

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
F01N 3/28

(45) 공고일자 2005년11월02일  
(11) 등록번호 10-0525038  
(24) 등록일자 2005년10월24일

(21) 출원번호	10-2000-7010860	(65) 공개번호	10-2001-0042312
(22) 출원일자	2000년09월29일	(43) 공개일자	2001년05월25일
번역문 제출일자	2000년09월29일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1999/001923	(87) 국제공개번호	WO 1999/50540
국제출원일자	1999년03월22일	국제공개일자	1999년10월07일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 남아프리카, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 인도, 그라나다,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장 19814132.7 1998년03월30일 독일(DE)

(73) 특허권자 에미텍 게젤샤프트 뒤어 에미시온스테크놀로지 엠베하  
독일 데-53797 로마르 하우스트슈트라쎄150

(72) 발명자 브뤽,롤프  
독일데-51429베르기쉬글라트바흐프뢰벨슈트라쎄12

히르트,페터  
독일데-53797로마르암빌트파트3

(74) 대리인 남상선

심사관 : 이재복

## (54) 탄화수소 트랩용 흡착재를 갖는 벌집형상체

### 요약

본 발명은 가스통과가 가능한 채널(2)로 구성된 벌집형상체(1)에 관한 것이다. 상기 채널의 내부 단면적 및 갯수는 벌집형상체의 기하학적 비표면적(GSA)을 정의하고, 이들은 적어도 부분적으로는 분리벽(3)에 의해 서로로부터 분리된다. 상기 벽의 재료 및 두께는 기하학적 단위 면적에 대한 특정 열용량을 정의한다. 벌집형상체는 특히 탄화수소의 흡착용으로 제공된 흡착재로 구성된다. 벌집형상체(1)의 기하학적 비표면적(GSA)은  $37.5\text{m}^2/\text{KJ}$  [meter Kelvin/joule] 이상이고, 바람직하게는 40 이상, 특히 바람직하게는 60이고, 상기 기하학적 표면적은 면적에 대한 특정 열용량(cp)에 의해 나누어지고, 흡착재 및 가능성있는 다른 흡착재없이 상온에서 측정된다. 벌집형상체(1)는 적어도 산화 방식으로 작용하는 촉매적으로 활성인 피복물을 부가적으로 포함할 수 있다. 벌집형상체는 450 cpsi, 바람직하게는 540 cpsi 이상을 갖는  $40\mu\text{m}$  이하의 두께를 갖는 시트 금속층으로 바람직하게 제작된다. 탄화수소 트랩의 이러한 치수화는 냉간시동 상태 동안 공해의 방출을 감소시키기 위하여 자동차 배기가스의 정화용으로 사용될 수 있다.

### 대표도

도 1

### 명세서

#### 기술분야

본 발명은 흡착재(adsorbent material)를 갖는 벌집형상체에 관한 것이며, 보다 구체적으로 설명하면 소위 탄화수소 트랩(HC trap)용 흡착재를 갖는, 바람직하게 자동차 배기가스 제어시스템에 사용되는 벌집형상체에 관한 것이다.

#### 배경기술

자동차가 만족시켜야 하는 배기가스 제어 조건이 세계적으로 점차적으로 보다 엄격해짐에 따라, 내연기관의 냉간 시동 상태(cold-starting phase)에서 배기가스를 정화시키는 데에 관심이 집중되고 있다. 이러한 이유는 내연기관의 시동 직후에 비교적 많은 양의 불완전연소된 탄화수소가 배기가스에 존재하는 한편, 동시에 배기가스 제어 시스템 내의 촉매 변환기(catalytic converter)가 이러한 탄화수소의 촉매 변환을 위한 충분히 높은 온도에 도달되지 않기 때문이다. 특히 내연기관의 냉간 시동 상태 동안, 탄화수소의 방출을 감소시키기 위한 하나의 해결책은 탄화수소 트랩을 이용하는 것이다. 탄화수소 트랩은 일반적으로 가스가 통과할 수 있으며 분리벽(separating wall)에 의해 서로로부터 적어도 부분적으로 분리되어 있는 채널을 갖춘 벌집형상체(honeycomb body)이며, 이러한 벌집형상체는, 저온에서 탄화수소를 흡착하고 이들을 다시 고온에서 탈착(desorb)시키는 흡착재, 바람직하게는 제올라이트(zeolite)로 코팅된다. 통상, 이러한 탄화수소 트랩은 촉매 변환기의 상류에 배치된다. 탄화수소 트랩의 일예는, 예를 들어 유럽특허공보 제0 582 971호에 공지되어 있다. 유럽공개공보 제 0 424 966호에서는, 연속조작에서 오버히팅을 피하기 위하여, 이러한 시스템, 즉 탄화수소 트랩이 우회 라인에 의해 냉간 시동 상태의 중단에 부가적으로 연결되어 있다. 이러한 시스템은, 예를 들어 질소산화물 또는 물과 같은 배기가스의 다른 성분의 흡착의 경우에 중요할 수도 있다.

