



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년01월05일
(11) 등록번호 10-1102799
(24) 등록일자 2011년12월29일

(51) Int. Cl.
B01D 39/00 (2006.01) **B01J 35/04** (2006.01)
F01N 3/022 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-0037282
 (22) 출원일자 2009년04월28일
 심사청구일자 2009년04월28일
 (65) 공개번호 10-2009-0121202
 (43) 공개일자 2009년11월25일
 (30) 우선권주장
 08022571.7 2008년12월30일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 PCT/JP2008/059263 2008년05월20일 세계지적재
 산권기구(WIPO)(WO)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100725435 B1
 KR1020080042902 A
 US06413898 B1
 US20020140138 A1
 전체 청구항 수 : 총 11 항

(73) 특허권자
이비덴 가부시키키가이샤
 일본 기후켄 오가키시 간다쵸 2쵸메 1반지
 (72) 발명자
오노 가즈시게
 일본 기후켄 이비군 이비가와쵸 기타가타 1-1 이
 비덴 가부시키키가이샤 오가키키타지교쇼 나이
구니에다 마사후미
 일본 기후켄 이비군 이비가와쵸 기타가타 1-1 이
 비덴 가부시키키가이샤 오가키키타지교쇼 나이
이도 다카히코
 일본 기후켄 이비군 이비가와쵸 기타가타 1-1 이
 비덴 가부시키키가이샤 오가키키타지교쇼 나이
 (74) 대리인
특허법인코리아나

심사관 : 이규재

(54) 허니컴 구조체

(57) 요약

과제

자동차 배기 가스 정화 촉매로서 차량에 탑재해도 기능을 발휘할 수 있는 강도를 구비하고, 소형, 경량이며, 정화 성능을 효율적으로 발휘할 수 있는 허니컴 구조체의 제공.

해결 수단

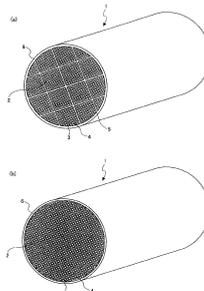
제올라이트와, 무기 바인더를 포함하고, 길이 방향을 따라, 일방의 끝면으로부터 타방의 끝면으로 연신되는 복수의 셀이 셀벽에 의해 구획된 형상의 허니컴 유닛을 구비한 허니컴 구조체로서, 상기 허니컴 유닛의 겉보기 단위 체적당 제올라이트 함유량은, 230g/l 이상이고, 상기 셀벽의 두께를 X (단위 : mm), 상기 셀벽의 기공률을 Y (단위 : %) 로 하였을 때, 하기의 식 (1) 및 식 (2)

$$40X + 20 \leq Y \leq 40X + 30 \cdots \text{식 (1)}$$

$$0.15 \leq X \leq 0.35 \cdots \text{식 (2)}$$

를 만족하는 것을 특징으로 하는 허니컴 구조체.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

제올라이트와, 무기 바인더를 포함하고, 길이 방향을 따라, 일방의 끝면으로부터 타방의 끝면으로 연신되는 복수의 셀이 셀벽에 의해 구획된 형상의 허니컴 유닛을 구비한 허니컴 구조체로서,

상기 허니컴 유닛의 겉보기 단위 체적당 제올라이트 함유량은, 230g/l 이상이고,

상기 셀벽의 두께를 X (단위 : mm), 상기 셀벽의 기공률을 Y (단위 : %) 로 하였을 때,

하기의 식 (1) 및 식 (2)

