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 촉매가 질소의 산화물들의 선택적 촉매 환원을 위해 사용된, 촉매.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 촉매의 유입에서 NH₃:NO_x 비율이 용적을 기준으로 1:0.5 내지 1:2가 되도록 질소-함유 환원제가 도입되는, 촉매.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 촉매의 유입에서 기록된 NO:NO₂ 비율이 용적을 기준으로 1:0 내지 1:3인, 촉매.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

발명의 설명

발명의 내용

- [0001] 본 발명은 금속 도핑된 제올라이트(Zeolite) 및 제오타입(Zeotype)의 제조 방법에 관한 것이다. 특히, 상기 적용된 방법은 제올라이트 물질의 채널들/케이지들 내에 금속을 도입하는 승화 단계를 사용한다. 따라서, 당해 건조 과정에 따르면 용매가 포함되지 않으며, 이는, 습식 교환, 함침 또는 당해 분야에 공지된 기타 금속 첨가 공정과 관련된 몇몇 단점들을 제거한다.
- [0002] 금속 도핑된 제올라이트 또는 제오타입, 및 이들의, 특히, 예를 들면 폐기물 또는 배기 기체로부터의 질소 산화물의 촉매 전환에서의 용도가 당해 분야에 공지되어 있다. 상기 금속 도핑된 제올라이트 및 제오타입은 적어도 하나의 촉매적으로 활성인 금속성 성분으로 도핑된다. 촉매적으로 활성인 금속 성분은 통상적으로 전이 금속, 특히 구리 또는 철 등과 같은 촉매적으로 활성인 금속이다. 이들 금속 도핑된 제올라이트 및 제오타입은 특히 순수한 형태로 또는 촉매 구조물 위의 코팅제의 구성분으로서 사용된다.
- [0003] 금속 첨가/교환의 공정은 '화이트(white)' 제올라이트 또는 제오타입을, 예를 들면, 차량의 배기관 내에서 우레아/NH₃(또는 유사한 N계 환원제)에 의한 산화질소 및 이산화질소(각각 NO 및 NO₂, 이하 질소 산화물 또는 NO_x)의 선택적 촉매 환원(SCR)을 촉진하는데 요구되는 촉매의 활성 형태로 전환시키는 주요 단계이다. 따라서 금속 도핑된/교환된 제올라이트 및 제오타입의 제조는 당해 주제를 다루는 광범위한 특허 및 공개 문헌에 의해 증명되듯이 상당한 학문적 및 상업적 관심 분야이다. 금속 도핑된 제올라이트의 각종 제조 방법은 몇몇 부류로 분류될 수 있다.
- [0004] 첫 번째는, 목적하는 금속에 의한 양이온(Na⁺, K⁺, NH₄⁺ 등)의 교환을 위해, 잠재적으로는 상승된 온도에서, 적절한 금속의 완충 염 용액에 의해 알칼리, 알칼리 토 또는 암모늄 제올라이트/제오타입을 처리함을 포함하는 '진정한(true)' 이온 교환이다. 당해 방법은, 그 중에서도, US 제4,961,917호, US 제6,221,324호, US 제7,049,261호, US 제7,601,662호, 제WO 2008/132452 A2호, US 출원 제2002/0016252 A1호 및 문헌[참조: Iwamoto et al., J Phys Chem 95(9)(1991) p3727-3730, Kapteijn et al., J Catal 167(1997) p256-265, Kieger et al., J Catal 183(1999) p267-280, Dedecek et al. J. Catal 200(2001) p160-170, Groothaert et al. Phys Chem Chem Phys 5(2003) p2135-2144, Moretti et al., J Catal 232(2005) p476-487, Park et al., J. Catal 240(2006) p47-57, Berthomieu et al., J Phys Chem B 110(2006) p16413-16421, Bludsky et al., Phys Chem Chem Phys 8(2006), p5535-5542, Brandenberger et al., Cat Rev 50(4)(2008) p492-531 and Sjoval et al., J Phys Chem C 113(2009) p1392-1405]에 의해 예시된다.
- [0005] 두 번째로, 금속 도핑은 적절한 전구체에 의한 양성자 또는 암모늄 제올라이트/제오타입의 수성 또는 슬러리계 함침 및 이후의 고온 하소에 의해 달성될 수 있다. 당해 방법은 때때로 이온 교환으로도 언급되지만, 교환은

이동성 이온들의 형성을 야기하는 전구체의 분해 후 하소 동안에만 발생하기 때문에, 이것은 가장 엄밀한 의미로는 정확하지 않다. 따라서 당해 공정은 '진정한' 이온 교환 보다 덜 효과적인 수 있으며, 금속 이온에 의한 구조물의 양성자의 효과적인 교체를 달성하기 위한 온도에서 불충분한 시간을 겪는 물질로 인해, 수행시에 '유도(induction)' 상(phase)을 야기할 수 있다. 당해 접근의 예는 US 제5,908,806호, US 제5,116,586호, US 제5,270,024호, US 제5,271,913호, US 제5,516,497호, US 제5,776,423호 및 문헌[참조: Lee et al., App Cat B Env 5(1994) p7-21 and Sueto et al., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 93(4) 1997 p659-664]에서 찾을 수 있다.

[0006] 또한, 금속 종들은, 예를 들면, 제EP 1,142,833 B1호 및 문헌[참조: Frache et al., Cat Today 75(2002) p359-365 and Palella et al., J Catal 217(2003) p100-106]에 보고된 Cu-ALPO-34(Me-ALPO = 금속 도핑된 알루미늄 포스페이트), Cu-APSO-34(Me-APSO = 금속 도핑된 규소-알루미늄 포스페이트) 및 관련 Me-ALPO 및 Me-APSO 시스템의 합성에서와 같은 합성 방법을 통해 골격(architecture) 구조로 직접 도입될 수 있다.

[0007] 또는, 고체 상태 이온 교환(SSIE)을 사용하여 제올라이트/제오타입으로 금속을 도입할 수 있다. 여기서, 금속 도핑은 특정한 전구체에 따라 400 내지 800°C에서 제올라이트/제오타입의 균질 혼합물(intimate mixture)과 적절한 고온 휘발성 전구체, 예를 들면, 금속 플루오르화물, 염화물 등과의 반응에 의해 달성된다. 당해 방법은 US 제5,434,114호, US 제5,545,784호 및 문헌[참조: Beyer et al., Zeolites 8(1988) p79-81, Weckhuysen et al., J Catal 175(1988) p338-346, and Brandenberger et al., Cat Rev 50(4)(2008) p492-531]에 예시되고 보다 상세히 기재된다.

[0008] 금속 변경(modification)은 화학 증착법(CVD)을 통해 달성될 수 있다. 여기서, 제올라이트는, 실온에서 휘발성 금속 전구체, 다시 통상적으로 휘발성 할라이드 또는 플루오로카본 금속 염의 포화된 증기에 노출되기 전에 '탈기'되어 500°C에서 감압하에 흡착물질, 예를 들면 물을 제거한다. 당해 접근법은 US 제6,043,177호 및 문헌[참조: Chen and Sachtler Cat Today 42(1998) p73-83 and Kuroda et al. Chem Comm 22(1997) p2241-2242]을 기반으로 한다. 추가의 그리고 다소 관련된 금속 도핑 방법은 제WO 2008/009453 A2호(또는 제EP 0 955 080 B1호)에 기재되고, 여기서, 촉매적으로 활성인 금속으로 '균질하게 분쇄된(intimately ground)' '탈기된' 암모늄 제올라이트/제오타입이, 400 내지 600°C에서 10 내지 16시간 동안 감압하에 질소-함유 화합물, 예를 들면 암모늄염의 존재하에 하소된다. 고체 상태 이온 교환 반응의 일부로서 보호 대기하에, 예를 들면 NH₃ 또는 N₂하에 도핑이 발생하기 때문에, 하소 동안 무산소 조건이 상대적으로 장기간 안정한 금속 도핑된 제올라이트를 제공한다 하는 것이 주장된다. 유사한 주장들이,

[0009] i) a) 제올라이트 및 b) 촉매적으로 활성인 금속의 화합물의 건조 혼합물을 제공하고,

[0010] ii) 상기 혼합물을 균질하게 분쇄하고,

[0011] iii) 반응기 내의 상기 혼합물을 정해진 온도로 가열하고,

[0012] iv) 상기 혼합물을 상기 정해진 온도에서 유지하고,

[0013] v) 금속 도핑된 제올라이트를 실온으로 냉각시켜 수득함

[0014] 을 포함하는, 이온-교환된 제올라이트의 제조 방법이 기재된 US 제2010075834호에서 주장된다.

[0015] 당해 공정은 가열 동안 반응기의 내부 압력이 0 내지 200mbar의 범위로 유지됨을 특징으로 한다. 당해 교시에 따르면 촉매적으로 활성인 금속은 바람직하게는 Cu, Co, Rh, Pd, Ir, Pt, Ru, Fe, Ni 및 V로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 촉매적으로 활성인 금속은 염의 형태, 예를 들면, 질산염, 황산염, 아황산염, 수산화물, 아질산염 등으로 또는 착물 화합물의 형태로 사용된다.

[0016] 그러나 현재까지 이러한 상당량의 작업에도 불구하고 금속 함유 제올라이트/제오타입의 단순하고 견고하고 비용 효율적인 제조 방법을 달성하는 것과 관련하여 미해결된 도전들이 남아 있다. 따라서 정식 이온 교환은 높은 금속 분산으로 인해 활성 촉매의 제조에 매우 효과적인 반면, 상기 공정에 다중 단계들이 포함되고, 이들 중 몇몇은 느리고 상업적으로 비싸게 시행되며 실제로 최적의 금속 함량을 달성하는데 여러 사이클들이 요구될 수 있고, 예를 들면, US 제6,221,324호에는 각각의 연속적인 이온 교환 단계(Ca 다음 Cu) 사이에 Cu/Ca 교환된 Na-Y 파우자사이트의 제조가 염 및 제올라이트의 슬러리/현탁액을 24시간 동안 교반하는 것을 요구한다고 기재되어 있다. 마찬가지로 US 제7,049,261호는 24시간의 진탕 및 이어지는 여과, 세척 및 110°C에서 12시간 동안의 건조를 갖는 교환 단계의 3회 반복을 수반하는 2.9중량% Cu-ZSM5 촉매의 제조법을 제공한다. 마지막으로, 상기 물질을 5시간 동안 500°C에서 하소시켜 그 결과 총 합성 시간은 거의 5일이 된다. 또한 특정한 종들, 예를 들

면, 철 염은 더 큰 수화 쉬스(hydration sheath)들을 형성하고, 이는 철 종이 제올라이트로 이동하는 것을 어렵게 만들거나 심지어 막기 때문에, 제올라이트의 이온 교환은 당면한 문제일 수 있음을 주목해야 한다. 최종 문제는, 이온 교환이, 환경에 안전하게 방출될 수 있기 전에 그 자체로 값비싼 처리를 필요로 하는 반복된 세척 단계들 동안 제조된 알칼리 또는 알칼리 토금속, 수산화암모늄 및 질산암모늄의 혼합물을 잠재적으로 함유하는 대량 폐기물 스트림을 발생시킨다는 것이다.

[0017] 이들 문제 중 몇몇은 함침/하소 공정의 사용에 의해 완화되지만, 기재된 바와 같이 당해 방식으로 제조된 물질은 초기 이온 교환에서 감소된 효능으로 인해 처음보다 낮은 성능을 나타낼 수 있다. 게다가, 산업적 규모의 적용은, 전구체, 예를 들면, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (또는 이의 용액)가 화이트 제올라이트/제오타입을 함유하는 슬러리와 혼합되는 슬러리게 침전을 통해 당해 공정이 수행되어야 함을 요구한다. 그러나, 전구체의 용해는, 슬러리 중에 산 부하의 발생을 야기하여, 결국 제올라이트/제오타입에 화학적 손상 발생 뿐만 아니라 상기 강조된 바와 같은 가용성 금속 종들의 침전이 개시되기 전에 산을 중화시키는 염기성(즉, $pH > 7$) 화합물의 첨가를 필요하게 한다. 그러나, 이는 골격의 세공/채널 구조로 들어가는 이온의 능력을 감소시킬 수 있기 때문에, 염기에 의한 금속 이온의 착물형성을 제한하기 위해 사용되는 염기의 선택에 신중해야 한다. 게다가, 염기는 그 자체로 제올라이트 물질을 공격하고/손상시킬 수 있고, 이는 통상의 습식 공정에서 추가의 문제를 제공한다. 이러한 문제들을 해결하기 위한 시도에서, 예를 들면, US 제5,908,806호와 같이, 유기 염기, 예를 들면, 테트라-에틸-암모늄 하이드록사이드(TEAH)가 사용될 수 있다. 그러나, 하소 과정에서 이러한 유기 종은 불완전 연소를 겪을 수 있고 오히려 O_2 -제한된 환경에서 분해되어 해로운 부산물을 생산하고, 이는 결국 처리량을 제한하며 하소 동안 추가의 공정 단계를 요구한다. 상업적인 규모에서 이는 비용 영향(추가의 스크러버, 및/또는 해로운 배출을 최소화하는 벨트 상의 감소되는 파트 볼륨에 의한 더 느린 하소 공정)을 나타낼 것이다. 추가로, 또한 함침/하소에 의해 제조된 금속 도핑된 제올라이트 또는 제오타입은 내구성에 제한을 겪을 수 있음이 공지되어 있다. 특히 이들은, 슬러리의 산-염기 화학작용에 의해 골격의 불안정화로부터 발생하는 $T > 800^\circ C$ 에서 구조적 붕괴 및 불활성화를 겪는다. 이러한 높은 온도는 디젤 필터 재생 동안 실현될 수 있기 때문에 이러한 추가의 불안정성은 SCR 기술의 상업적인 실행에 대한 우려를 보여준다.

[0018] 최종 문제는, 상이한 안정한 산화 상태를 가질 수 있는 제올라이트 또는 제오타입으로 촉매적으로 활성 성분, 예를 들면, 철, 바나듐 또는 구리를 도입하는 경우 이온 교환 및 함침 공정 동안 발생한다. 따라서 수성 이온 교환 동안, 촉매적으로 활성인 종들은 추가로 산화되어, 열역학적으로 안정해질 때까지 그러나 촉매적으로 덜 효과적일 때까지 산화 상태가 수득된다.

[0019] 직접적인 합성에 의해 제조된 골격 도핑된 제오타입의 사용은 상기 문제들을 제거한다. 그러나 이러한 물질은, 에이징 후 감소된 결정성 및 표면적에서 반영되는 바와 같이 열수적(hydrothermal) 내구성에 관한 문제들 및 통상의 이온 교환 위치에서의 Cu에 비해 골격에서의 Cu의 감소된 활성에 관한 문제들을 나타내는 것으로 확인되었다[참조: Frache et al. Cat Today 75(2002) p359-365 and Palella et al, J Catal 217(2003) p100-106]. 게다가 상기 합성의 증가된 착물화는 상기 골격 내의 도펀트 농도 및 위치의 관점에서 재현성에 문제를 나타내고, 2개 인자는 모두 촉매의 성능에 영향을 준다.

[0020] SSIE, CVD 및 관련된 방법들에 관한 문제들은 대체로 유사하며 따라서 요약될 수 있다. 첫째, 이들 모든 방법은 해롭고 몇몇 경우 부식성 및/또는 독성의 부산물, 예를 들면, HF, HCl 등의 방출과 관련된다. 제공된 이러한 방출은 400 내지 $800^\circ C$ 에서, 가능하게는 잔류 습기의 존재하에 발생하고, 골격 구조의 무결성 및 사람 둘 다에 해로운 환경이 만들어진다. 둘째, 요구되는 온도는 골격의 열적 내구성을 초과할 수 있고, 적어도 소결(결정 성장)을 야기할 것이고, 이는 반대로 평균 자유 확산 경로에서의 증가로 인해 후속적인 촉매 성능에 영향을 미칠 수 있다. 셋째, 알칼리 또는 기타 금속에 의한 제올라이트/제오타입의 대규모 잔류 오염이 있을 수 있다. 당해 오염은 골격 결합들과 관련된 약산 중심에 금속의 과도-교환으로부터 발생한다. 이는 세척에 의해 제거될 수 있지만, 골격에 추가의 공격을 야기할 수 있는 알칼리 물질, 예를 들면 NaOH에 대한 그에 따른 샘플의 노출에 의해서만 제거될 수 있다. 추가로, 금속 도핑 전 및/또는 동안 감소된 압력에 대한 요구는, 규모 확대에 있어서 기술적 및 비용적 문제를 나타낸다. 마지막으로, 위에 기재된 공정은 불리하게 비균일 금속 분산을 야기할 수 있다. 마지막으로, 철-도핑된 제올라이트의 경우, 촉매적으로 활성인 중 Fe^{2+} 는 고온에서 불활성 Fe^{3+} 로 추가로 산화될 수 있다.

[0021] 지시된 바와 같이, 금속 도핑된 제올라이트/제오타입의 주요 적용은 N-함유 환원제를 사용하여 선택적 촉매 환원(SCR)을 통해 NO_x 를 정화하는 것이다. 질소의 산화물은 내연 엔진, 화석 연료 발전(electricity generation) 및 산업 공정의 널리 공지된 독성 부산물이다. NO 는 연소 공정에서 유리 라디칼의 반응을 통해 형

성된다[참조: Y.B. Zeldovich (Acta Physico-chem, URSS, 21(1946) 577)].