탄화수소 트랩의 구조 및 배열에 대한 종래의 모든 개념은, 내연기관의 배기 시스템에서 장시간 체류에 견딜수 있고 동시에 탄화수소의 촉매 변환에 필요한 최소 온도 이상인 탈착 온도를 가지는 어떠한 흡착재도 과거에 존재하지 않았다는 사실을 인정하여야 한다. 이러한 이유로 인해, 공지된 개념에 따르면, 탄화수소 트랩에서 탈착이 개시되기 전에 촉매 반응에 필요한 최소 온도까지 하류의 촉매 반응기가 가열될 수 있도록, 탄화수소 트랩이 높은 비열 용량(specific thermal capacity), 특히 하류의 촉매 반응기보다 높은 열 용량을 가져야 한다고 가정된다. 이러한 개념은 유럽특허공보 제0 582 971호에 개시되어 있다.

이에 불구하고, 탄화수소 트랩이 냉간 시동 상태의 배기가스로부터 열을 흡입하고, 이 결과 어느 경우에도 촉매 반응에 필요한 최소 온도에 도달하도록 하류의 촉매 변환기에 의해 수행되는 시간을 지연시켜서, 탄화수소 트랩과 하류의 촉매 변환기를 특정한 치수로 만들기 위한 절충안을 찾는 것이 어렵다는 문제점이 있었다.

**발명의 상세한 설명**

본 발명의 목적은 흡착재를 구비한 벌집형상체를 제공하는 것이며, 특히 냉간시동 상태에서 내연기관의 배기가스의 정화를 개선시킬 수 있는 탄화수소용 흡착재를 갖는 벌집형상체를 제공하는 것이다.

이러한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 청구항 1에 따른 벌집형상체는, 가스가 관통할 수 있고, 그 개수와 내측 단면 형상이  $m^2/l$ 로 측정되는 벌집형상체의 기하학적 비표면적(specific geometrical surface area; GSA)을 한정하며, 그리고 분리벽에 의해 서로로부터 적어도 부분적으로 분리되어 있는 채널을 구비하며, 이러한 분리벽의 재료 및 두께는  $kJ/(K \cdot m^2)$ 으로 측정되는 벌집형상체의 기하학적 표면적에 대한 비열 용량(cp)을 한정하고, 이러한 벌집형상체는 특히 탄화수소용 흡착재를 더 포함하며, 흡착재 없이 그리고 임의의 다른 코팅없이 실온에서 측정된 표면적-관련-비열 용량(surface-area-related specific thermal capacity; cp)으로 벌집형상체의 기하학적 비표면적(GSA)을 나눈 값이  $37.5 m \cdot K/J(meter \cdot Kelvin/Joule)$  이상이고, 바람직하게는 40 이상이고, 특히 60 이상이다.

재료의 열용량은 재료의 온도에 따라 좌우되는데, 배기가스 제어시스템의 경우에는, 대체로 열용량이 비교적 고온의 범위에 대해 고려되고 특정화된다. 그러나, 흡착재, 특히 탄화수소 트랩의 기능에 대해,  $350^\circ C$  미만의 온도범위가 결정적이고, 이러한 이유 때문에 본 발명의 경우에 특정된 수치는 실온, 즉  $20^\circ C$ 와 연관된다. 본 명세서에서 정의된 의미에서 비열 용량(specific thermal capacity)은 이러한 경우에 벌집형상체의 기하학적 표면적의 단위에 관한 열용량이고, 이것은 분리벽 및 재료의 벽 두께 및 통공에 따른 값이다.