$$40X + 20 \leq Y \leq 40X + 30 \cdots \text{식 (1)}$$

$$0.15 \leq X \leq 0.35 \cdots \text{식 (2)}$$

를 만족하는 것을 특징으로 하는 허니컴 구조체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 허니컴 유닛의 겉보기 단위 체적당 제올라이트 함유량은, 270g/l 이하인 것을 특징으로 하는 허니컴 구조체.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 허니컴 유닛의 개구율은, 50 ~ 65% 인 것을 특징으로 하는 허니컴 구조체.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제올라이트는, β 형 제올라이트, Y 형 제올라이트, 페리어라이트, ZSM-5 형 제올라이트, 모데나이트, 포우저사이트, 제올라이트 A, 또는 제올라이트 L 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 허니컴 구조체.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제올라이트는, 실리카와 알루미늄의 몰비 (실리카/알루미늄) 가 30 ~ 50 인 것을 특징으로 하는 허니컴 구조체.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제올라이트는, Fe, Cu, Ni, Co, Zn, Mn, Ti, Ag, 또는 V 중 적어도 어느 하나로 이온 교환되어 있는 것을 특징으로 하는 허니컴 구조체.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 허니컴 유닛은, 알루미늄 입자, 티타니아 입자, 실리카 입자, 지르코니아 입자 및 이들의 전구체 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 허니컴 구조체.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 무기 바인더는, 알루미늄 졸, 실리카 졸, 티타니아 졸, 물유리, 세피올라이트 졸 및 아타풀자이트 졸 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 허니컴 구조체.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 허니컴 유닛은, 무기 섬유를 포함하는 것을 특징으로 하는 허니컴 구조체.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 무기 섬유는, 알루미늄 섬유, 실리카 섬유, 탄화규소 섬유, 실리카알루미늄 섬유, 유리 섬유, 티탄산칼륨 섬유 및 붕산알루미늄 섬유 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 허니컴 구조체.

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

복수의 상기 허니컴 유닛이, 접착재를 통해 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 허니컴 구조체.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 허니컴 구조체에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 자동차 배기 가스의 정화에 관해서는, 많은 기술이 개발되고 있으나, 교통량의 증대도 있어, 아직 충분한 배기 가스 대책이 세워져 있다고는 하기 어렵다. 일본 내에 있어서나 세계적으로도 자동차 배기 가스 규제는 더욱 강화되어 가는 방향에 있다. 그 중에서도, 디젤 배기 가스 중의 NOx 규제에 대해서는 매우 엄격해지고 있다. 종래에는, 엔진의 연소 시스템 제어에 의해 NOx 저감을 도모해 왔으나, 그것만으로는 완전히 대응할 수 없게 되었다. 이와 같은 과제에 대응하는 디젤 NOx 정화 시스템으로서, 암모니아를 환원제로서 사용하는 NOx 환원 시스템 (SCR 시스템으로 불리고 있다) 이 제안되어 있다.

[0003] 이와 같은 시스템에 사용되는 촉매 담체로서, 허니컴 구조체가 알려져 있다. 특히 문헌 1 에 개시되어 있는 허니컴 구조체는, γ 알루미나, 세리아, 지르코니아, 제올라이트 등과, 무기 섬유와 무기 바인더를 혼합하여, 허니컴 형상으로 성형하여 소성한 허니컴 유닛으로 이루어지는 허니컴 구조체가 개시되어 있다.

[0004] 특히 문헌 2 에는, 관통공의 상당 직경이 1.5 ~ 5mm, 셀벽의 두께가 0.3 ~ 0.9mm 이고, 세공 용적을 차지하는 특정한 세공 범위의 세공 용적이 40% 이상인 허니컴 (형) 촉매를 사용하여, 디젤 엔진 배기 가스 중의 NOx 를 암모니아에 의해 환원시키는 NOx 정화 방법이 개시되어 있다. 이 허니컴 (형) 촉매는, 강도와 NOx 정화 성능을 충분히 발휘할 수 있다고 개시되어 있다.

[0005] 특히 문헌 1 : 국제 공개 제2005/063653호 팜플렛

[0006] 특히 문헌 2 : 일본 특허 제2675321호

발명의 내용

해결하고자하는 과제

[0007] 특히 문헌 1 에 개시되어 있는 허니컴 구조체에 있어서, 주원료로서 제올라이트를 사용하여 성형, 소성하여 허니컴 유닛을 제조한 경우, 특히 제올라이트를 증가시키면 허니컴 유닛의 강도를 충분히 유지할 수 없게 되는 경우가 있다. 이 때문에, 이 허니컴 유닛으로 제조한 허니컴 구조체는, SCR 시스템에 있어서, 자동차 배기 가스의 NOx 정화 촉매로서의 기능을 유지할 수 없는 경우가 있다는 문제가 있었다.