[0022]

즉,

[0023]



[0024]



[0025]

NOx는 생물에 독성이고[참조: P.E. Morrow J, Toxicol Environ Health 13(2-3), (1984), 205-27], 몇몇 공해원, 예를 들면, 산성비, 광화학적 스모그 및 오존에 기여하며, 이들 모두는 사람의 건강에 부정적인 영향과 연관이 있었다[참조: M.V. Twigg, Applied Catalysis B, vol. 70,(2007), 2]. 따라서 엄중한 입법적 제한이 이들 배출을 규제하기 위해 도입되었고, 예를 들면, Euro 5 및 Euro 6[참조: Regulation(EC) No 715/2007 of the European Parliament, 20 June 2007, Official Journal of the European Union L 171/1, Twigg, Applied Catalysis B, vol. 70, (2007), p2-25 and R.M. Heck, R.J. Fan-auto Applied Catalysis A vol. 221, (2001), p443-457 및 그 안의 참조]이다.

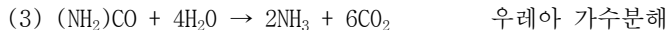
[0026]

화학량론적 가솔린 엔진을 위한 NOx 제어는 3원 촉매 컨버터에 의해 제공된다(예를 들면, SAE 2005-01-1111 참조). 그러나 3원 변환은 화학량론적 공연비(air:fuel ratio) 하에서만 효과적이고, 따라서 디젤 또는 기타 연료 희박, 즉 산소 풍부 연소 사이클, 예를 들면, 희박한 가솔린 직접 분사에 있어서는 효과적이지 않다. 따라서 내구성, 낮은 rpm에서의 높은 토크 및 증가된 연료 경제성/감소된 CO₂ 및 HC 배출과 관련된 디젤 엔진의 이점은 또한, NOx 목표를 실행하기 위한 도전을 제공한다. 따라서 우레아/NH₃ SCR은 당해 필요성을 다루는 배기 후 처리 기술의 범위 중 하나로서 개발되어 왔다.

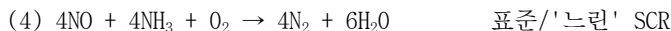
[0027]

SCR 화학은 각종 중간체들을 갖는 분해(3 - 우레아 공급을 위한) 및 환원-산화 반응(4-9)의 복합 세트를 포함하고, 이는 학계 및 실용적 연구, 예를 들면, 문헌[참조: Fritz and Pitchon App Cat B 13(1997) 1-25, Kondratenko et al. App Cat B 84(2008) 497-504, Brueggemann and Keil J. Phys. Chem. C(2009), 113, 13930, SAE 2008-01-1184, SAE 2008-01-1323] 등에 기본을 형성한다. 이들 반응은 방정식 3 내지 9에 요약된다. 방정식 4 내지 6은 SCR의 목적하는 화학을 설명한다. 그러나 공정들 간의 경쟁, 예를 들면, NH₃(7-9)의 기생적 산화(parasitic oxidation)가 발생할 수 있다. 이는 N₂ 및 H₂O의 형성, N₂O의 발생, 강력한 온실 가스(CO₂ 보다 약 300배 강함) 또는 심지어 추가의 NOx를 야기할 수 있다.

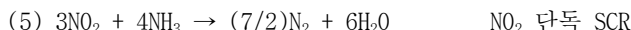
[0028]



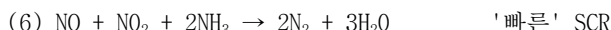
[0029]



[0030]



[0031]



[0032]



[0033]



[0034]



[0035]

주요 반응은 방정식 (4)에 나타난다. 그러나, 실제 조건하에 50:50 NO/NO₂ 혼합물의 반응이 가장 높은 비율의 NOx 전환(6)을 야기하는 것으로 입증되었다[참조: E.S J. Lox Handbook of Heterogeneous Catalysis 2nd Edition, p2274-2345 및 그 안의 참조]. 그러나, NH₃와 NO₂ 사이의 반응이 발생하는 것으로 공지되어 있고(5), 이는 역학적으로 지배적이지 않다. 따라서 NO₂ 농도가 약 50%를 초과함에 따라 촉매 활성 및 비율에서 수반되는 감소가 있다[참조: Grossale et al. J. Catal, 256(2008) 312-322].

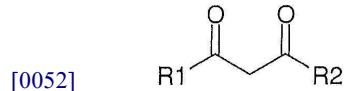
[0036]

따라서 당해 분야에서 요구되는 것은 높은 활성 및 선택성의 금속 도핑된/금속 교환된 SCR 촉매를 개선된 열수적 내구성 및 감소된 비용으로 제공하는 기술이다. 이는 금속-함유 제올라이트 및 제오타입의 합성 제조 방법의 개발에 의해 달성되는 것이다. 당해 방법은 증가된 단순성 및 견고한 제조, 감소된 폐기물 발생, 높은 금속 분산성 및 감소된 공정 비용의 이점을 제공해야 한다. 추가로 당해 방법은, 현대의 멀티-브릭 배출 제어 구조

의 요구사항을 만족시키기 위한, 광범위한 작업 범위, 높은 NO₂ 함량에 대한 관용성, 및 배출 스트림에 존재하는 HC와 SO_x 독성에 대한 높은 내성을 보유하는 물질을 제공하는 동시에, 이러한 개선점을 반드시 제공해야 한다.

- [0037] 본 발명의 목적은, 특히 희박한 자동차의 배기에서, NO_x의 SCR에 있어서 유리한 물질을 제공하는 금속-도핑된/금속-교환된 제올라이트 및 제오타입의 제조 방법의 개발이다. 추가로 본 발명은, 생태학적 및 경제적 관점 둘 다로부터, 선행 기술의 공정에 비해 유리한 공정을 포함한다.
- [0038] 당해 분야의 숙련가에게 알려진 이들 및 기타 목적은, 하기 단계들을 포함하는, 금속 도핑된 제올라이트 또는 제오타입의 제조 방법을 매우 유리하고 자명하지 않은 방식으로 적용함으로써 충족된다:
- [0039] i) V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag 및 Ce로 이루어진 그룹으로부터 선택된 전이 금속 및 리간드로 형성된 착물(여기서, 상기 착물은 100°C와 500°C 사이의 온도에서 분해되어 금속 또는 금속 이온을 수득한다)을 포함하는 전구체 화합물과 제올라이트 또는 제오타입과의 건조한 균질 혼합물을 제공하는 단계,
- [0040] ii) 상기 금속 또는 금속 이온의 고체 상태 승화를 개시하기에 충분한 온도 및 시간에서 상기 혼합물을 하소시키는 단계 및
- [0041] iii) 상기 금속 도핑된 제올라이트 또는 제오타입을 수득하는 단계.
- [0042] 본 발명이 이루어졌을 당시, 본 발명은 당업자에 의해 예상될 수 없었으며, 상기 물질의 내구성 및 이의 촉매적 성질들이 선행 기술의 물질의 내구성 및 이의 촉매적 성질들과 필적하는 정도로 향상되었으며, 본 발명에 따라, 보다 적은 양의 물질로 필적할 만한 효과를 일으키거나 동일한 양의 물질이 보다 우수한 결과들을 위해 충분했으며, 이는 다시 상업적 규모로 제조할 때의 비용 감소를 초래한다.
- [0043] 당업자는 NO_x의 환원을 가능하게 하는 적절한 골격 구조를 참조하는 경우 어떤 제올라이트 및 제오타입이 작동할 수 있는지를 알고 있다. 이 때문에 상기 정의 및 문헌 인용에 대해 언급된다. 그러나, 본 발명의 공정을 위해, 특정한 제올라이트 및 제오타입이 바람직할 것으로 보인다. 이들은 파우자사이트(Faujasite) 타입, 펜타실(Pentasil) 타입, 캐버자이트(Chabazite) 제올라이트 또는 제오타입, 예를 들면, SAPO-34, 또는 구조 타입 CHA 및 관련된 구조 타입의 기타 '8-환' 구조, 예를 들면, AEI, AFT, AFX, DDR, ERI, ITE, ITW, KFI, LEV, LTA, PAU, RHO 및 UFI 중 하나 또는 상기 그룹의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 펜타실 타입, SAPO-34, 특히 ZSM5 및 제올라이트 β, 및 캐버자이트 구조 타입으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 것들이 더욱 바람직하다. 캐버자이트/SAPO-34 및 제올라이트 β가 가장 바람직하다.
- [0044] 쉽게 산화 및 환원 반응을 겪는 전이 금속은 SCR 공정에 따라 질소 산화물을 환원시키는 관점에서 지배적인 금속으로서 역할을 할 수 있는 것으로 증명되었다. 이러한 행동을 보이는 바람직한 금속은 전이 금속으로서 정의된 금속, 즉 원소 주기율표의 3족 내지 12족의 38개의 원소로 이루어진 그룹으로부터 선택된 것들이다. 이들 중에서 본 발명에 따른 금속은 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag 및 Ce로 이루어진 그룹으로부터 선택된 것들이다. Fe, Cu 및 Ce의 그룹으로부터 선택된 금속들이 더욱 바람직하다. 이와 관련하여 Cu 및 Fe와 같은 금속들이 가장 바람직하다.
- [0045] 금속을 모 제올라이트 또는 제오타입 구조의 골격으로 들어갈 수 있게 하기 위해, 화학식 I의 구조를 가질 수 있고 보통의 휘발성 및 적절한 분해 온도를 갖는 금속 전구체가 필요하고, 예를 들면, 착물은 100°C 내지 500°C, 바람직하게는 200°C 내지 450°C의 온도에서 분해되어 금속 또는 금속 이온을 제공한다.
- [0046] 화학식 I
- [0047] $ML_m^1L_n^2$
- [0048] 위의 화학식 I에서,
- [0049] M은 상기 언급된 그룹으로부터 선택된 금속이다.
- [0050] L¹은 카보닐, 아민, 알킬, 알콕시, 알켄, 아렌, 포스핀 또는 기타 중성 배위 리간드일 수 있고, m은 0 내지 6 범위의 수일 수 있고, n은 M의 원자와 동일한 수를 취할 수 있고, L²는 유리하게는 디케토네이트, 케토이미네이트 또는 화학식 II의 리간드와 같은 당해 동족 계열의 관련 멤버를 포함한다.

[0051] 화학식 II



[0053] 위의 화학식 II에서,

[0054] R1 및 R2는 독립적으로 알킬, 치환된 알킬, 아릴, 치환된 아릴, 아실 및 치환된 아실이다.

[0055] 디케토네이트-구조를 포함하는 리간드 및 금속으로 형성된 착물을 포함하는 전구체 화합물은 당업자에게 공지되어 있다. 이들 화합물 및 이의 제조에 관한 추가의 설명은 문헌[참조: Fernelius and Bryant Inorg Synth 5(1957) 130-131, Hammond et al. Inorg Chem 2(1963) 73-76, WO 2004/056737 A1 및 그 안의 참조]에서 찾을 수 있다. 또한 디케토네이트-구조를 포함하는 착물화된 형태의 추가의 리간드도 문헌[참조: Finn et al. J Chem Soc(1938) 1254, Van Uitert et al. J Am Chem Soc 75(1953) 2736-2738, and David et al. J Mol Struct 563-564(2001) 573-578]에 예시된 바와 같이 선행 기술에 공지되어 있다. 이들 타입의 리간드의 바람직한 구조는 화학식 II에서 R1 및 R2로 이루어진 그룹으로부터 선택된 것들이 알킬인 경우일 수 있다. 더욱 바람직한 이들 리간드는 R1 및 R2로 이루어진 그룹으로부터 선택된 것이 메틸 또는 3급-부틸인 경우이고, 가장 바람직한 것은 아세틸아세토네이트(acac, 화학식 II의 R1 및 R2가 메틸 그룹인 경우)이다.

[0056] 저원자가(low-valent) 금속 화합물이 사용되는 경우, 이들의 적당한 휘발성 및 분해 온도를 고려하여, 리간드로서 일산화탄소를 가지며 바람직하게는 실온에서 안정한 카보닐 착물이 바람직하다. 이러한 화합물의 합성은 널리 공지되어 있으며 일반적으로 CO의 존재하에 금속 염을 환원시켜 수행된다. 이들 화합물 및 이들의 제조에 관한 추가의 설명은 문헌[참조: Abel Quart Rev 17(1963) 133-159, Hieber Adv Organomet Chem 8(1970) 1-28, Abel and Stone Quart Rev 24(1970) 498-552, and Werner Angew Chem Int Ed 29(1990) 1077]에서 찾을 수 있다.

[0057] 착물화된 금속을 집결(mobilisation)시켜 골격의 세공 및 채널로 확산되도록 하기 위해, 후속적으로 제올라이트/제오타입 및 전구체 화합물의 혼합물을 가열해야 한다. 이를 가능하게 하기 위해, 온도가 골격의 열화 또는 제올라이트/제오타입 결정의 과도한 소결을 일으킬 정도로 과도하지 않도록 하면서 전구체 화합물의 분해가 확산을 개시하고 촉진할 수 있게 하는데 충분하게 온도의 균형을 맞추는데 주의해야 한다. 따라서 당해 하소는 바람직하게는 200℃를 초과하는 온도에서 발생한다. 바람직한 양태에서, 상기 혼합물은 200 내지 650℃의 온도에서 하소된다. 350 내지 450℃의 가장 바람직한 온도가 적용된다. 당해 공정이, 상기 공정이 최종 촉매의 성능을 손상시키지 않으면서 감압 또는 특정 반응 기체에 의지하지 않으며, 정지 또는 유동 기체하에, 예를 들면, 공기 또는 N₂와 같은 불활성 기체 또는, 예를 들면, 약 0.5% 내지 4% H₂를 포함하는 환원 분위기에 수행될 수 있다는 것이 강조되어야 한다.

[0058] 추가로, 하소 기간 또는 가열 과정은 적절한 범위 내에서 발생해야 함을 주의해야 한다. 혼합물의 고온 노출은 통상적으로 12시간 이하일 수 있다. 바람직하게는 열 처리는 약 1 내지 5시간의 시간을 포함한다. 매우 바람직한 방식에서, 혼합물은 위에 기재된 바와 같은 고온 처리에 노출된다. 유리하게는, 혼합물은 약 350 내지 450℃에서 1 내지 5시간 동안 노출된다. 상기 공정이 약 350℃에서 90 내지 150분의 기간 동안 수행되는 것이 가장 바람직하다.

[0059] 제올라이트 및 제오타입의 세공, 케이지 및 채널로 승화/확산하는데 촉매적으로 요구되는 금속의 농도를 보장하기 위해, 2개 성분들이 특정한 비율로 혼합물에 존재해야 한다. 따라서, 전구체의 분해가 약 0.01중량% 금속 내지 약 10중량% 금속, 바람직하게는 0.1 내지 7.5중량%의 제올라이트/제오타입 내의 금속 농도를 야기하도록, 상기 혼합물은 골격 물질 및 전구체 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 제올라이트/제오타입 내의 금속 농도는 약 1 내지 4중량%의 범위여야 한다. 가장 바람직하게는 제올라이트/제오타입 내의 금속 농도는 약 1.5 내지 약 2.5중량%여야 한다. 금속의 이러한 로딩은 선행 기술에 기재된 것보다 다소 낮다는 것이 이 시점에서 주목되어야 하고, 여기서, 더 높은 금속 로딩 및 실제로 '과도한' 금속에 대한 필요성은 열수적 에이징으로부터 제올라이트를 보호하기 위한 것으로 기재된다(제WO 2010-054034호 또는 제WO 2008-106519 A1호).

[0060] 본 발명의 제2 양태는 본 발명의 공정에 따라 제조된 물질 또는 물질들의 혼합물에 관한 것이고, 여기서, 상기 물질 또는 물질들의 혼합물은 아래에 기재된 바와 같이 지지체에 적용하는 경우 100℃ 만큼 낮은 온도에서 질소-함유 환원제와의 반응을 통해 질소의 산화물의 환원을 촉매한다. 용어 "100℃ 만큼 낮은 온도에서 질소-함유

환원제와의 반응을 통해 질소의 산화물의 환원을 촉매함"은 환원이 100℃에서 특정한 정도로 발생한다는 의미로 이해해야 한다. 바람직하게는, 상기 물질 또는 물질들의 혼합물의 최대 반응성과 비교하여 100℃에서 반응성은 > 0.2%, 더욱 바람직하게는 > 0.5%, 가장 바람직하게는 > 1%이다.

[0061] 추가의 측면에서, 본 발명은 본 발명의 공정에 따라 수득된 물질 또는 물질들의 혼합물을 포함하는 촉매에 관한 것이고, 여기서, 상기 촉매는 관류(flow through) 세라믹 모놀리스(monolith), 금속 기관 발포체 위에 또는 벽-유동 필터(wall-flow filter) 기관 위에 코팅된 알루미늄, 티타니아, 비-제올라이트성 실리카-알루미늄, 실리카, 지르코니아 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 불활성 내화성 결합제(inert refractory binder)를 포함한다. 바람직한 방식에서, 위에 기재된 촉매는 위에 기재된 물질 또는 물질들의 혼합물 및 결합제가 관류 세라믹 모놀리스, 금속 기관 발포체 위의 또는 벽-유동 필터 기관 위의 개별적인 지역(zone)들에 코팅된다.