종래 기술의 개념은, 하류의 촉매 변환기가 촉매 변환에 필요한 최소 온도에 도달하기 전에, 탄화수소 트랩이 탄화수소의 탈착이 시작되는 탈착온도에 도달하여서는 안된다고 가정하였다. 그러나, 상술한 종래의 개념이 고려하지 않은 것은 다음과 같다. 즉, 한 지점에서만 필요한 최소 온도에 도달할 지라도, 이 때 발열 반응이 발생되기 때문에 촉매 변환기가 거의 급속히 완전히 가열되고, 이러한 와중에 촉매 변환기를 흐르는 모든 탄화수소를 촉매 변환시키므로, 필요한 최소 온도에 도달되면, 이러한 촉매 변환은 모든 탄화수소의 완전한 변환을 상당히 급속하게 발생시킨다는 사실을 고려하지 않은 것이다. 이와 반대로, 탄화수소 트랩에서의 탈착이 상당히 느리게 진행되어, 탈착온도에 도달되고 그 탈착온도를 초과하는 경우에도, 축적된 탄화수소는 점진적으로만 해제된다. 종래의 기술적 교시와는 반대로, 계산과 시험 후에 발견된 이러한 실현가능성은 가능한 한 낮은 열용량, 바람직하게는 가능한 한 넓은 기하학적 표면적으로 탄화수소 트랩을 유인하고, 흡착재없이 그리고 다른 코팅없이 실온에서 측정된 비열 용량에 관한 표면적과 기하학적 비표면적 사이의 비(ratio)는  $40 m \cdot K/J$  이상인 것이 유리함을 알았다. 더욱이 60 이상의 보다 큰 비도 바람직하다. 이러한 배열의 경우에, 탄화수소 트랩이 냉간시동 상태 동안 배기가스 흐름에서 비교적 신속하게 가열되고 탄화수소의 탈착이 점진적으로 시작될 지라도, 하류의 촉매 변환기는 더욱 신속하게 가열되고, 이 결과, 촉매 반응에 필요한 최소 온도에 보다 신속하게 도달한다. 이러한 이유는, 탄화수소 트랩은 점점 더 가열됨에 따라 배기가스 흐름으로부터 점점 적은 열을 탈취하기 때문이다. 이것은 탄화수소가 냉간시동 상태 중에 앞선 초기 단계에서 이미 변환되었고 오염물질의 방출이 적어질 수 있다는 총괄적인 효과를 나타낸다. 본 발명에 따른 해결책은 또한, 촉매 반응의 급속한 개시가 탄화수소 트랩을 위한 저장 체적을 보다 작게 할 수 있으므로, 탄화수소 트랩을 특정한 치수로 만들 수 있다는 잇점을 가진다.

본 발명의 특히 유리한 특징은, 벌집형상체가 자체로 적어도 산화 작용을 하는 촉매 활성 코팅(catalytically active coating)을 부가적으로 구비하는 경우 얻어진다. 그러면, 촉매 반응에 필요한 최소 온도가 달성되자마자, 탈착된 탄화수소가 이 코팅 상에서 즉시 촉매 변환될 수 있다. 이 점에서, 실험은 벌집형상체의 온도가 발열반응에 기인하여 변환의 개시점에서 즉시 상승하고, 이에 의해서 탈착과정 및 변환이 가속된다는 것을 보여준다. 이것은 탄화수소 트랩이 매우 신속하게 완전하게 다시 재생되고, 다음 냉간시동 동안 탄화수소를 흡착할 준비가 되기 때문에, 자동차가 짧은 거리 이상으로 자주 작동되는 경우에 특히 유리하다.

본 발명에 따른 벌집형상체를 특정한 치수로 만들때, 여러 요인들이 작용하는데, 그 중에서도 벌집형상체의 전체 부피, 배기 시스템에서 변위와 촉매 방향 길이 단면적의 비(ratio)가 중요하게 작용한다. 그러나, 이와 별도로, 벌집형상체의 기하학적 비표면적의 증가는 대체로 유리한 것으로 알려졌는데, 이러한 표면적의 증가는 단위 단면적당 채널의 수를 증가시킴으로써 주로 달성될 수 있다. 따라서, 평방인치당 360개 이상의 채널(cpsi), 바람직하게는 평방인치당 450개 이상의 채널(cpsi), 특히 바람직하게로는 평방인치당 540개 이상의 채널을 갖는 벌집형상체가 특히 유리하다.

본 발명에 따른 벌집형상체에 마찬가지로 유리한 것은, 가능한 한 낮은 열용량을 갖도록 분리벽을 구성하는 것이며, 이것은 분리벽의 두께를 감소시킴으로써 실질적으로 달성될 수 있다. 그러므로, 시트 금속층(layers of sheet metal)으로 구성된 벌집형상체의 경우에, 40 μm 이하, 바람직하게는 30μm 이하의 두께가 사용된다. 세라믹 벌집형상체의 경우, 분석에 따르면 소위 박막 세라믹의 사용이 특히 바람직하다.