[0008] 특허 문헌 2 에 개시되어 있는 허니컴 촉매에 있어서는, 허니컴의 셀벽의 두께를 0.3mm 이상으로 두껍게 하여 강도를 유지하고 있다. 그러나, 셀벽이 두꺼워지면, 배기 가스 중의 NOx 가스가 셀벽의 내부에까지 충분히 침투하지 않게 되어, 배기 가스 정화 반응에 있어서, 셀벽 전체를 유효하게 이용할 수 없는 경우가 있다. 이 때문에, 동일한 자동차 배기 가스에 대해, 원하는 정화 성능을 얻고자 하면, 유효하게 이용되는 촉매 영역을 늘리기 위해 허니컴 촉매를 크게 할 필요가 발생하여, 경량화, 소형화가 요구되는 자동차 배기 가스용의 NOx 정화 촉매에 사용하는 데에는 과제가 있었다.

[0009] 본 발명에 있어서는, 상기 서술한 문제점을 감안하여, 자동차 배기 가스 정화 촉매로서 차량에 탑재해도 기능을 발휘할 수 있는 강도를 구비하고, 소형, 경량이며, 정화 성능을 효율적으로 발휘할 수 있는 허니컴 구조체를 제공하는 것을 목적으로 하고 있다.

과제 해결수단

[0010] 본 발명의 과제를 해결하기 위한 수단을 이하에 기재한다.

[0011] 본 발명은, 제올라이트와, 무기 바인더를 포함하고, 길이 방향을 따라, 일방의 끝면으로부터 타방의 끝면으로 연신되는 복수의 셀이 셀벽에 의해 구획된 형상의 허니컴 유닛을 구비한 허니컴 구조체로서, 상기 허니컴 유닛의 겉보기 단위 체적당 제올라이트 함유량은, 230g/ℓ 이상이고, 상기 셀벽의 두께를 X (단위 : mm), 상기 셀벽의 기공률을 Y (단위 : %) 로 하였을 때, 하기의 식 (1) 및 식 (2)

[0012] $40X + 20 \leq Y \leq 40X + 30 \cdots$ 식 (1)

[0013] $0.15 \leq X \leq 0.35 \cdots$ 식 (2)

[0014] 를 만족하는 것을 특징으로 하는 허니컴 구조체이다.

[0015] 바람직한 본 발명은, 상기 허니컴 유닛의 겉보기 단위 체적당 제올라이트 함유량이, 270g/ℓ 이하인 것을 특징으로 하는 상기 허니컴 구조체이다.

[0016] 바람직한 본 발명은, 상기 허니컴 유닛의 개구율이, 50 ~ 65% 인 것을 특징으로 하는 상기 허니컴 구조체이다.

[0017] 바람직한 본 발명은, 상기 제올라이트가, β 형 제올라이트, Y 형 제올라이트, 페리어라이트, ZSM-5 형 제올라이트, 모테나이트, 포우저사이트, 제올라이트 A, 또는 제올라이트 L 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 허니컴 구조체이다.

[0018] 바람직한 본 발명은, 상기 제올라이트가, 실리카와 알루미늄의 몰비 (실리카/알루미늄) 가 30 ~ 50 인 것을 특징으로 하는 상기 허니컴 구조체이다.

[0019] 바람직한 본 발명은, 상기 제올라이트가, Fe, Cu, Ni, Co, Zn, Mn, Ti, Ag, 또는 V 중 적어도 어느 하나로 이온 교환되어 있는 것을 특징으로 하는 상기 허니컴 구조체이다.

[0020] 바람직한 본 발명은, 상기 허니컴 유닛이, 알루미늄 입자, 티타니아 입자, 실리카 입자, 지르코니아 입자 및 이들의 전구체 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 허니컴 구조체이다.

[0021] 바람직한 본 발명은, 상기 무기 바인더가, 알루미늄 졸, 실리카 졸, 티타니아 졸, 물유리, 세피올라이트 졸 및 아타풀자이트 졸 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 허니컴 구조체이다.