[0062] 추가의 측면에서, 본 발명은 본 발명의 공정에 따른 물질 또는 물질들의 혼합물의 압출을 통해 형성된 모놀리스 촉매에 관한 것이다.

[0063] 본 발명의 상이한 양태는 위에 나타낸 바와 같은 촉매 또는 모놀리스 촉매의, 질소의 산화물들의 선택적 촉매 환원을 위한 사용에 관한 것이다. 유리하게는, 이러한 촉매 또는 모놀리스 촉매의 사용은, 질소-함유 환원제의 공급원이 도입되어 0.5 내지 2의 촉매 유입으로 효과적인 NH₃:NO_x 비율(α 비율)을 제공하는 방식으로 취급된다. 추가로, 위에 기재된 촉매 또는 모놀리스 촉매의 사용은, 바람직하게는 촉매의 유입으로 기록된 NO:NO₂ 비율이 용적을 기준으로 1:0 내지 1:3, 바람직하게는 1:0.8 내지 1:1.2, 가장 바람직하게는 약 1:1인 경우로 발생한다.

[0064] 일반적으로, 본 발명의 공정에 따라 제조된 물질 또는 물질들의 혼합물은, 물질 또는 물질들의 혼합물을 포함하고 기관에 배치된 SCR 촉매와 함께 기관 주변에 배치된 하우징을 포함하는 촉매적 장치로서 발생한다. 또한, 가솔린 희박 연소의 오프가스(off-gas) 또는 압축 점화 배기 또는 희박 화석 연료 연소 배기 스트림을 처리하는 방법은, 이러한 SCR 촉매 상기 배기 스트림을 도입하고, 상기 배기 스트림의 NO_x 성분을 N₂로 환원시킴을 포함할 수 있다.

[0065] 알루미늄, 실리카 또는 기타 적절한 결합제를 임의로 기타 촉매 물질, 예를 들면, Ce계 산소 저장 성분과 혼합하여 혼합물을 형성하고, 상기 혼합물을 건조시키고(능동적으로 또는 수동적으로) 임의로 하소시킴으로서, 상기 물질 또는 물질들의 혼합물은 제형 내에 포함될 수 있다. 더욱 특히, 본 발명의 물질을 알루미늄 또는 실리카 및 물, 및 임의로 pH 조절제, 예를 들면, 무기 또는 유기 산 및 염기 및/또는 기타 성분을 배합함으로써 슬러리가 형성될 수 있다. 이어서, 당해 슬러리를 적합한 기관 위에 워시-코팅할 수 있다. 상기 워시-코팅된 생성물을 건조시키고, 기관 위에 워시코트를 고정시키기 위한 열처리를 할 수 있다.

[0066] 상기 공정으로부터 제조된 당해 슬러리를 건조시키고, 예를 들면, 약 350℃ 내지 약 1000℃, 또는 더욱 특히 약 400℃ 내지 약 600℃의 온도에서 열 처리하여 마감된 촉매 제형을 형성할 수 있다. 대안적으로, 또는 추가로, 상기 슬러리를 기관 위에 워시-코팅한 다음 위에 기재된 바와 같이 열 처리하여, 지지체의 표면적 및 결정성을 조절할 수 있다.

[0067] 수득된 촉매는 본 명세서에 기재된 승화 방법에 의해 교환된 제올라이트/제오타입 금속을 포함한다. 상기 촉매는 불활성 내화성 결합제를 추가로 포함할 수 있다. 지지된 촉매는 후속적으로 기관 위에 배치될 수 있다. 상기 기관은 목적하는 환경에서의 사용을 위해 고안된 임의의 물질을 포함할 수 있다. 가능한 물질은 코디어라이트, 탄화규소, 금속, 금속 산화물(예를 들면, 알루미늄 등), 유리 등, 및 상기 물질들 중의 적어도 하나를 포함하는 혼합물을 포함한다. 이들 물질은 포장 물질, 압출물, 포일, 퍼폼(perform), 매트, 섬유성 물질, 모놀리스, 예를 들면, 벌집형 구조 등, (디젤 미립자 여과 능력이 있는) 벽-유동 모놀리스, 기타 다공성 구조, 예를 들면, 다공성 유리, 스펀지, 발포체 등(특정한 장치에 따라)의 형태일 수 있고, 상기 물질들 중의 적어도 하나 및 형태들을 포함하는 배합물, 예를 들면, 금속성 포일, 개방형 세공 알루미늄 스펀지, 및 다공성 초저 팽창 유리일 수 있다. 추가로, 이들 기관은, 예를 들면, 헥사알루미늄네이트 스케일로 코팅된 스테인리스 스틸 포일과 같이, 산화물 및/또는 헥사알루미늄네이트로 코팅될 수 있다. 또는, 양이온-도핑된 격자 물질을, 적절한 결합제 및 섬유에 의해, 모놀리스 또는 벽-유동 모놀리스 구조로 압출할 수 있다.

[0068] 기관이 임의의 크기 또는 기하학을 가질 수 있음에도 불구하고, 크기 및 기하학은 바람직하게는 제공된 배기가스 배출물 제어 장치 디자인 파라미터에서 기하학적 면적을 최적화하도록 선택된다. 통상적으로, 상기 기관은 벌집 통과-채널이 임의의 다면 또는 둥근 모양을 갖는 벌집형 기하학을 갖고, 실질적으로는 제작의 용이성 및

증가된 표면적으로 인해 사각형, 삼각형, 오각형, 육각형 또는 팔각형, 또는 유사한 기하학이 바람직하다.

[0069] 지지된 촉매 물질이 기관 위에 있으면, 상기 기관은 하우징에 노출되어 컨버터를 형성할 수 있다. 상기 하우징은 임의의 디자인을 가질 수 있고, 적용에 적합한 임의의 물질을 포함할 수 있다. 적합한 물질은 금속, 합금 등, 예를 들면, 페라이트계 스테인리스 스틸(예를 들면, SS-409, SS-439 및 SS-441와 같은 스테인리스 스틸 400-시리즈를 포함한다) 및 기타 합금들(예를 들면, 작업 온도에서 또는 산화 또는 환원 분위기에 증가된 안정성 및/또는 내식성을 허용하는 니켈, 크롬, 알루미늄, 이트륨 등을 함유하는 것들)을 포함할 수 있다.

[0070] 또한 하우징, 말단 콘(end cone)(들), 말단 플레이트(들), 배기가스 매니폴드 커버(들) 등과 같은 유사한 물질은 하나의 말단 또는 2개 말단에 동심으로(concentrically) 맞출 수 있고, 하우징에 고정하여 기밀 밀봉(gas tight seal)을 제공한다. 이들 성분은 개별적으로 형성될 수 있거나(예를 들면, 성형 등), 예를 들면, 스핀 형성 등과 같은 방법을 사용하여 하우징과 일체형으로 형성될 수 있다.

[0071] 체류 물질은 하우징과 기관 사이에 배치될 수 있다. 매트, 미립자 등의 형태일 수 있는 체류 물질은 팽창성 물질, 예를 들면, 질석 성분, 즉 열을 가하면 팽창되는 성분을 포함하는 물질, 비-팽창성 물질, 또는 이들의 배합물일 수 있다. 이들 물질은 세라믹 물질, 예를 들면, 세라믹 섬유 및 기타 물질, 예를 들면, 유기 및 무기 결합제 등, 또는 상기 물질들 중의 적어도 하나를 포함하는 배합물을 포함할 수 있다.

[0072] 따라서, 금속-도핑된/금속 교환 촉매로 코팅된 모놀리스는 연료 희박 엔진의 배기가스 유동으로 도입된다. 이는, 환경적으로 유리한 질소 기체로의 촉매적 전환을 촉진하기 위해, 배기가스 내에 주입된 우레아 또는 암모니아, 또는 기타 N-함유 환원제의 존재하에 최종적인 산화 조건 하에 위에 언급된 SCR 촉매에 걸쳐 배기가스 스트림을 통과함으로써 NOx의 농도를 감소시키는 상기 배기가스 스트림을 처리하기 위한 수단을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0073] 도 1은 2개의 참조 3%Cu-SAPO34 샘플들인, 실시예에서 기재된 바와 같은 통상의 함침 방법으로 제조된 A 및 B의 모델 기체 시험에 대한 데이터를 보여준다.

도 2는 780°C에서 공기 중에서 수행된 2시간 에이징 사이클 후 참조 샘플, A 및 B의 모델 기체 시험 성능 데이터를 나타낸다.

도 3은 공기 중에서의 900°C의 2시간 에이징 사이클 후 활성 A 및 B를 도시한다.

도 4a는 새로운 3%Cu-SAPO34 샘플들의 H₂ 승온 환원(TPR: Temperature Programmed Reduction) 특징을 비교한다.

도 4b는 780°C에서 공기 중에서 에이징한 후 3%Cu-SAPO34 샘플들의 H₂ TPR을 보여준다.

도 5a는 3%Cu-SAPO34 변종들의 새로운 XRD 패턴들을 대조한다.

도 5b는 780°C 공기 에이징으로부터 도 5a의 샘플들의 XRD를 요약한다.

도 5c는 900°C 공기 에이징으로부터 도 5a의 샘플들의 XRD 패턴들을 기록한다.

도 6a는 Cu 전구체 및 표 2에 설명된 방법을 사용하여 제조된 3%Cu-SAPO34 변종들의 새로운 NO 전환을 나타낸다.

도 6b는 전구체 및 표 2에 설명된 방법을 사용하여 제조된 3%Cu-SAPO34 샘플들의 새로운 NH₃ 전환을 요약한다.

도 7a는 780°C에서 공기 중에서의 12시간의 에이징 사이클 후, 도 6a에 보고된 물질들의 NO 전환을 보여준다.

도 7b는 780°C에서 공기 중에서의 12시간의 에이징 사이클 후, 도 6b에 보고된 물질들의 NH₃ 전환을 나타낸다.

도 8a는 900°C에서 공기 중에서의 2시간을 포함하는 에이징 사이클 후, 도 6a에 보고된 물질들의 NO 전환을 보고한다.

도 8b는 900°C에서 공기 중에서의 2시간의 에이징 사이클 후, 도 6b에 보고된 물질들의 NH₃ 전환 활성의 요약이다.

도 9는 표준 방법(A) 대 Cu(acac)₂ 전구체를 사용하는 승화 방법(F)에 의해 제조된 2개의 3%Cu-SAPO34 샘플들의

새로운 활성을 비교하고 대조한다.

도 10은 각각 2시간(A) 또는 12시간(F) 동안 780℃ 에이징한 후, 표준 방법(A) 대 승화 방법(F)에 의해 제조된 3%Cu-SAPO34 샘플들의 활성을 비교한다.

도 11은 900℃에서 공기 중에서 2시간 동안 에이징한 후, 표준 방법(A) 대 표 2에 기재된 바와 같은 승화 방법(F)에 의해 제조된 3%Cu-SAPO34 샘플들의 활성을 대조한다.

도 12a는 500℃에서 N₂ 중에서 승화에 의해 제조된 일련의 Cu-SAPO34 샘플들의 새로운 NO 전환에 대한 Cu 로딩의 영향을 보여준다.

도 12b는 500℃에서 N₂ 중에서 승화 방법에 의해 제조된 일련의 Cu-SAPO34 샘플들의 새로운 NH₃ 전환에 대한 Cu 로딩의 효과를 강조한다.

도 13a는 780℃에서 공기 중에서의 2시간을 포함하는 에이징 사이클 후, 도 12a로부터의 샘플들의 NO 전환을 기록한다.

도 13b는 780℃에서 공기 중에서의 2시간을 포함하는 에이징 사이클 후, 도 12b으로부터의 샘플들의 NH₃ 전환을 도시한다.

도 14a는 샘플을 900℃에서 2시간 동안 공기에 노출시키는 에이징 사이클 후, 도 12a로부터의 샘플들의 NO 전환을 보여준다.

도 14b는 2시간 동안 공기 중에서의 900℃의 에이징 사이클 후, 도 12b로부터의 샘플들의 NH₃ 전환을 요약한다.

도 15는 임팩트 혼합(impact mixing) 방법이 시험된 승화 방법의 변종 형태에 의해 제조된 2%Cu-SAPO34 샘플들에 대한 새로운 활성을 보여준다.

도 16은 780℃에서 공기 중에서 2시간 동안 촉매 에이징한 후, 도 12로부터의 샘플들의 성능을 요약한다.

도 17은 900℃에서 공기 중에서 2시간 동안 촉매 에이징한 후, 도 12로부터의 샘플들의 성능을 기재한다.

도 18은 350℃에서 공기 중에서의 승화에 의해 제조된 일련의 Cu-SAPO34 샘플들의 새로운 NO 전환에 대한 Cu 로딩의 효과를 시험한다.

도 19는 780℃에서 공기 중에서 2시간 동안 에이징한 후, 도 18로부터의 샘플들의 성능을 기록한다.

도 20은 900℃ 공기 중에서 2시간 동안 에이징한 후, 도 18로부터의 샘플들의 요약이다.

도 21은 950℃에서 공기 중에서 2시간 동안 촉매 에이징한 후, 도 18로부터의 샘플들의 성능을 보여준다.

도 22는 750℃에서 공기와 10% 증기의 혼합물 중에서 16시간을 포함하는 열수적 에이징 사이클 후, 도 18로부터의 샘플들의 전환 데이터를 기록한다.

도 23은 900℃에서 공기와 10% 증기의 혼합물 중에서 4시간을 포함하는 열수적 에이징 사이클 후, 도 18로부터의 샘플들의 성능 데이터를 보여준다.

도 24는 습윤 함침에 의해 또는 승화 방법을 통해 제조된 2.5중량% Fe ZSM5 및 제올라이트 β 샘플들에 대한 반-자연친화적(de-greened) NO 전환 데이터를 비교한다.

도 25는 2중량% 및 4중량% Cu 도핑된 ZSM5 또는 제올라이트 β의 반-자연친화적 NO 전환 데이터를 요약한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0074]

샘플 키:

[0075]

A: 잘 혼합된 SAPO34 슬러리에 대한 Cu(NO₃)₂ 용액 첨가로부터의 3%Cu-SAPO34.

[0076]

B: 불량하게 혼합된 SAPO34 슬러리에 대한 Cu(NO₃)₂ 결정 첨가로부터의 3%Cu-SAPO34.

[0077]

C: 물리적 혼합물로부터의 3%Cu-SAPO34.

[0078]

D: 하소된 물리적 혼합물로부터의 3%Cu-SAPO34.

- [0079] E: 수성 이온 교환으로부터의 3%Cu-SAPO34.
- [0080] F: Cu 아세틸아세토네이트의 승화로부터의 3%Cu-SAPO34.
- [0081] G: Cu 옥살레이트(CuC₂O₄)의 승화로부터의 3%Cu-SAPO34.
- [0082] H: Cu 아세테이트(Cu(CH₃COO)₂)의 승화로부터의 3%Cu-SAPO34.
- [0083] I: 페인트 셰이커(본문 참조)를 사용하여 혼합하는 승화로부터의 2%Cu-SAPO34.
- [0084] J: 커피 밀(본문 참조)을 사용하여 혼합하는 승화로부터의 2%Cu-SAPO34.
- [0085] K: 오버헤드 교반기(본문 참조)를 사용하여 혼합하는 승화로부터의 2%Cu-SAPO34.

[0086] 하기 데이터 세트는 상이한 금속 로딩, 금속 전구체, 및 금속 도핑 방법의 유연성의 설명 및 SCR에 대한 이의 적용으로서 공정 변형을 사용하는 각종 범위의 제조 실시예를 포함한다. 통상의 합성 방법들(이온 교환 및 슬러리 함침/하소)에 대해 직접적인 비교를 하여 신규한 방법의 성능 및 내구성 이득을 설명한다. 여기서, 데이터 세트는 훨씬 큰 양의 작업의 예시적인 세트이고, 촉매 성능 측정에 대한 참조를 만든다. 이들 측정은 통상의 플러그 유동 모델 기체 반응기를 사용하여 수행하였다. 이들 측정에서 희박 연소 배기가스 기체를 가장하는 기체 스트림은 각종 온도의 조건하에 시험 샘플들의 맞물린(meshed) 입자들에 걸쳐 통과하고, NO_x 환원에서의 샘플의 유효성(effectiveness)은 온라인 FTIR(푸리에 변환 적외) 분광계를 사용하여 측정하였다. 표 1은 본 명세서에 포함된 데이터의 발생에서 사용되는 모든 실험 파라미터들을 열거한다.