본 발명에 따른 벌집형상체는 바람직하게는 하류의 3방향 촉매 변환기(tree-way catalytic converter)와 정밀하게 연결하여 자동차의 배기가스 제어시스템에 사용된다. 본 발명에 따른 벌집형상체를 응용하는데 공지된 배기가스 제어시스템의 구성이 유리할 수도 있으며, 특히 작동 상태에 따라 제어될 수 있는 우회라인(bypass) 및/또는 벌집형상체 또는 하류 3방향 촉매 변환기를 가열시키는 전기 수단에서의 응용에 유리할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

도 1은 본 발명의 예시적인 실시예를 개략적으로 도시한 도면이다.

\* 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 \*

1 : 벌집형상체 2 : 채널

3 : 분리벽 4 : 촉매 변환기

5 : 배기 시스템

GSA : 기하학적 비표면적(체적당 면적)

cp : 기하학적 표면적대비 비열 용량(면적당 킬로주울)

**실시예**

본 발명에 따른 벌집형상체(1)는 탄화수소 트랩으로서 기능하며, 분리벽(3)에 의해 서로로부터 분리된 채널(2)을 갖는다. 이러한 벌집형상체(1)는 특히 자동차의 배기 시스템(5)에 배열될 수 있고, 3방향 촉매 변환기(4)의 상류에 배열된다. 냉각 시동 상태에서, 배기가스는 서서히 가열되고, 초기에 벌집형상체(1)를 통과하여 유동하며, 실질적으로 배기가스에 포함된 모든 탄화수소가 분리벽(3) 상의 탄화수소의 흡착을 위한 코팅, 특히 제올라이트 코팅에 의해 흡착된다. 이후, 배기가스는 3방향 촉매 변환기(4)를 통과하여 유동한다. 본 발명에 따른, 단위 표면적당 벌집형상체(1)의 열용량과 기하학적 표면적의 유리한 비(ratio)때문에, 벌집형상체(1)가 벌써 탄화수소를 탈착시키지만 3방향 촉매 변환기(4)가 아직 이들을 변환시킬 수 없는 시간 주기가 매우 짧아진다. 이후에, 이것은 배기가스에 포함되고 탈착된 모든 탄화수소의 완전한 변환이 거의 급격하게 전개되어, 모든 탄화수소의 방출이 종래 시스템의 경우보다 적어진다. 벌집형상체(1)가 촉매 활성 코팅을 부가적으로 갖는다면 적어도 산화가 가속되면서, 이러한 과정이 보다 촉진될 수 있다.

본 발명에 따른 벌집형상체는 환경 친화를 위한 가장 엄격한 요구를 충족시키고자 하는 자동차의 배기가스 제어 시스템에 사용하는데 특히 적합하다.

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

(57) 청구의 범위

**청구항 1.**

가스가 관통하는 채널들을 형성하는 분리벽과, 그리고

상기 분리벽의 적어도 일부분에 배치되는 흡착재를 포함하는 벌집형상체로서,

상기 분리벽은 단위 표면적에 대한 비열 용량을 한정하는 재료 및 두께로 제조되며,

상기 채널들은 내부 단면 형상을 가지고, 상기 분리벽에 의해 서로로부터 적어도 부분적으로 분리되며, 상기 내부 단면 형상과 다수의 상기 채널들의 개수는  $m^2/l$  단위로 측정되는 상기 벌집형상체의 기하학적 비표면적을 한정하고, 흡착재 없이 그리고 임의의 다른 코팅없이, 실온에서  $kJ/(K \cdot m^2)$  단위로 측정되는 표면적-관련-비열 용량으로 상기 기하학적 비표면적을 나눈 값은  $37.5 m \cdot K/J$  이상인 벌집형상체.

**청구항 2.**

제 1 항에 있어서, 상기 흡착재는 탄화수소용 흡착재인 벌집형상체.

**청구항 3.**

제 1 항에 있어서, 상기 표면적-관련-비열 용량으로 상기 기하학적 비표면적을 나눈 값은 40이상인 벌집형상체.

**청구항 4.**

제 1 항에 있어서, 상기 표면적-관련-비열 용량으로 상기 기하학적 비표면적을 나눈 값은 60이상인 벌집형상체.