[0022] 바람직한 본 발명은, 상기 허니컴 유닛이, 무기 섬유를 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 허니컴 구조체이다.

[0023] 바람직한 본 발명은, 상기 무기 섬유가, 알루미늄 섬유, 실리카 섬유, 탄화규소 섬유, 실리카알루미늄 섬유, 유리 섬유, 티탄산칼륨 섬유 및 붕산알루미늄 섬유 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 허니컴 구조체이다.

[0024] 바람직한 본 발명은, 복수의 상기 허니컴 유닛이, 접착제를 통해 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 상기 허니컴 구조체이다.

효과

[0025] 본 발명에 의하면, 자동차 배기 가스 정화 촉매로서 차량에 탑재해도 기능을 발휘할 수 있는 강도를 구비하고, 소형, 경량이며, 정화 성능을 효율적으로 발휘할 수 있는 허니컴 구조체를 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0026] 본 발명의 허니컴 구조체는, 제올라이트와, 무기 바인더를 포함하고, 길이 방향을 따라, 일방의 끝면으로부터 타방의 끝면으로 연신되는 복수의 셀이 셀벽에 의해 구획된 형상의 허니컴 유닛을 구비한 허니컴 구조체로서, 상기 허니컴 유닛의 겉보기 단위 체적당 제올라이트 함유량은, 230g/l 이상이고, 상기 셀벽의 두께를 X (단위 : mm), 상기 셀벽의 기공률을 Y (단위 : %) 로 하였을 때, 하기의 식 (1) 및 식 (2)
- [0027] $40X + 20 \leq Y \leq 40X + 30 \dots$ 식 (1)
- [0028] $0.15 \leq X \leq 0.35 \dots$ 식 (2)
- [0029] 를 만족하는 것을 특징으로 한다.
- [0030] 본 발명의 허니컴 구조체는, 길이 방향을 따라, 일방의 끝면으로부터 대향하는 타방의 끝면으로 연신되는 복수의 셀이 셀벽에 의해 구획된 형상의 소성체인 허니컴 유닛을 하나 또는 복수 개 구비하고 있다. 허니컴 구조체의 일례를 도 1 의 (a) 의 사시도에 나타낸다. 도 1 의 (a) 에 나타낸 허니컴 구조체 (1) 는, 복수의 허니컴 유닛 (2) 이 접착재 (5) 에 의해 결합되어 배치되어 있다. 각각의 허니컴 유닛 (2) 은, 셀 (3) 의 길이 방향이 평행하게 배열되도록 형성되어 있다. 또한, 허니컴 구조체 (1) 의 측면 (셀의 길이 방향과 평행한 면) 은, 강도를 유지하기 위해 코팅재층 (6) 으로 덮여 있는 것이 바람직하다. 허니컴 구조체 (1) 를 구성하는 허니컴 유닛 (2) 은, 도 2 의 사시도에 예시하는 바와 같이, 길이 방향으로 연장되는 복수의 셀 (3) 을 갖고, 셀 (3) 끼리를 구획하는 셀벽 (4) 이 셀 (3) 및 허니컴 유닛 (2) 을 구성하고 있다.
- [0031] 그리고, 본 발명의 허니컴 구조체에 있어서의 허니컴 유닛은, 허니컴 유닛의 겉보기 단위 체적당 제올라이트 함유량은, 230g/l 이상인 것이 바람직하고, 270g/l 이하인 것이 더욱 바람직하고, 245 ~ 270g/l 인 것이 특히 바람직하다. 허니컴 유닛의 겉보기 단위 체적당 제올라이트 함유량이 230g/l 미만에서는, NOx 정화 성능이 저하된다. 또한, 허니컴 유닛의 겉보기 단위 체적당 제올라이트 함유량이 270g/l 를 초과하면, 허니컴 유닛의 강도, 나아가서는 허니컴 구조체의 강도를 유지할 수 없게 되는 경우가 있다.