표 1

모델 기체 시험 조건

성분/파라미터	농도/세팅
NH ₃	450 ppm
NO	500 ppm
H ₂ O	3 %
O ₂	5 %
온도	-2°C/min에서 500°C에서 85°C로 변화
샘플 질량	200 mg
샘플의 입자 크기	500-700µm
GHSV	100000 h ⁻¹

- [0087]
- [0088] 도 1 내지 3은 통상의 슬러리 함침/하소 방법(실시에 참조)에 의해 제조된 3%Cu-SAPO34의 2개의 비교 참조 샘플, A 및 B에 대한 성능 데이터를 요약한다. 이들 데이터는 당해 접근의 내재적인 문제 및 '양호한' 물질의 합성을 위한 이의 혼합 의존성을 반영한다. 따라서 샘플 B는 NH₃ 활성 및 후속적인 NO_x 환원의 관점에서 감소된 새로운 활성을 나타낸다. '양호한' 혼합으로 제조된 샘플 A는 '라이트-오프'(T < 200°C) 동안 약 20% 더 높은 NO_x 전환 및 중간체 온도 범위(200°C < T < 300°C)로서 더 양호하다. 그러나 어느 시점에서도 어느 샘플의 NO 전환도, 0.9의 공급 비율 또는 α에서 90%의 이론적 최대치에 접근하지 못한다. 사실 샘플 A에 대한 최대 전환은 210°C < T < 270°C에서 약 80%에서 최고점에 달한다. 이러한 감소된 NO_x 전환은, 동일한 온도 범위에서 오직 약 90%로 제한되는 NH₃ 전환과 일치하고, 이는 당해 샘플의 내재적인 활성 제한을 암시한다. 이러한 제한된 NH₃ 전환은 2개 샘플 모두에 대해 높은 온도 윈도우(window)(T > 300°C)에서 다뤄진다. 그러나 2개 경우 모두 NO_x 전환의 개선에 상응하는 NH₃ 전환의 증가는 없고, 특히 샘플 A의 경우, NH₃의 기생적 산화의 증가된 비율과 일치하는, N₂의 감소, 즉 NO 및 N₂O의 증가가 있다(도입 반응 7 내지 9). 2시간 동안 공기 중에서 780°C에서 에이징한 후, 샘플 A는 낮은 온도(< 200°C)에서의 활성을 소량 잃지만, 온화한 유도 효과(induction effect)와 일치하는, 모든 상이한 온도들에서 NO 및 NH 전환 둘 다 개선된다. 반면, 샘플 B에서는 낮은 온도 및 가장 높은 NO 및 NH₃ 전환은 약 20% 정도 높고, 상기 샘플은 현재 새로운 상태와 비교하여 SCR에서 NH₃ 이용을 위한 더욱 양호한 효과를 보여준다. 이러한 효과는 통상적인 유도 현상이다. 이들 데이터는 도 4a 및 4b에 나

타난 TPR 데이터와 일치한다. 여기서, 샘플 A는, 2-모드 환원 반응을 나타내며, 분산된 CuO의 환원과 일치하는 약 250°C에서의 하나의 피크, 및 제올라이트에서의 안정화된/이온-교환된 통상적인 금속 산화물을 더욱 환원이 어려운 CuO계 종을 나타내는 약 475°C에서의 두 번째 피크를 나타낸다. 이에 비해, 샘플 B는, 골격-교환된 종들을 나타내는, 약 425°C에서, 분산된 CuO 및 약간 높은 온도 특징으로 인해 더 큰 산화환원 특징을 보여준다. 780°C/공기 에이징 후, 2개 샘플 모두 더욱 유사한 2-모드 반응을 보여준다. 이는 이온 교환 사이트들의 고온 이동과 일치한다. 그러나, 이러한 Cu 이동은 또한, 고온에서 활성 NH₃ 산화 촉매인 벌크 CuO 종들(테노라이트(Tenorite))의 형성을 야기할 수 있다. 따라서, 놀랍게도, T ≥ 400°C에서 샘플 B의 NO 전환은 증가된 NO 및 N₂O 형성으로 인한 N₂ 선택성의 뚜렷한 감소를 보여주었고, 이는 다시 증가된 기생적 NH₃ 산화와 일치한다. 개선된 B 샘플에 대한 향상된 비선택적 산화는 또한 도 4b에서 TPR와 일치하고, 여기서, 벌크 CuO의 환원과 일치하는 약 275°C에서의 추가의 피크가 주목된다. 2시간 동안 900°C에서 공기 중에서 추가로 에이징한 후, 2개의 조성적으로 동일한(compositionally equivalent) 물질들 사이의 차이점은 심지어 더 확실해진다. 따라서 샘플 B는 T > 300°C에서 완전히 불활성화되고 오직 잔여의 기생적 NH₃ 산화를 나타낸다. 반면, 샘플 A는 비록 억제되었을지라도 몇몇 SCR 기능을 유지하고, 약 35%의 피크 NO 전환이 있다. 이러한 대변동적인 불활성화(catastrophic deactivation)는, 피크 온도가 900°C에 접근하거나 심지어 초과할 수 있는 경우, 예를 들면, 촉매된 필터 재생 동안, 특히 엔진이 미가동 사이클 중간(mid-cycle)으로 떨어지는 경우, 문제가 된다. 당해 대변동적인 불활성화의 원인은 XRD 분석(도 5a 내지 5c)으로부터 분명하다. 2개 새로운 샘플 모두 모(parent) SAPO-34 골격과 일치하는 반응을 나타낸다. 별개의 CuO, 또는 슬러리 가공 동안 SAPO-34의 파괴로부터 발생한 기타 상(phase)들에 대한 X-선 증거는 존재하지 않는다. 이는 '불량한' 혼합으로 제조된 B 샘플이, 크리스토팔라이트, SiO₂계 미네랄 상의 존재와 일치하는, 약 21° 및 35° 에서 분명한 반응을 나타내는, 780°C에서의 공기 에이징 후의 경우는 아니다. 이러한 상은 SAPO-34로부터의 Si 손실을 통해서만 생성될 수 있고, 즉 슬러리 함침/하소는 골격의 조기의 구조적 붕괴를 야기한다. 당해 붕괴는 900°C에서 공기 중에서 에이징한 후, 2개 샘플 모두에서 명백하다(도 5c). 잔여 SAPO-34 상과 일치하는 작은 반응이 '잘' 혼합된 샘플 A에 대해 분명한 것을 고려하면, 붕괴는 다시 B 샘플에 있어서 더욱 심각하다. 이러한 문제들은 새로운 및 에이징된 표면적(BET)이 요약된 표 3에 반영된다. 여기서, 샘플 B는 780°C에서 에이징 후의 감소된 새로운 BET 및 표면적/구조적 붕괴의 증거를 나타낸다. 따라서, 이들 데이터로부터, 통상의 합성 방법은 성능과 내구성 둘 다에 대해 심각한 결함을 나타내는 것으로 볼 수 있다.

[0089] 이들 결함을 다루기 위해, 일련의 추가의 비교 참조 및 Cu-SAPO34의 시험 분말을 표 2에 열거하고 실시예에서 기재된 바와 같이 제조하였다.

표 2

승화 합성 전구체 시험:
주의: 샘플 C, D, E는 추가의 비교 참조물로서 고려될 수 있다.

샘플	Cu 중량%	전구체/방법
C	3	CuO 및 SAPO34의 긴밀한 물리적 혼합, 하소 없음
D	3	CuO 및 SAPO34의 긴밀한 물리적 혼합, 공기 중에서 500°C에서 2시간 동안 하소
E	3	Cu 아세테이트를 사용한 이온 교환, 이어서 공기 중에서 350°C에서 2시간 동안 하소
F	3	Cu(Acac) ₂ 의 긴밀한 물리적 혼합, 공기 중에서의 350°C에서의 2시간 동안의 하소를 동반함
G	3	Cu 옥살레이트의 긴밀한 물리적 혼합, 공기 중에서의 350°C에서의 2시간 동안의 하소를 동반함
H	3	Cu 아세테이트의 긴밀한 물리적 혼합, 공기 중에서의 350°C에서의 2시간 동안의 하소를 동반함

[0090]

표 3

새로운 및 에이징된 3%Cu-SAPO34 샘플들의 표면적 분석

샘플	BET, 새로운 (m ² /g)	BET ex 780 °C (m ² /g)
A	619	563
B	572	511
F	612	600

[0091]

[0092]

이들의 SCR 효능을 시험하여 6a 내지 8b에서 결과를 제공하였다. 이들 샘플의 활성은 매우 상이하다. 새로운 샘플 E, F 및 H는 NO 및 NH₃ 둘 다에서 높은 전환을 나타내는 반면, 새로운 C, D 및 G는 그렇지 않고, 사실 T > 350°C에서, 수반되는 NO_x 생성과 함께, NH₃의 비선택적 산화를 향한 경향이 증가함을 나타내어, NO의 음성적 전환을 나타낸다. 780°C에서(12시간/공기) 에이징한 후, 샘플 E, F 및 H는 동일하거나 더 안좋은 성능을 보여주고, 즉 유도 효과 또는 이른 붕괴가 없음을 보여주는 반면, 샘플 C, D 및 G는 뚜렷한 성능 이득을 나타내고, 특히 샘플 D 및 G는 특히 강한 유도 효과를 반영한다. 900°C에서 추가로 에이징하면 모든 샘플에서 NO 및 NH₃ 전환이 감소한다. 그러나, 성능 손실은, 통상의 공정에 의해 제조된 샘플 A 및 B에 의해 나타나는 것의 극히 일 부라는 것이 강조되어야 한다. 따라서 피크 NO 전환은 약 40 내지 약 70%의 범위이고, 즉 가장 양호한 참조 분 말에서 관찰된 것의 2배 이하이다. 이들 데이터로부터, Cu(acac)₂의 분해/승화는, 유도 기간 또는 이른 불활성 화가 없는 최적의 새로운 그리고 에이징된 성능을 제공한다는 것은 명백하다. 샘플 D(SAPO34와 혼합된 CuO)는 또한 높은 활성을 나타내지만, 이는 오직 에이징 후에만 그렇고, 이는 샘플 B와 비교하여 유도 효과와 다시 일 치한다. 반대로, 샘플 E(이온 교환)의 새로운 성능은 승화 방법과 경쟁하고, 이는 Cu와 골격 사이의 초기의 최 적의 상호작용을 반영한다. 그러나, 당해 샘플은, 시작 온도 약 250°C에서, 유리 Cu 종의 소결과 일치하는 불 량한 에이징 반응을 나타내어, NH₃의 NO로의 과도한 기생적 산화를 야기하는 벌크 CuO를 형성한다. 유사하게, 구리 아세테이트의 승화에 의해 제조된 샘플 H는 상당한 새로운 활성을 보여주지만, 다시 상기 분말의 에이징 안정성은 추가의 시험을 받기에는 충분하지 않았다.

[0093]

슬러리 함침/하소에 비해 승화 방법의 이익은 도 9 내지 11에서 강조된다. 여기서, 샘플 F는 NO 및 NH₃ 전환에 대한 더 높은 새로운 활성을 보여준다. 이는, 165°C에서의 참조보다 약 25% 높은 NO 전환으로, '라이트-오프 (light-off)' 성능의 뚜렷한 개선점을 제공한다. 유사하게, 중간 온도 범위에서 성능은 5 내지 10% 높고, T ≥ 350°C에서 NO 전환은 동일하다. 이들 이익은 780°C 에이징 사이클 후에 복제된다. 실제로 샘플 F의 보다 심각한 에이징(2시간과 비교하여 12시간)에도 불구하고, 이는 우수한 라이트-오프 및 중간 온도 범위 NO 및 NH₃ 전환을 보유한다. 승화 샘플의 개선된 내구성은 추가로 도 11에 추가로 강조된다. 따라서 900°C 공기 에이징 사 이클 후, 슬러리 함침/하소 샘플은, 승화로부터의 샘플에 있어서의 > 70%와 비교하여 약 35%의 피크 NO 전환으 로 대변동적인 불활성화를 겪는다. 이들 성능 이익은 샘플 F(도 4a/b)의 산화환원 특징에서 반영된다. 따라서 새로운 샘플 F는 골격-안정화된 구리에서 주어진 고온(500°C) 산화환원 피크의 바람직한 2-모드 산화환원 반응 을 보여준다. 샘플 A 및 B와 대조적으로, 새로운 데이터와 780°C 에이징 데이터 사이의 비교는 당해 피크의 온 도에서의 이동을 보이지 않는다. 이는, 승화 합성이 새로운 조건에서 직접적으로 당해 바람직한 사이트에서의 Cu의 적절한 분포를 제공함을 나타내고, 통상의 합성은 당해 바람직한 가장 활성인 상태를 획득하기 위한 추가 의 고온 처리(유도), 즉 SSIE를 요구한다. XRD 측정(도 5a 내지 5c)은 성능 및 TPR 데이터와 관련이 있다. 새 로운 샘플 F는 당해 샘플의 결정성이 샘플 A 및 B보다 높음(더 강하고, 더 날카로운 반영)에도 불구하고, SAPO34로 인한 반영만을 나타낸다. 780°C 후, 샘플 F는 고도의 결정성 반응을 유지하고, 오직 소량의 크리스토 발라이트가 존재한다(21.5° 에서 솔더). 그러나, 900°C에서의 추가의 에이징은, 주로 크리스토팔라이트로 이루 어진 패턴에서 분명한 오직 소량의 반영으로 SAPO34의 붕괴를 야기한다. 활성 측정을 기반으로 하여, 충분한 활성 사이트가 유지되어 촉매 기능을 제공하기 때문에, 이러한 붕괴는, 높은 구리 함량에 의한 SAPO34의 장범위 규칙성(long-range order)의 탈안정화에 의한 것이다. 추가의 불활성화 경향은 표면적 데이터(표 3)에서 보여 진다. 새로운 샘플 A 및 F는 샘플 B보다 약 40m²/g 높은 비교할만한 새로운 BET를 나타내고, 이는 기재된 문제 들과 일치한다. 그러나, 780°C 에이징 후, 샘플 F는 적은 BET 손실만을 보여주고, 샘플 A 및 B는 둘 다 뚜렷한 감소를 나타내고, 이는 샘플 제조 방법으로부터 발생된 골격의 탈안정화와 일치하고, 즉, 승화 방법은 고온에서 의 골격 안정에 대한 감소된 불이익의 Cu 도핑을 허용한다.

[0094] 승화 방법에 의해 수득된 금속 교환의 효능은 또한 촉매 기능에 대한 불이익 없이 고온 내구성을 개선시키는 수준의 금속 도펀트를 감소시킬 수 있는 가능성을 제공한다. 이러한 가능성은 도 12a 내지 14b에서 설명된다. 여기서, 1중량% 내지 3중량% 범위의 Cu 로딩의 유효성은 에이징의 기능으로서 비교된다. 샘플들을 실시예에 기재된 바와 같이 제조하고, 모든 경우에 전구체들의 균질 혼합물을 유동 N₂ 대기 중에서 하소시켰다. 새로운 NO_x 전환 흔적은, 약 85%의 피크 NO_x 전환으로, ≥ 2중량%의, Cu 로딩에 대한 뚜렷한 이점을 보여준다. 유사하게, 이들 샘플에의 있어서 거의 정량적인 NH₃ 전환은 ≥ 200°C의 모든 온도에 대해 기록된다. 1% 및 1.5%인, 구리의 감소된 저온 NO_x 전환 활성은, NH₃ 전환의 더 낮은 비율로 인한 것이고, 이는 1.5% 및 1% Cu 샘플들에 대해 각각 약 88% 및 약 72%에서 피크이다. 780°C에서 에이징한 후, 더 높이 로딩된 Cu 샘플들의 성능에는 거의 변화가 없고, 피크 NO_x 전환은 제공된 α에서 이론적 최고치에 여전히 근접한다. 반면, 1% 및 1.5% Cu 샘플들은 성능의 현저한 개선을 보여주고 현재 각각 62% 및 78% NO_x 전환을 수득한다. 이러한 개선은 구리 이동성 효과(유도)로 인한 것이다. 900°C 공기 사이클 후, 성능 순위는 바뀌는 것으로 보인다. 따라서, 3중량% Cu 샘플은 Cu와 골격 사이의 내재적인 고온 반응으로 인해 감소된 NH₃/NO_x 전환을 보인다. 따라서 이러한 더욱 심각한 에이징 사이클 후, 최적의 성능이 2% 또는 2.5% Cu에서 수득되고, 1.5% Cu 샘플은 현재 경쟁적인 성능을 수득한다. 그러나, 여기서 주요 메시지는, 신규한 합성 방법이 감소된 Cu 로딩에서 향상된 성능 및 내구성을 제공하고, 효과적인 물질들이 유동 N₂ 하소에 의해 제조될 수 있다는 것이다.

[0095] 감소된 금속 로딩에서의 우수한 성능으로서의 이익은 상기 데이터로부터 선택된 샘플들의 원소 분석에 의해 확인되었다. 따라서, 표 4로부터, 높은 성능이 통상적으로 선행 기술, 예를 들면, 제WO 2010-054034호 또는 제WO 2008-106519 A1호에서 적용된 더 낮은 Cu 함량에서 수득되는 것으로 볼 수 있다.