**청구항 5.**

제 1 항에 있어서, 상기 표면적-관련-비열 용량으로 상기 기하학적 비표면적을 나눈 값은 실질적으로 60인 벌집형상체.

**청구항 6.**

제 1 항에 있어서, 산화 효과를 제공하기 위한 촉매 활성 코팅을 더 포함하며, 상기 촉매 활성 코팅은 상기 분리벽의 일부 이상에 배치되는 벌집형상체.

#### 청구항 7.

제 1 항에 있어서, 상기 채널의 개수는 평방인치당 360개 이상인 벌집형상체.

#### 청구항 8.

제 1 항에 있어서, 상기 채널의 개수는 평방인치당 450개 이상인 벌집형상체.

#### 청구항 9.

제 1 항에 있어서, 상기 채널의 개수는 평방인치당 540개 이상인 벌집형상체.

#### 청구항 10.

제 1 항에 있어서, 상기 채널의 개수는 실질적으로 평방인치당 540개인 벌집형상체.

#### 청구항 11.

제 1 항에 있어서, 상기 분리벽은 시이트 금속 층들로부터 형성되고, 상기 분리벽의 두께는  $40\mu\text{m}$ 이하인 벌집형상체.

#### 청구항 12.

제 11 항에 있어서, 상기 분리벽의 두께는  $30\mu\text{m}$ 이하인 벌집형상체.

#### 청구항 13.

제 11 항에 있어서, 상기 분리벽의 두께는 실질적으로  $30\mu\text{m}$ 인 벌집형상체.

#### 청구항 14.

제 11 항에 있어서, 상기 시이트 금속 층들이 적층되어 있는 벌집형상체.

#### 청구항 15.

제 11 항에 있어서, 상기 시이트 금속 층들이 와인딩되어 있는 벌집형상체.

#### 청구항 16.

하나 이상의 3방향 촉매 변환기와, 그리고

상기 하나 이상의 3방향 촉매 변환기의 상류에 배치되는 탄화수소 트랩 벌집형상체를 포함하는, 자동차의 배기가스 방출 제어 시스템으로서,

상기 벌집 형상체는,

가스가 통해서 흐르는 채널을 형성하는 분리벽과, 그리고

상기 분리벽의 일부 이상에 배치된 흡착재를 포함하며,

상기 분리벽은 단위 표면적에 대한 비열 용량을 한정하는 물질 및 두께로 제조되며,

상기 채널은 내부 단면 형상을 가지며, 상기 분리벽에 의해 서로로부터 적어도 부분적으로 분리되며, 상기 내부 단면 형상과 다수의 상기 채널은 상기 벌집형상체의 리터당 평방미터( $m^2/l$ ) 단위로 측정되는 기하학적 비표면적을 한정하고, 흡착재 없이 그리고 임의의 다른 코팅없이, 실온에서 켈빈·평방미터당 킬로줄( $kJ/(K \cdot m^2)$ ) 단위로 측정되는, 표면적-관련-비열 용량으로 상기 기하학적 비표면적을 나눈 값은 37.5 주울당 미터·켈빈( $m \cdot K/J$ ) 이상인,

자동차의 배기가스 방출 제어 시스템.

## 청구항 17.

하나 이상의 3방향 촉매 변환기를 포함하는 자동차의 배기가스 방출 제어 시스템에서 사용되며, 상기 하나 이상의 3방향 촉매 변환기의 상류에 배치되는 탄화수소 트랩 벌집형상체를 포함하는 벌집형상체로서,

가스가 통해서 흐르는 채널을 형성하는 분리벽과, 그리고

상기 분리벽의 일부 이상에 배치된 흡착재를 포함하고,

상기 분리벽은 단위 표면적에 대한 비열 용량을 한정하는 물질 및 두께로 제조되며,

상기 채널은 내부 단면 형상을 가지며, 상기 분리벽에 의해 서로로부터 적어도 부분적으로 분리되며, 상기 내부 단면 형상과 다수의 상기 채널은 상기 벌집형상체의 리터당 평방미터( $m^2/l$ ) 단위로 측정되는 기하학적 비표면적을 한정하고, 흡착재 없이 그리고 임의의 다른 코팅없이, 실온에서 켈빈·평방미터당 킬로줄( $kJ/(K \cdot m^2)$ ) 단위로 측정되는, 표면적-관련-비열 용량으로 상기 기하학적 비표면적을 나눈 값은 37.5 주울당 미터·켈빈( $m \cdot K/J$ ) 이상인, 벌집형상체.

도면

도면1