- [0032] 본 발명의 허니컴 구조체에 있어서의 허니컴 유닛은, 셀벽의 두께를 X (단위 : mm), 셀벽의 기공률을 Y (단위 : %) 로 하였을 때, 식 (1) $40X + 20 \leq Y \leq 40X + 30$ 및 식 (2) $0.15 \leq X \leq 0.35$ 를 만족하는 것을 특징으로 하고 있다.
- [0033] 일반적으로, 허니컴 구조체를 사용한 자동차용 배기 가스 NOx 정화 촉매는 소형이고, 경량이며, 자동차 주행시의 진동이나 응력에 대응할 수 있는 강도를 갖고, 충분한 NOx 정화 성능을 가질 필요가 있다.
- [0034] 본 발명자들은, 제올라이트의 함유량과, 셀벽의 두께와, 셀벽의 기공률이 허니컴 구조체의 기본 단위인 허니컴 유닛의 강도와 촉매 성능에 미치는 영향을 검토하였다. 허니컴 유닛의 강도 향상에는, 제올라이트의 함유량을 저하시키고, 셀벽을 두껍게 하여, 셀벽의 기공률을 작게 하면 된다고 생각할 수 있다. 그러나, 촉매 작용을 갖는 셀벽 그 자체의 촉매 성능의 향상에는, 제올라이트의 함유량을 증가시킬 필요가 있다. 또한, 소형이고 경량인 허니컴 유닛 (허니컴 구조체) 으로 하기 위해서는, 셀벽 전체를 효율적으로 촉매로서 이용할 수 있도록, 셀벽을 얇게 하여, 셀벽의 기공률을 크게 하는 것이 요구된다. 본 발명자들은, 상기 서술한 파라미터의 관계를 정량적으로 검토하여, 디젤 배기 가스 중의 NOx 정화용의 차량 탑재용 촉매로서의 바람직한 허니컴 유닛으로부터 얻어지는 허니컴 구조체가 상기 서술한 식 (1) 의 관계를 갖는 것을 알아내었다.
- [0035] 허니컴 유닛의 셀벽의 두께 X 는, 0.15mm 이상 0.35mm 이하가 바람직하고, 0.15mm 이상 0.27mm 이하가 보다 바람직하다. 셀벽의 두께 X 가 0.15mm 미만이면, 허니컴 유닛의 강도를 유지할 수 없게 되는 경우가 있다. 특히, 셀벽의 두께 X 가 지나치게 얇아지면, 허니컴 유닛 전체의 굽힘 강도보다 셀벽 그 자체의 파괴 강도가 저하된다. 또한, 셀벽의 두께 X 가 0.35mm 를 초과하면, 셀벽의 내부에까지 배기 가스가 침투하기 어려워지는 경우가 있어, NOx 정화가 저하되는 경우가 있다.
- [0036] 본 발명의 허니컴 구조체에 있어서의 허니컴 유닛이, 도 3 의 그래프에 나타내는 바와 같이, 식 (1) 및 식 (2) 의 양 조건을 만족하는 영역에 있을 때에 바람직한 강도 및 NOx 정화 성능이 얻어지는 것을 알 수 있다.
- [0037] 이하에, 구체적인 본 발명의 허니컴 구조체에 대해 설명한다.
- [0038] (허니컴 유닛)
- [0039] 본 발명의 허니컴 구조체에 있어서의 허니컴 유닛은, 도 2 에 나타내는 바와 같이, 평행한 관통공인 셀 (3) 을

다수 가진, 소위 허니컴 구조를 하고 있다. 허니컴 유닛 중의 개개의 셀 (3) 의 단면 형상은, 특별히 한정되는 것은 아니다. 도 2 에는, 정방형의 셀 (3) 의 단면 형상을 갖는 예를 나타냈으나, 셀 (3) 의 단면 형상을 대략 삼각형이나 대략 육각형, 대략 원형, 또는 대략 사각형과 대략 팔각형의 조합 등으로 해도 된다.