표 4

X% Cu-SAPO34 샘플들의 TCP 분석

	2.5 Cu ex Acac	2 Cu ex Acac	1.5 Cu ex Acac
Al 중량%	20.40	20.40	20.60
Si 중량%	4.16	4.16	4.21
P 중량%	20.10	20.00	20.10
Cu 중량%	2.27	1.83	1.37
Al 몰	0.7561	0.7561	0.7635
Si 몰	0.1481	0.1481	0.1499
P 몰	0.6490	0.6458	0.6490
Cu 몰	0.0357	0.0288	0.0216
Cu:Al	0.0472	0.0381	0.0282
Al:Cu	21.1646	26.2533	35.4121
Cu:Si	0.2412	0.1945	0.1439
Si:Cu	4.1454	5.1421	6.9512

[0096] 위에서 강조된 바와 같이 승화의 특정한 이익은 합성 방법의 견고함(robustness)이다. 이는 도 15 내지 17에 반영되어 있고, 여기서, 균일한 염-골격 혼합물을 제조하기 위한 상이한 혼합 장치들의 사용의 영향이 조사되었다. 이들 데이터는 3%의 통상의 샘플과 비교하여 모든 경우에 우수한 NH₃ 및 NO_x 전환으로, 3개의 상이한 혼합 장치들에 의해 제조된 2%Cu-도핑된 샘플들의 높은 활성을 확인한다. 게다가 3개 샘플들의 활성은 새로운 780°C 및 900°C 에이징 사이클로부터의 실험 오차 내에 있다. 가장 심각한 900°C 사이클 후, 다시, 피크 NO_x 전환은 약 80%이고, 통상의 참조에 대한 뚜렷한 개선이다. 따라서, 각종 혼합 장치들이 최종 촉매에 대한 역효과 없이 상기 공정에서 사용될 수 있음이 명백하다.

[0098] 제조 방법의 견고함, 및 승화 방법에 의해 제조된 샘플들의 우수한 열적 내구성의 추가의 입증은 도 18 내지 21에서 예시된다. 여기서, 모든 샘플들은 정류 공기(static air)에서의 최종 하소로 실시예에서 설명된 바와 같이 제조되었다. 데이터는 놀랍지 않으며, 모든 샘플들은 12a 내지 14b에 보여지는 바와 거의 동일한 활성 및 안정성 경향을 나타낸다. 따라서 새로운 NO_x 전환은 85%를 초과하고, 상기 샘플들은 낮은 기생적 NH₃ 산화/NO_x

형성과 함께 높은 활성의 넓은 윈도우를 나타낸다. 780°C 에이징 후, 성능은 변화가 거의 없거나 전혀 없고, 도 12a/13a에 나타난 1% 및 1.5% Cu 도핑된 샘플들에서 나타나는 개선을 구한다. 도 20은 900°C 공기 에이징 후, 3%Cu 샘플의 내구성 결함을 확인하고, 이는 구리 도펀트와 골격 사이의 고체 상태 반응의 개시를 보여준다. 이들 경향은 950°C에서 공기 중에서 에이징한 후에 매우 더욱 명백하고, 3% 및 2.5% Cu 샘플 둘 다는 거의 완전한 불활성화를 나타낸다. 반면, 1.5% Cu 샘플은 80%에 가까운 피크 NOx 전환으로 인해 여전히 높은 활성을 갖는다. 이들 데이터는, 승화 방법의 유연성이, 당해 분야에서, 예를 들면, 균일한 위시코트로서 또는 DPF 내의 지역으로서, SDPF(SCR 위시코팅된 미립자 필터)에서의 더 낮은 Cu 함량 제조 타입의 사용에서 요구되는 바와 같이, 금속 도펀트 레벨을 맞추는 기회를 제공할 수 있음을 제안한다. 심각한 필터 재생 에이징 후에 증가된 내구성 및 높은 활성의 더 낮은 Cu 로딩 물질의 지역의 사용은, 재생 동안의 특히 흥미로운 제공된 피크 DPF 온도이다.

[0099] 750°C 및 900°C에서 공기 및 증기(10%)의 존재하에 당해 예에서 내구성의 추가의 실시예는 도 22 및 23에서 찾을 수 있다. 여기서, 비교는, 각종 Cu 함량에서, 공기와 N₂ 하소된 샘플 사이에 만들어진다. 공기 + 10% 증기 중에서 750°C에서 16시간 에이징한 후, 모든 샘플들은 약 80%의 피크 NOx 전환으로 뛰어난 활성을 보유한다. 2% 또는 2.5% Cu에서 공기 중에서 하소된 샘플과 N₂ 중에서 하소된 샘플 사이의 차이점이 보이지 않고, 1.5% Cu 로 로딩된 샘플에서 주목된 성능에서의 작은 불이익만이 존재한다. 이는 공기/증기 중에서 900°C에서 4시간 동안 에이징한 후의 경우는 아니다. 따라서 2개 2.5% Cu 샘플들은 모두 거의 동일한 성능 및 대변동적인 불활성화를 보여준다. 유사하게, 2% Cu 샘플의 활성은 비교할 만하지만 매우 불량하다. 반면, 1.5%Cu 샘플은, 당해 가속한 에이징 후의 약 57%의 피크 NOx 전환으로 인해 수용 가능한 성능을 보유한다. 이들 데이터는, 신규한 합성 방법, 예를 들면, 비교 도 3 및 11에서 약한 것 보다는 Cu와 제오타입 골격 사이의 고온 고체 상태 반응으로 인한 기초적인 불안정성을 반영하는 것이 강조되어야 한다. 이러한 가설과 일치하게, 양호한 활성은 더 낮은 구리 로딩에서 보유되며, 이는 또한 도 14a/b 및 20과 일치한다.

[0100] 기타 골격 구조와 기타 금속 종들의 도입을 위한 승화 방법의 적용은 각각 도 24 및 25에서 입증된다. 따라서, 도 24에서 반-자연친화적인 철 촉진된 제올라이트(2.5중량% Fe), 특히 ZSM5(SAR 23) 및 제올라이트 β(SAR 38)의 활성은 통상의 함침 또는 승화 방법에 의해 제조된다. 여기서, 모든 샘플들이 선행 기술, 예를 들면 WO 제 2008/132452 A2호와 일치하는 Cu계 샘플에 대해 기재된 것보다 높은 온도를 요구하는 SCR 공정에 대해 활성을 나타내는 한편, 정해진 골격 구조에 있어서 활성은, 통상의 함침 공정에 의해 수득되는 것보다 승화 방법에 의해 제조된 샘플에 있어서 뚜렷하게 높다는 것이 명백하며, 신규한 방법의 이익을 추가로 확인한다. 게다가, 승화 방법은 또한 기타 표준 구리 촉진된 제올라이트 시스템의 제조에 유리하게 적용될 수 있다. 이는, 도 25에서 반영되는데, 여기서, Cu(acac)₂의 승화 후 표준 방법에 의해 제조된 2중량% 및 4중량% 구리 촉진된 ZSM5 및 β 샘플들의 반-자연친화적 활성이 보고된다. 다시 모든 샘플들은 높은 활성을 나타내며, 공급스트림에서 사용 가능한 NH₃에 의해 NO의 화학량론적 전환을 수득하거나 NO의 화학량론적 전환에 가깝게 수득한다.

[0101] 본 발명은 금속 도핑된/금속 교환된 제올라이트/제오타입의 개선된 제조 방법의 개발과 사용, 및 후-분사된 N-함유 환원제를 사용하는 선택적 촉매 환원(SCR)의 공정을 통해 내연 엔진으로부터의 NOx의 정화에 대한 이의 적용에 관한 것이다. 상기 방법은 추가로 건조한, 즉 비수성(또는 기타 용매계) 공정(이는, 금속 이온이 적절한 금속 전구체(예를 들면, 디케토네이트), 특정한 카보닐 착물의 승화/분해에 의해 또는 전구체 화합물 및 제올라이트/제오타입의 균질 혼합물의 일부로서 유사하게 골격 물질로 도입된다)을 사용함을 특징으로 한다. 상기 공정은 추가로, 특정한 반응 기체 환경 및 감압을 요구하지 않는 이의 견고한 성질을 특징으로 한다. 이는, 뚜렷한 해롭거나 독성인 폐기 부산물의 발생 없이, 또한 본 발명의 일부인, 목적하는 금속 도핑된 골격 물질의 형성을 제공한다.

[0102] 이익들 및 피쳐들은 하기를 포함한다:

[0103] a) 단순성(simplicity): 상기 공정은 고온 처리에 따른 2개의 건조 분말들의 혼합을 포함한다. 복잡한 혼합 유닛 또는 슬러리 취급 시스템이 필요하지 않다. 건조 공정은 슬러리 여과, 세척 또는 건조의 임의의 요구사항을 제거한다. 게다가 상기 공정은 하소 동안 사용되는 대기 또는 반응 압력에 대해 둔감하다. 이는 보호 또는 환원 기체가 적용되지 않으므로 선행 기술에 비해 유리하다.

[0104] b) 비용: a)에 기재된 장치 및 공정에 의지하지 않고, 상기 합성의 단순성으로부터 물질 절감이 발생한다. 추가로 절감은 슬러리 pH 및 온도 등의 모니터링 장치의 제거로부터 발생한다.

[0105] c) 시간: 마감된 분말의 제조는, 통상의 습식 교환의 수 일의 필요 또는 슬러리 함침/하소의 수 시간의 필요(슬

러리 화학 등에 관해 제올라이트/제오타입의 습윤의 발열의 균일성, 제한적인 기여를 확인하는 혼합 시간 등)와는 달리, 2시간 만큼 적은 시간 동안 완료될 수 있다.

[0106] d) 감소된 환경적 영향: 선행 기술의 공정과 달리, 현 공정은 전구체 리간드들의 분해로부터 CO₂의 화학량론적 양으로 부산물 발생을 제한한다. 이온 교환과 함께로서 과도한 폐기 스트림이 발생하지 않거나, 슬러리 함침/하소 방법을 위해 지시된 바와 같은(슬러리 pH 제어/금속 침전에서 사용되는 NH₃ 또는 유기-질소 염기의 연소로부터) SSIE 또는 N-함유 화합물(유기 아민 또는 질소 산화물)에서 보여지는 바와 같이, 잠재적으로 독성인 배출물, 예를 들면, HF 또는 HCl 기체가 발생하지 않는다. 게다가 제조의 화학량론적 성질을 고려해볼 때, 과도한 물질이 또는 촉매의 제조에 필요한 추가의 화학물질이 존재하지 않고, 이는 최소치에 대한 환경적인 영향을 감소시킨다.

[0107] e) 도펀트 도입을 위한 보다 견고하고 유연한 방법: 도펀트 표적화는 전구체 물질들의 점화(ignition)의 손실을 위한 단순한 계산을 요구한다. 임의의 추가의 화학 종들 또는 공정들의 부재들은 절대 최소값에 대한 임의의 누적 허용 오차를 감소시킨다.

[0108] f) 성능 이익: 통상의 슬러리 함침/하소 공정과 달리, 승화 방법은 금속을 제올라이트/제오타입의 특정한 활성 교환 중심에 직접 도입한다. 따라서 유도 기간이 관찰되지 않는다. 추가로 승화 방법에 의한 금속 도핑의 증가된 효능을 고려할 때, 최적 성능을 위해 요구되는 '완전한' 금속 도핑을 획득하기 위해 제올라이트/제오타입을 '과로딩(overloading)'할 필요가 없다. 이는 촉매 선택성에 있어서 개선점을 제공하고, 즉, 감소된 기생적 NH₃ 산화가 별개이거나 통상의 X선 회절 방법에 의해 감지될 수 있는 촉매적으로 활성인 상, 예를 들면, CuO(테노라이트)의 형성으로부터 발생할 수 있다. 두 번째로, 감소된 금속 로딩, 에이징 동안/후 상 붕괴와 촉매적으로 불활성인 신규한 상의 형성의 1차적 원인인 도펀트와 골격 사이의 고온(>750°C) 고체 상태 반응을 제한함에 따라, 골격 물질을 함유하는 금속의 개선된 내구성/에이징 안정성이 실현된다. 마지막으로, 건조 승화 공정은 슬러리 pH 또는 레올로지 개질제, 예를 들면, HNO₃ 또는 TEAH의 필요성을 제거한다. 이들 개질제의 2개 부류인 산성 또는 염기성의 사용은 2개 중 모두 제올라이트 또는 제오타입과 반응할 수 있고, 골격 원자를 추출함으로써 구조를 탈안정화시킬 수 있기 때문에 문제가 된다. 이러한 손상은 새로운 분말에서는 검출되지 않지만 고온 내구성에 대해 부정적인 결과를 갖는 것으로 공지되어 있다.

[0109] 정의:

[0110] 본 명세서에서 용어 "제1", "제2" 등은 중요성의 순서를 의미하는 것이 아니라 하나의 요소를 다른 것과 구별하기 위해 사용되고, 본 명세서에서 용어 "a" 및 "an"은 수량적 제한을 의미하는 것이 아니라 하나 이상의 언급된 항목의 존재를 의미하는 것임을 추가로 주의해야 한다. 게다가, 본 명세서에 기재된 모든 범위는 포함적이고 조합 가능하고, 예를 들면, "약 25 중량 퍼센트(중량%) 이하이고, 약 5중량% 내지 약 20중량%가 바람직하고, 약 10중량% 내지 약 15중량%가 더욱 바람직한" 범위는 범위의 종점 및 모든 중간 값, 예를 들면, "약 5중량% 내지 약 25중량%, 약 5중량% 내지 약 15중량%" 등을 포함한다.

[0111] 제올라이트: 제올라이트는 3 내지 10Å의 균일한 세공/채널/케이지 구조(골격 유형에 따라) 및 구조 전체에 촉매적으로 활성인 양이온의 분산을 가능하게 하는 이온 교환을 겪을 수 있는 능력을 갖는 충분히 규칙적인 3-D 구조를 특징으로 하는 미소공성 결정질 알루미늄실리케이트 물질이다.

[0112] 제오타입: 제오타입은 제올라이트의 구조적 이소타입/동형이질체이지만, 연결된(linked) 실리카 및 알루미늄 테트라헤드라의 유도된 골격 구조 대신에, 예를 들면, 알루미늄-포스페이트(ALPO), 실리카-알루미늄-포스페이트(SAPO), 금속-알루미늄-포스페이트(Me-ALPO) 또는 금속-실리카-알루미늄-포스페이트(MeAPSO)를 기반으로 한다.

[0113] 제올라이트릭(zeolytic) 물질은 제올라이트 또는 제오타입의 구조적 형식주의(structural formalism)를 기반으로 한 물질이다.

[0114] 디케토네이트-구조의 리간드: 케토-에놀 형태를 나타내는 화학적 관능성의 2개의 세트를 갖는 배위 착물을 형성하는 중심 금속-원자에 결합되는 리간드, 즉 이온 또는 분자를 의미한다. 여기서, 케토, 즉 케톤/알데하이드(카보닐 또는 C=O 함유 탄화수소)-에놀(불포화된 알코올, 즉 C=C-OH) 형태는 유기 화학으로부터 유도된다. 케토-에놀 시스템의 주요 특성은 이들이 양성자 이동 및 결합 전자의 시프팅을 통해 2개 형태의 상호전환을 포함하는 케토 형태와 에놀 사이의 화학적 평형을 의미하는 호변이성으로 공지된 성질을 나타내는 것이다.

[0115] 위에 기재된 촉매 및 공정 및 기타 특징은 하기 열거된 기재, 도면 및 첨부된 청구항으로부터 당해 분야의 숙련

가에 의해 인식되고 이해될 것이다.

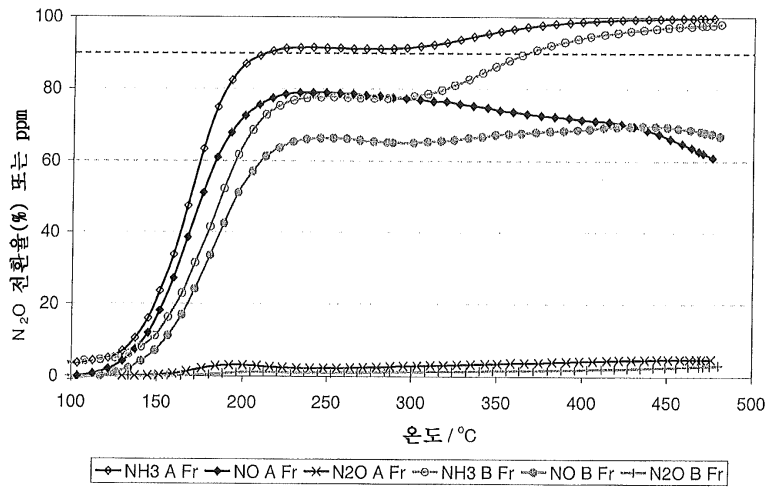
- [0116] 실시예
- [0117] 비교 참조 샘플 A: 일정한 교반하에 H^+ 형태 SAPO34 150g을 탈염수 480ml에 첨가하여 고체 함량이 24%인 슬러리를 제조하였다. 당해 첨가는 슬러리 내에 발열을 야기하고, 이는 당해 단계 동안 주의가 필요하다. 슬러리를 30분 동안 계속 교반하여 제오타입의 습윤의 발열을 소멸시켰다. 이어서, $Cu(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ 결정 17.1g을 격렬한 교반하에 탈염수 30g에 용해시켰다. 이로써 수득된 용액을 15분 동안 슬러리의 와류에 적가하였다. 구리의 염기성(pH > 7) 침전을 가능하게 하기 위해, pH 약 4의 수득된 슬러리를 테트라-에틸 암모늄 하이드록사이드 용액(35중량% TEAH) 48g의 적가로 처리하여 US 제5,908,806호의 방법에 따라 종점 pH 7 내지 8에 도달하였다. 샘플을 추가 60분 동안 교반한 다음, 65°C에서 공기 중에서 20시간 동안 건조시킨 다음, 500°C에서 공기 중에서 2시간 동안 하소시켰다. 수득된 분말을 표 1에 따라 맞추고, 추가의 변경 없이 시험하였다.
- [0118] 비교 참조 샘플 B: 일정한 교반하에 H^+ 형태 SAPO34 150g을 탈염수 240ml에 첨가하여 슬러리(38.5% 고체)를 제조하였다. 이러한 첨가에 따라 뚜렷한 발열이 야기되고, 당해 단계 동안 주의가 필요하고, 슬러리를 최소 30분 계속 교반하여 당해 발열을 소멸시켰다. 이어서, $Cu(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ 결정 17.1g을 첨가하여 1분 동안 슬러리의 와류에 첨가하여 pH 4의 슬러리를 제조하였다. 테트라-에틸 암모늄 하이드록사이드 용액(35중량% TEAH) 48g의 적가에 의해 다시 침전이 달성되어 종점 pH 7 내지 8에 도달하였다. 당해 첨가로 제조된 슬러리는 극도로 점성이 있고 혼합하기 어려웠다. 샘플을 추가 60분 동안 교반한 다음, 65°C에서 공기 중에서 20시간 동안 건조시킨 후, 500°C에서 공기 중에서 2시간 동안 하소시켰다. 수득된 분말을 표 1에 열거된 바에 따라 맞추고, 추가의 변경 없이 시험하였다.
- [0119] 승화/고체 혼합에 의한 SAPO34 분말 상의 3중량%Cu 약 100g의 제조 과정(샘플 F): 구리 아세틸아세토네이트(알드리히(Alrdich)로부터의 24.4중량% Cu) 12.2g을 용량 250ml의 밀봉 가능한 플라스틱 병 중에서 SAPO34 100g과 조약하게 혼합하였다. 이어서, Y-안정화된 ZrO_2 비드(직경 5mm) 10g을 첨가하였다. 상기 병을 밀봉하고, 페인트 셰이커(올브리히(Olbrich) 모델 RM 500, 0.55KW)에 끼워넣고, 5분 동안 진동으로 균질화하였다. 이어서, 상기 병을 페인트 셰이커로부터 빼고, 상기 혼합물을 조약한 체에 통과시켜 비드를 제거하였다. 마지막으로, 혼합된 분말을 하소 용기에 옮기고, 정류 공기(또는 대안적으로 유동하는 N_2) 중에 350°C로(램프 속도 5°C/min으로) 2시간 동안 가열하여, 표 1에 따라 맞추어, 시험되는 활성 촉매를 제조하였다.
- [0120] Cu 전구체로서 CuO를 사용하는 고체 혼합에 의한 SAPO34 분말 상의 3중량%Cu의 제조 과정(샘플 C): 혼합물이 CuO(이는 79.88중량% Cu이다) 0.194g 및 H-SAPO34 5g을 포함하는 것과 균질 혼합물이 제조된 후 물질이 하소되지 않는 것을 제외하고, 당해 물질은 위에 기재된 방법에 따라 제조되었다.
- [0121] Cu 전구체로서 CuO를 사용하는 고체 혼합 및 하소에 의한 SAPO34 분말 상의 3중량%Cu의 제조 과정(샘플 D): 혼합물이 CuO(이는 79.88중량% Cu이다) 0.194g 및 H-SAPO34 5g을 포함한다는 것을 제외하고, 당해 물질은 위에 기재된 방법에 따라 제조되었다. 혼합 후, 상기 병을 페인트 셰이커로부터 빼고, 상기 혼합물 및 밀 매질을 조약한 체에 통과시켜 비드를 제거하였다. 마지막으로, 혼합된 분말을 하소 용기에 옮기고, 정류 공기 중에서 350°C로(램프 속도 5°C/min으로) 2시간 동안 가열하여 활성 촉매 분말을 제조하였다.
- [0122] 비교 참조 E: 수성 이온 교환으로부터의 3%Cu-SAPO34: 일정한 교반하에 H^+ 형태 SAPO34 150g을 탈염수 200ml(즉, 200g)에 첨가하여 고체 함량이 42.8%인 슬러리를 제조하였다. 분말 습윤으로부터 발생한 발열을 제한하기 위해 당해 단계 동안 다시 특정한 주의가 필요하였다. 이어서, 슬러리를 최소 30분 동안 계속 추가로 교반하여 발열을 소멸시켰다. 이어서, Cu II 아세테이트(이는 32중량% Cu이다) 14.0g을 격렬한 교반하에 탈염수 400g에 용해시켰다. 이로써 제조된 용액을 15분 동안 제오타입 슬러리의 와류에 적가하였다. 수득된 혼합물을 밤새 교반한 다음, 110°C에서 공기 중에서 10시간 동안 건조시킨 다음, 500°C에서 공기 중에서 2시간 동안 하소시켰다. 수득된 분말을 표 1에 따라 맞추고, 추가의 변경 없이 시험하였다.
- [0123] Cu 전구체로서 구리 옥살레이트를 사용하는 고체 혼합/승화에 의한 SAPO34 분말 상의 3중량%Cu 약 100g의 제조 과정(비교 참조 샘플 G): 혼합물이 Cu II 옥살레이트(이는 39.8중량% Cu이다) 7.5g 및 H-SAPO34 100g을 포함하는 것을 제외하고, 위에 기재된 방법에 따라 제조하였다.
- [0124] Cu 전구체로서 구리 아세테이트를 사용하는 고체 혼합/승화에 의한 SAPO34 분말 상의 3중량%Cu 약 100g의 제조 과정(비교 참조 샘플 H): 혼합물이 Cu II 아세테이트(이는 32중량% Cu이다) 9.3g 및 H-SAPO34 100g을 포함하는

것을 제외하고, 위에 기재된 방법에 따라 제조하였다.

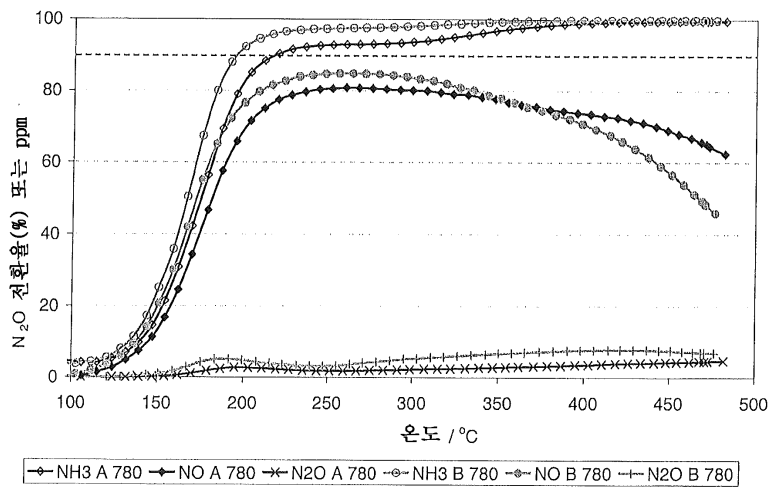
- [0125] 고체 혼합/승화에 의한 전구체로서 구리 아세틸아세토네이트를 사용하는 SAPO34 분말 상의 2.5중량%Cu 약 100g의 제조 과정: 혼합물이 Cu II 아세틸아세토네이트 10.1g 및 H-SAPO34 100g을 포함하는 것을 제외하고, 위에 기재된 방법에 따라 제조하였다.
- [0126] 고체 혼합/승화에 의한 전구체로서 구리 아세틸아세토네이트를 사용하는 SAPO34 분말 상의 2중량%Cu 약 100g의 제조 과정: 혼합물이 Cu II 아세틸아세토네이트 8.07g 및 H-SAPO34 100g을 포함하는 것을 제외하고, 위에 기재된 방법에 따라 제조하였다.
- [0127] 고체 혼합/승화에 의한 전구체로서 구리 아세틸아세토네이트를 사용하는 SAPO34 분말 상의 1.5중량%Cu 약 100g의 제조 과정: 혼합물이 Cu II 아세틸아세토네이트 6.0g 및 H-SAPO34 100g을 포함하는 것을 제외하고, 위에 기재된 방법에 따라 제조하였다.
- [0128] 고체 혼합/승화에 의한 전구체로서 구리 아세틸아세토네이트를 사용하는 SAPO34 분말 상의 1중량%Cu 약 100g의 제조 과정: 혼합물이 Cu II 아세틸아세토네이트 4.0g 및 H-SAPO34 100g을 포함하는 것을 제외하고, 위에 기재된 방법에 따라 제조하였다.
- [0129] 혼합 장치로서 커피 밀을 사용하는, 고체 혼합/승화에 의한 전구체로서 구리 아세틸아세토네이트를 사용하는 SAPO34 분말 상의 2중량%Cu 약 100g의 제조 과정(샘플 J): 하소 전 5분 동안 혼합물을 크기조절이 가능한 커피 밀 장치(IKA, 모델: M20 유니버설 밀)를 사용하여 미세하게 균일화시키는 것을 제외하고, 당해 물질은 위에 기재된 방법에 따라 제조하였다.
- [0130] 혼합 장치로서 오버헤드 교반기 유닛을 사용하는, 고체 혼합/승화에 의한 전구체로서 구리 아세틸아세토네이트를 사용하는 SAPO34 분말 상의 2중량%Cu 약 100g의 제조 과정(샘플 K): 하소 전 5분 동안 혼합물을 히어(hear) 전단 오버헤드 혼합기 장치(HiTEC-Zang, 모델: MiscoPakt®-mini-35)를 사용하여 개방된 비이커에서 미세하게 균일화시키는 것을 제외하고, 당해 물질은 위에 기재된 바와 같이 제조하였다.
- [0131] Fe 전구체로서 철 아세틸아세토네이트를 사용하는 고체 혼합/승화에 의한 ZSM5 분말 상의 2.5중량%Fe 약 120g의 제조 과정: 혼합물이 Fe III 아세틸아세토네이트 15.8g 및 ZSM5 109g을 포함하는 것을 제외하고, 위에 기재된 Cu/SAPO34를 위한 방법에 따라 제조하였다.
- [0132] Fe 전구체로서 철 아세틸아세토네이트를 사용하는 고체 혼합/승화에 의한 제올라이트 β 분말 상의 2.5중량%Fe 약 120g의 제조 과정: 혼합물이 Fe III 아세틸아세토네이트 15.8g 및 제올라이트 β 114g을 포함하는 것을 제외하고, 위에 기재된 Cu/SAPO34를 위한 방법에 따라 제조하였다.
- [0133] 비교 참조 샘플 Fe(NO₃)₃ ZSM5-NH₄⁺ (2.5중량%Fe)의 제조 과정: NH₄⁺ 형태 ZSM5 218g을 일정한 교반하에 탈염수 800ml에 첨가하여 고체 함량이 20%인 슬러리를 제조하였다. 슬러리를 최소 60분 동안 계속 교반하여 제오타입의 습윤의 발열을 소멸시켰다. 이어서, Fe(NO₃)₃·3H₂O 결정 36.2g을 격렬한 교반하에 탈염수 100g에 용해시켰다. 따라서 제조된 용액은 15분 동안 슬러리의 와류에 적가하고, 추가로 24시간 동안 교반을 유지하였다. 이어서, 슬러리를 24시간 동안 65℃에서 공기 중에서 건조시키고, 500℃ 공기 중에서 2시간 동안 하소시켰다. 수득된 파우더를 표 1에 따라 맞추고, 추가의 변경 없이 시험하였다.
- [0134] 비교 참조 샘플 Fe(NO₃)₃ 제올라이트 β (2,5중량%Fe): 제올라이트 β의 NH₄⁺ 형태를 사용하는 것을 제외하고, 위에 기재된 방법에 따라 제조하였다.
- [0135] Cu 전구체로서 구리 아세틸아세토네이트를 사용하는 고체 혼합/승화에 의한 ZSM5 분말 상의 2중량%Cu 약 120g의 제조 과정: 혼합물이 Cu II 아세틸아세토네이트 8.25g 및 ZSM5 115g을 포함하는 것을 제외하고, 위에 기재된 Cu/SAPO34를 위한 방법에 따라 제조하였다.
- [0136] Cu 전구체로서 구리 아세틸아세토네이트를 사용하는 고체 혼합/승화에 의한 제올라이트 β 분말 상의 2중량%Cu 약 120g의 제조 과정: 혼합물이 Cu II 아세틸아세토네이트 8.25g 및 제올라이트 β 115g을 포함하는 것을 제외하고, 위에 기재된 Cu/SAPO34를 위한 방법에 따라 제조하였다.