- [0040] 허니컴 유닛의 셀의 길이 방향에 수직인 단면 (다수의 셀이 개구되어 있는 면) 에 있어서의 개구부의 면적 비율인 개구율은, 50 ~ 65% 로 하는 것이 바람직하다. 허니컴 유닛의 개구율은, 정화용 배기 가스의 압력 손실을 크게 하지 않기 위해서는 50% 이상이 바람직하고, 정화 작용을 발휘하는 셀벽의 양의 확보 면에서 65% 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0041] 허니컴 유닛은, 제올라이트와, 무기 바인더를 포함하고 있고, 추가로 제올라이트 이외의 무기 입자나 무기 섬유를 포함하고 있어도 된다.
- [0042] (제올라이트)
- [0043] 허니컴 유닛 중의 제올라이트는, 제올라이트 입자가 무기 바인더에 의해 결합되어 있다. 제올라이트로는, 예를 들어 β 형 제올라이트, Y 형 제올라이트, 페리어라이트, ZSM-5 형 제올라이트, 모데나이트, 포우저사이트, 제올라이트 A 및 제올라이트 L 등을 들 수 있다. 이들 제올라이트는, 1 종류를 사용할 수도 있고 복수 종류를 사용할 수도 있다.
- [0044] 제올라이트로는, 실리카와 알루미늄의 몰비 (실리카/알루미늄) 가 30 ~ 50 인 것이 바람직하다.
- [0045] 또한, 상기 서술한 제올라이트를 이온 교환한 이온 교환 제올라이트를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 이온 교환 제올라이트는, 미리 이온 교환된 제올라이트를 사용하여 허니컴 유닛을 형성해도 되고, 허니컴 유닛을 형성한 후에 제올라이트를 이온 교환해도 된다. 이온 교환 제올라이트로는, 예를 들어 Fe, Cu, Ni, Co, Zn, Mn, Ti, Ag 및 V 중 적어도 하나의 금속종으로 이온 교환된 제올라이트가 바람직하게 사용된다. 이들 이온 교환 제올라이트는, 금속종을 1 종류를 사용해도 되고 복수 종류를 사용해도 된다.
- [0046] 허니컴 유닛의 겉보기 단위 체적당 제올라이트의 함유량은, 230 ~ 270g/ℓ 인 것이 바람직하다. 다른 면에서 보면, 허니컴 유닛 중에 있어서의 제올라이트의 함유율 (조성 비율) 이, 60 ~ 80 질량% 인 것이 바람직하다. 제올라이트는 NOx 정화에 기여하므로, 허니컴 유닛 중의 함유량이 많은 편이 바람직하다. 그러나, 제올라이트 함유량만을 증가시키면, 다른 구성 물질 (예를 들어 무기 섬유나 무기 바인더) 의 함유량을 줄여야 하므로, 허니컴 유닛의 강도가 저하된다. 또한, 제올라이트의 함유량을 늘리기 위해 개구율을 지나치게 작게 하면, NOx 정화 반응에 있어서 배기 가스의 유통 저항이 지나치게 커진다.
- [0047] 제올라이트는, 2 차 입자를 포함하고, 제올라이트의 2 차 입자의 평균 입자 직경은, 0.5 ~ 10 μ m 인 것이 바람직하다. 또한, 2 차 입자의 평균 입자 직경은, 허니컴 유닛으로서 소성하기 전의, 2 차 입자를 형성하고 있는 입자상의 원료인 제올라이트 입자를 이용하여 측정하면 된다.
- [0048] (무기 입자)
- [0049] 본 발명의 허니컴 구조체에 있어서, 허니컴 유닛은 제올라이트 입자 이외의 무기 입자를 포함하고 있어도 된다. 제올라이트 입자 이외의 무기 입자는, 허니컴 유닛의 강도 향상의 기능을 갖고 있다. 본 발명의 허니컴 구조체에 있어서, 허니컴 유닛에 포함되는 제올라이트 입자 이외의 무기 입자로는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 알루미늄 입자, 실리카 입자, 지르코니아 입자, 티타니아 입자, 세리아 입자, 멀라이트 입자 및 이들의 전구체를 들 수 있고, 알루미늄 입자 또는 지르코니아 입자가 바람직하고, γ 알루미늄나 뵘석 (boehmite) 이 바람직하게 사용된다. 또한, 이들 제올라이트 입자 이외의 무기 입자는, 1 종 또는 2 종 이상을 포함해도 된다.
- [0050] 본 발명의 허니컴 구조체의 허니컴 유닛에 있어서의 제올라이트 입자 이외의 무기 입자는, 소성 전의 제올라이트 입자 이외의 원료 무기 입자의 단계에서는 수산기가 존재하고 있고, 공업적으로 이용할 수 있는 대다수의 무기 화합물 입자가 그러하듯이, 본 발명의 허니컴 구조체의 허니컴 유닛에 있어서의 소성 전의 제올라이트 입자 이외의 원료 무기 입자에도, 원료 제올라이트 입자에도 수산기가 존재하고 있다. 이들 수산기는, 허니컴 유닛으로서 소성할 때에 탈수 축합 반응을 일으켜, 입자간의 결합을 강화하는 작용을 갖고 있다. 특히, 알루미늄 입자를 비롯한 제올라이트 입자 이외의 원료 무기 입자는, 소성시의 탈수 축합 반응에 의해 단단하게 결합된다.
- [0051] 본 발명의 허니컴 구조체의 허니컴 유닛에 있어서, 원료로서 사용하는 제올라이트 입자 이외의 무기 입자는 2 차 입자의 평균 입자 직경이 제올라이트의 2 차 입자의 평균 입자 직경 이하인 것이 바람직하다. 특히, 제