도면

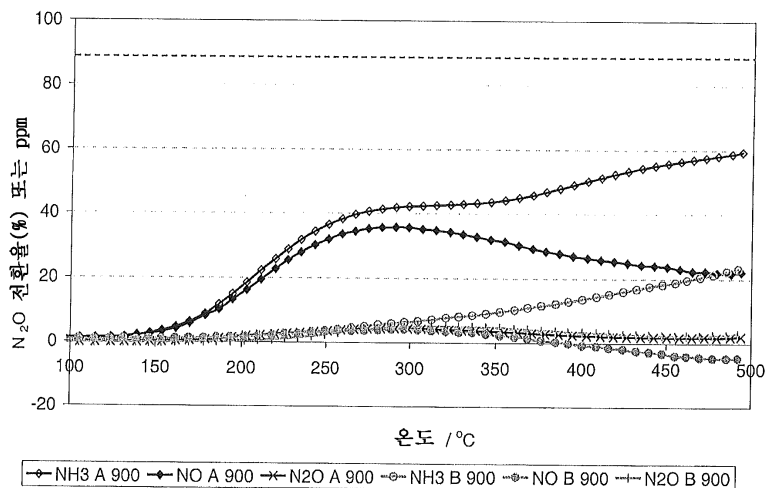
도면1



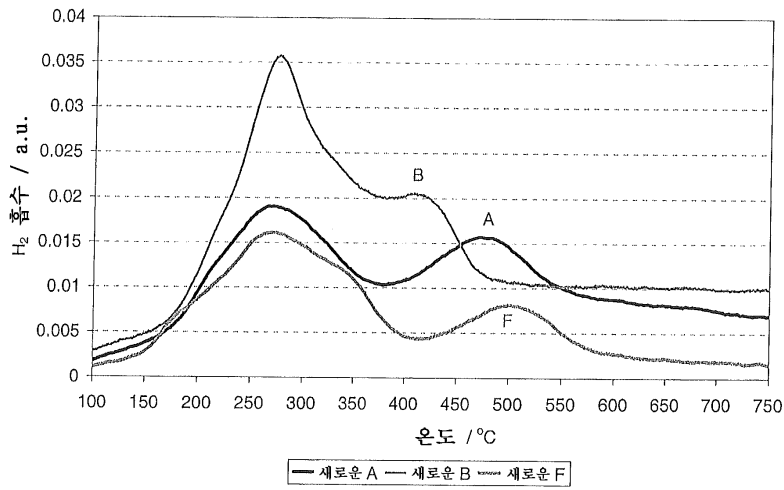
도면2



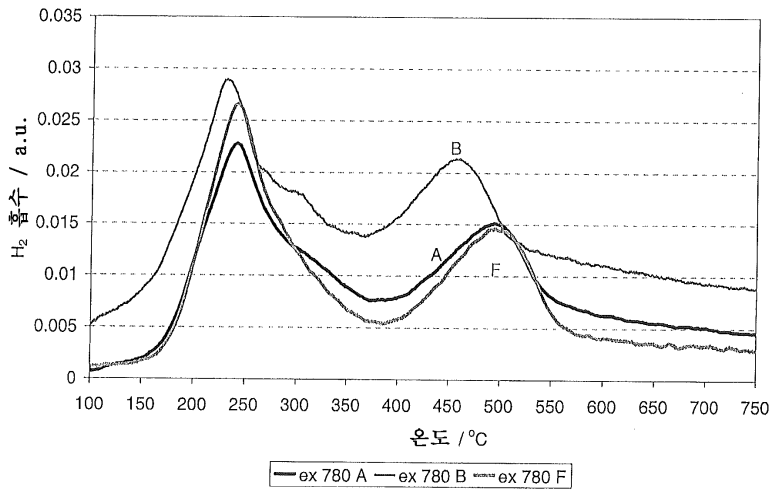
도면3



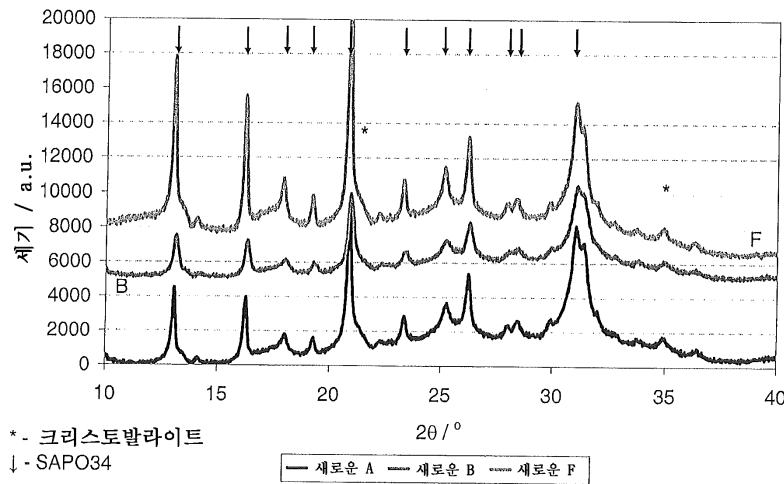
도면4a



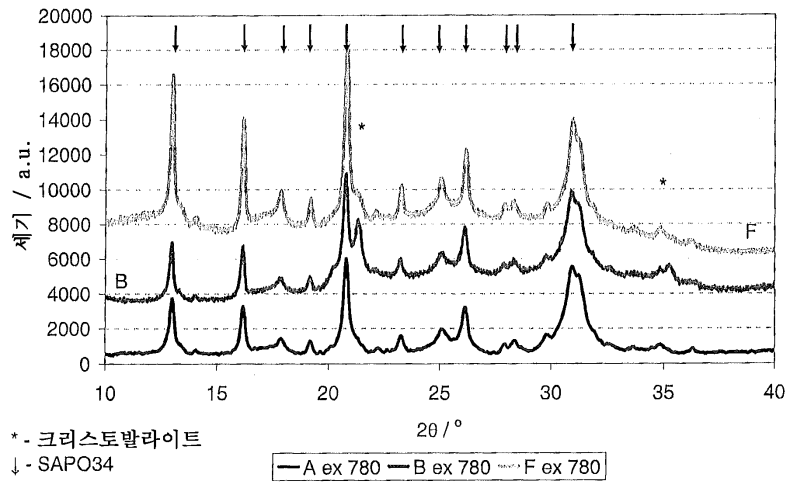
도면4b



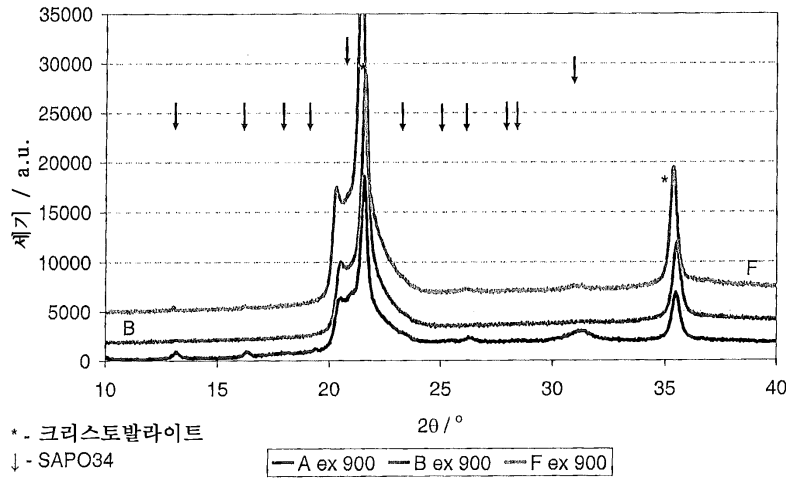
도면5a



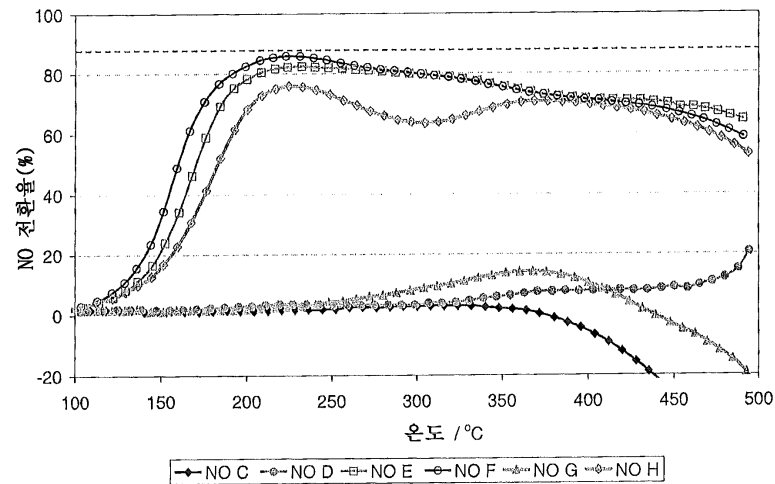
도면5b



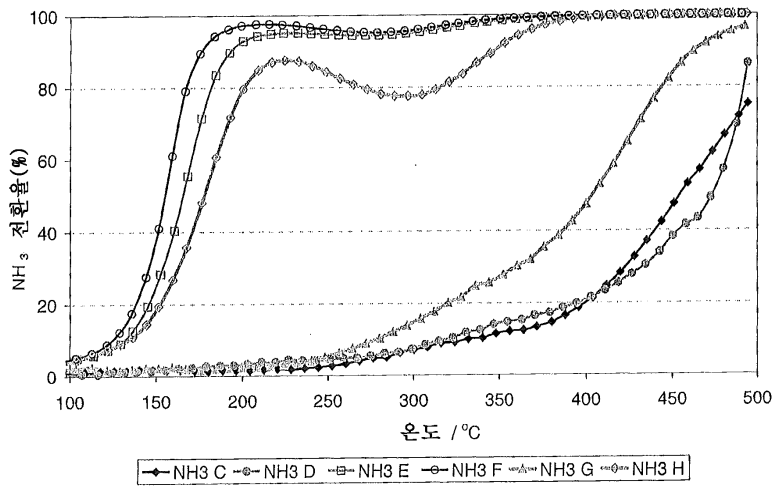
도면5c



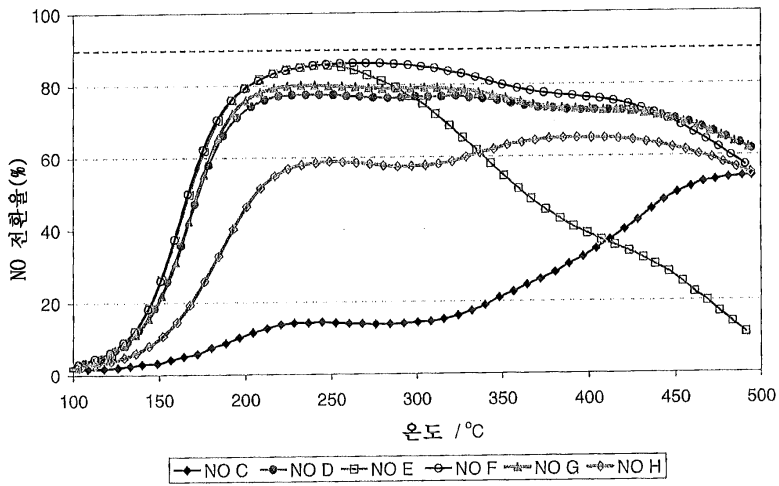
도면6a



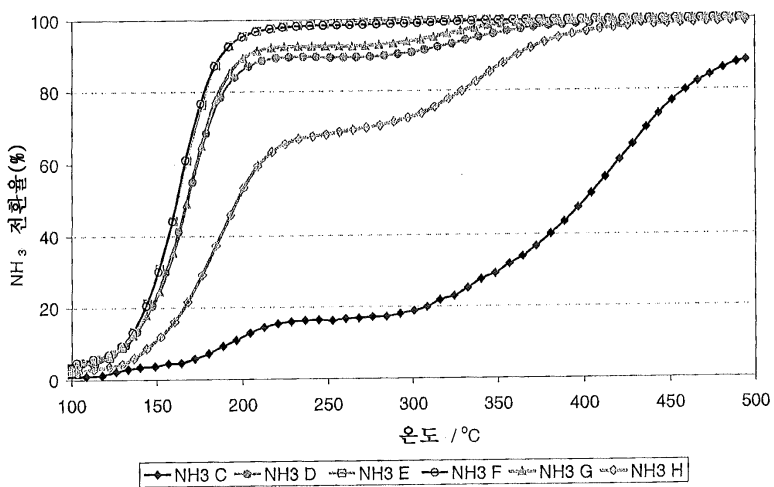
도면6b



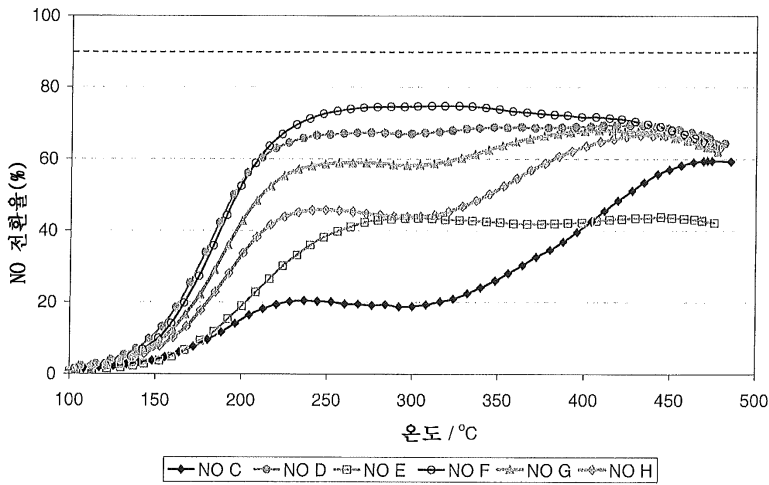
도면7a



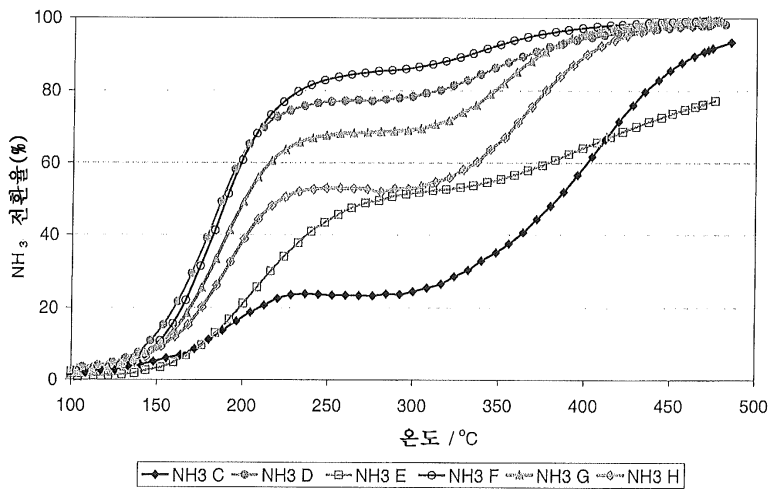
도면7b



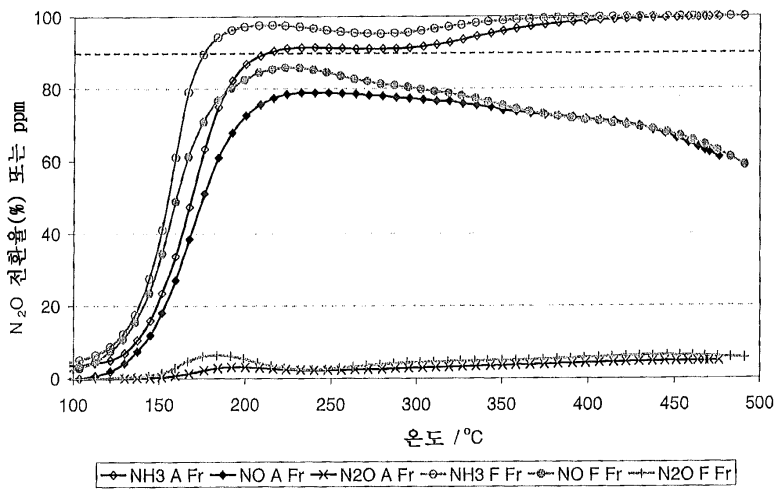
도면8a



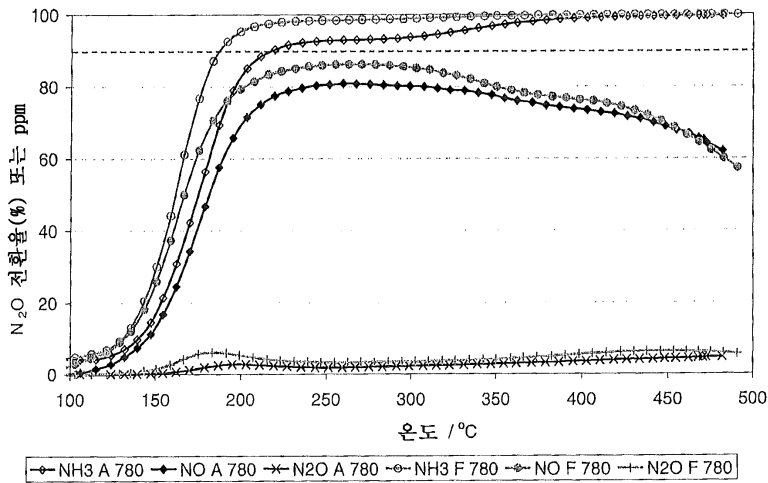
도면8b



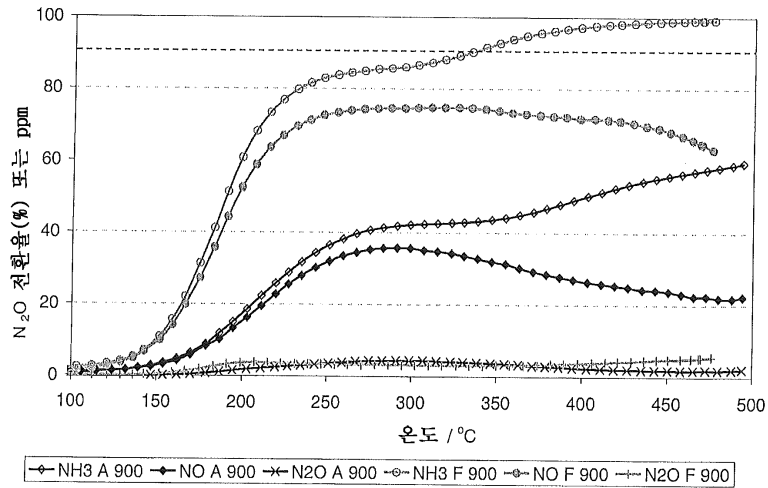
도면9



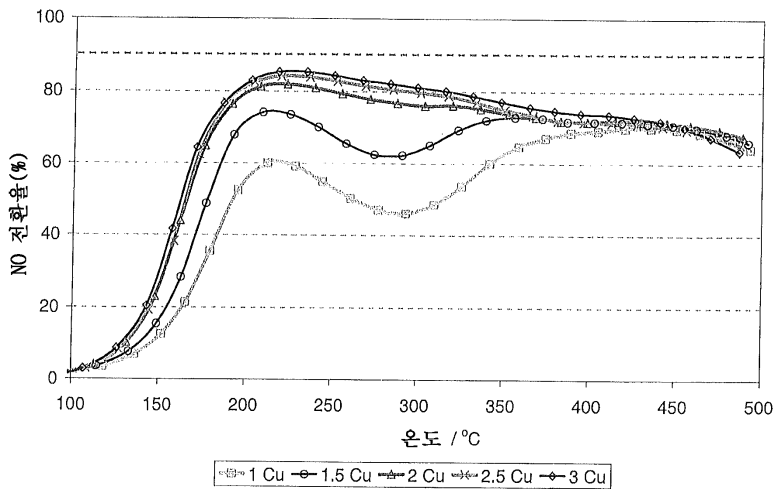
도면10



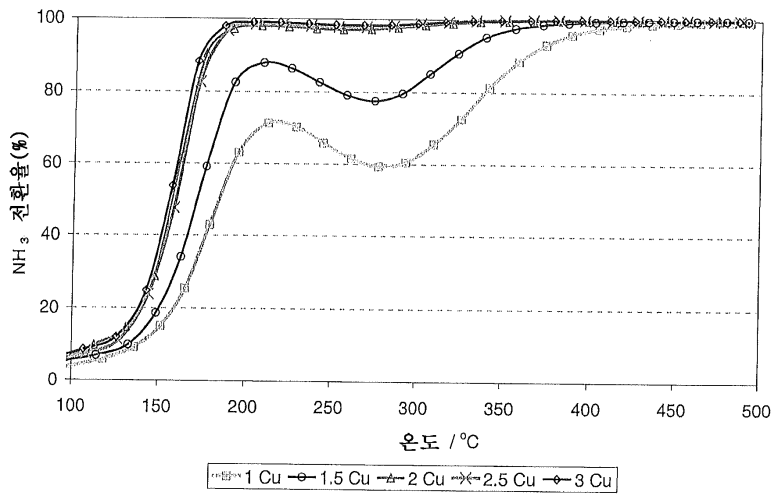
도면11



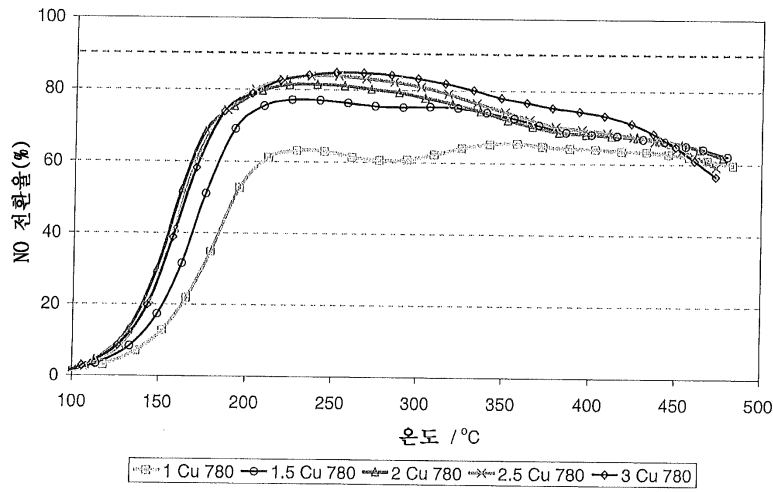
도면12a



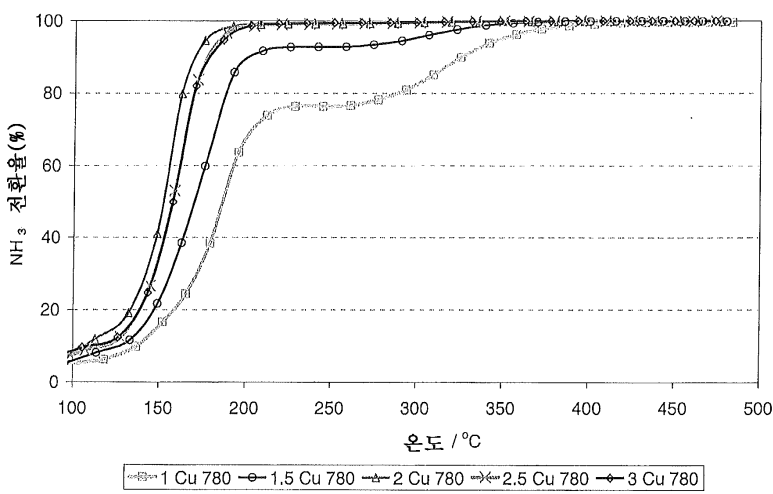
도면12b



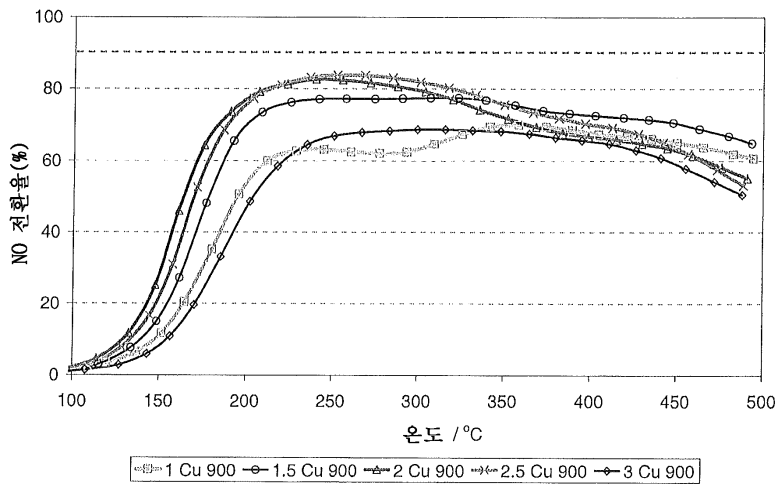
도면13a



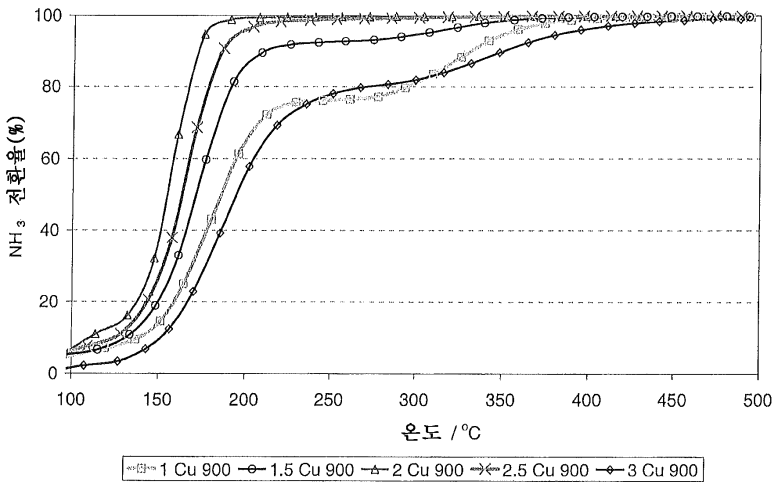
도면13b



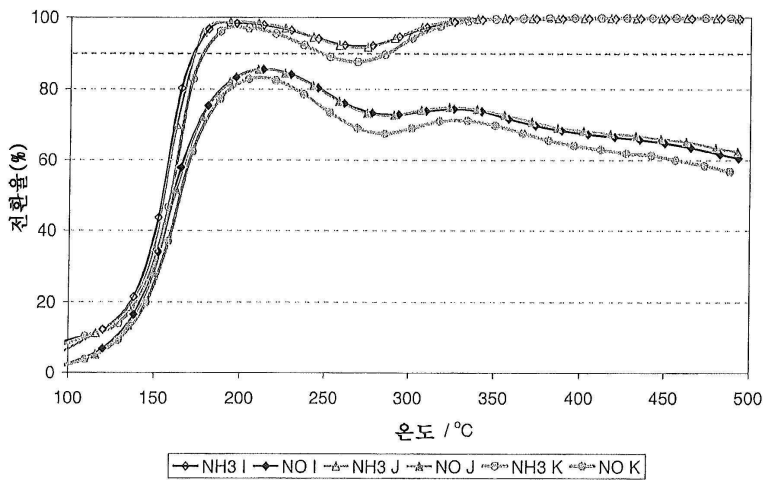
도면14a



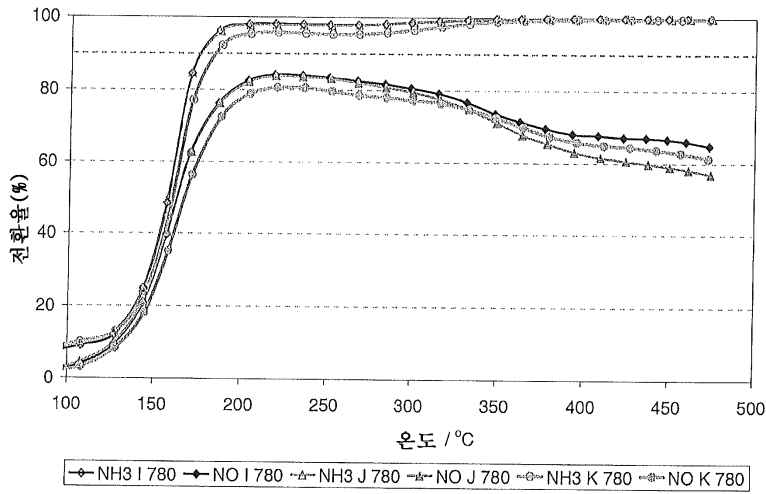
도면14b



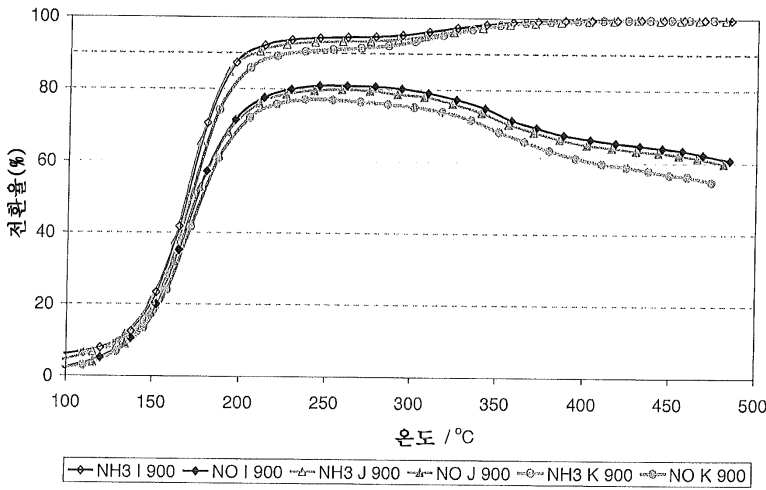
도면15



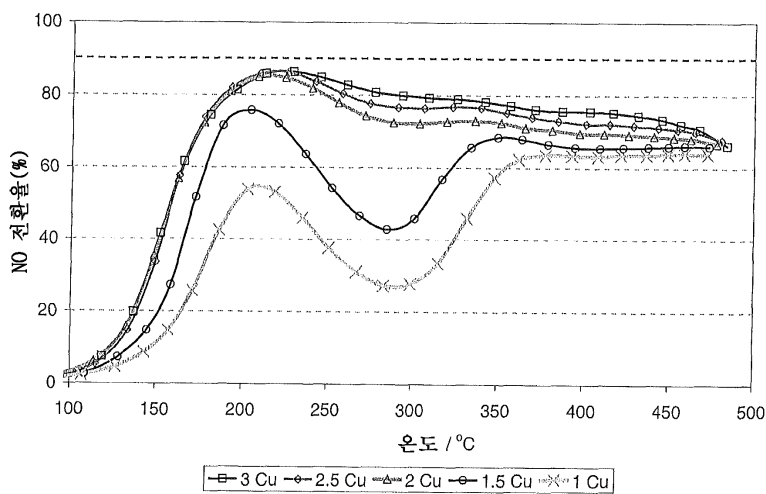
도면16



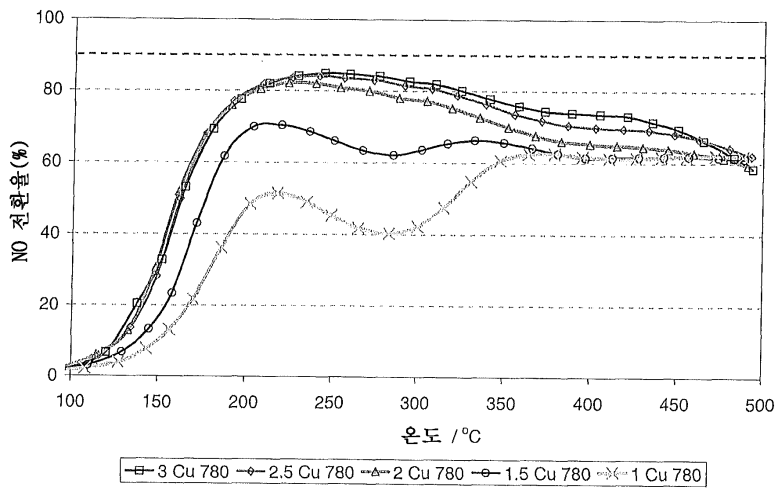
도면17



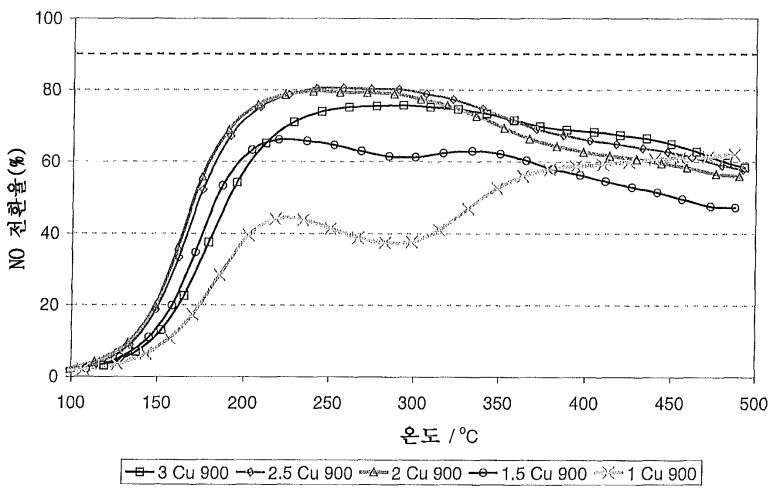
도면18



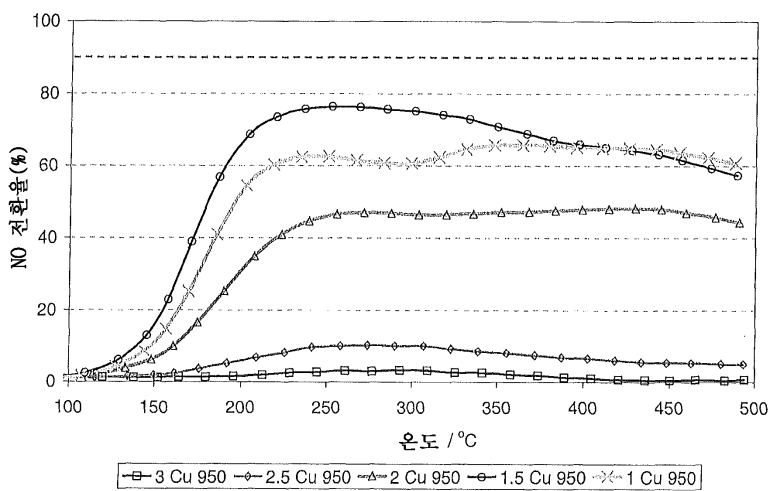
도면19



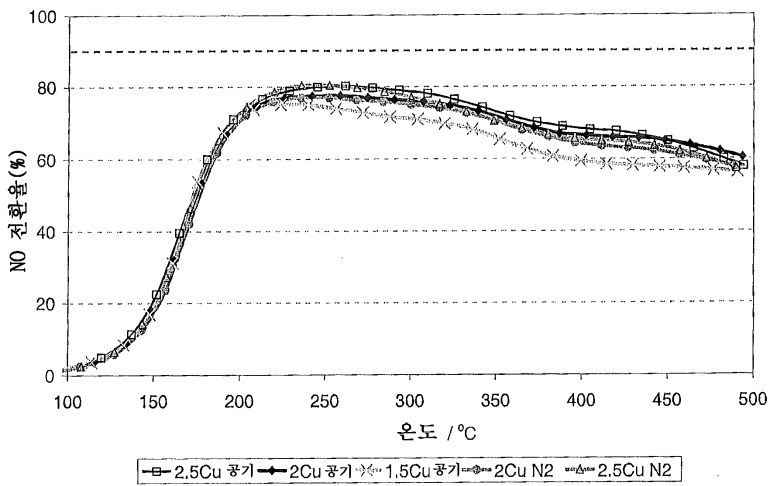
도면20



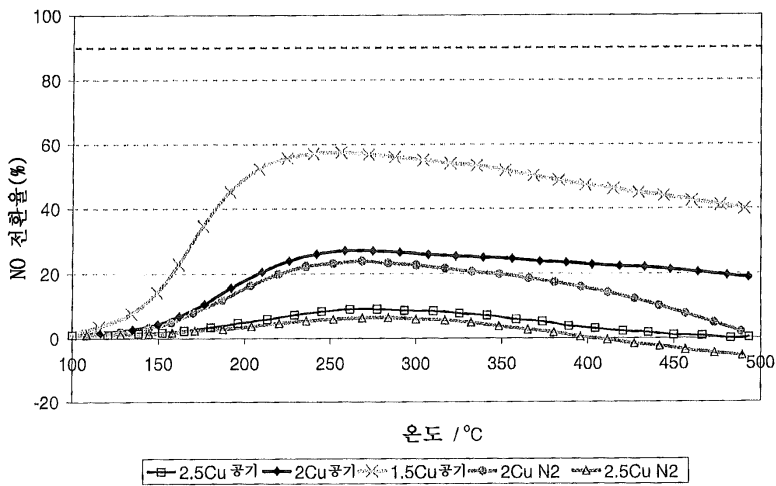
도면21



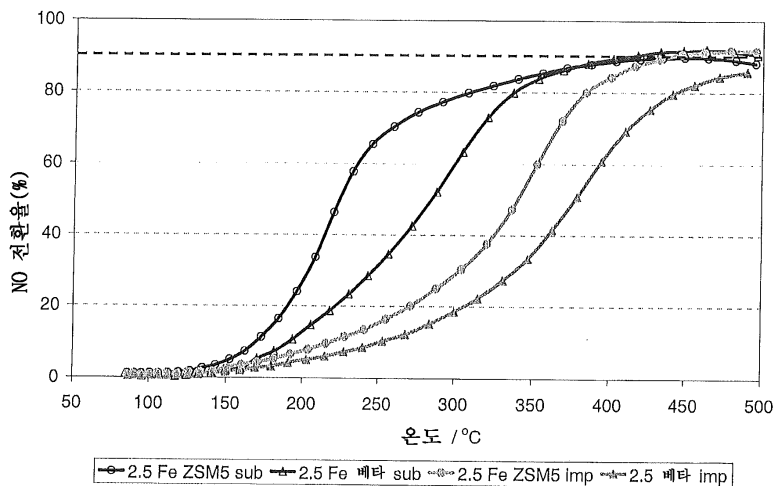
도면22



도면23



도면24



도면25