올라이트 입자 이외의 무기 입자의 평균 입자 직경은, 제올라이트의 평균 입자 직경의 1/10 ~ 1/1 인 것이 바람직하다. 이와 같이 하면, 평균 입자 직경이 작은 제올라이트 입자 이외의 무기 입자의 결합력에 의해 허니컴 유닛의 강도가 향상된다.

[0052] 허니컴 유닛에 포함되는 제올라이트 입자 이외의 무기 입자의 함유량은, 3 ~ 30 질량% 가 바람직하고, 5 ~ 20 질량% 가 보다 바람직하다. 허니컴 유닛에 포함되는 제올라이트 입자 이외의 무기 입자의 함유량이 3 질량% 미만에서는, 강도 향상의 기여가 작아진다. 허니컴 유닛에 포함되는 제올라이트 입자 이외의 무기 입자의 함유량이 30 질량% 를 초과하면, NOx 정화에 기여하는 제올라이트의 함유량이 상대적으로 적어지기 때문에 NOx 정화 성능이 나빠진다.

[0053] (무기 바인더)

[0054] 허니컴 유닛 중에는 무기 바인더 중의 수분 등이 증산되어 고형분만이 남아 있는데, 허니컴 유닛 중의 무기 바인더라고 할 때에는, 이 무기 바인더 중의 고형분을 말한다. 원료 단계의 무기 바인더로는, 예를 들어 무기 졸이나 점토계 바인더 등을 들 수 있다. 이 중에서 무기 졸로는, 예를 들어 알루미늄 졸, 실리카 졸, 티타니아 졸, 세피올라이트 졸, 아타풀자이트 졸 및 물유리 등을 들 수 있다. 점토계 바인더로는, 예를 들어 백토, 카올린, 몬토릴로나이트, 복사슬 구조형 점토 (세피올라이트, 아타풀자이트) 등을 들 수 있다. 이들 무기 졸이나 점토계 바인더는, 1 종 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 허니컴 유닛 중의 무기 바인더의 양은, 고형분으로서 5 ~ 30 질량% 가 바람직하고, 10 ~ 20 질량% 가 보다 바람직하다. 무기 바인더의 고형분으로서의 함유량이 5 ~ 30 질량% 의 범위를 벗어나면, 허니컴 유닛 형성시의 성형성이 나빠지는 경우가 있다.

[0055] (무기 섬유)

[0056] 본 발명의 허니컴 구조체에 있어서, 허니컴 유닛 중에 무기 섬유를 포함하고 있어도 된다. 허니컴 유닛에 포함되는 무기 섬유로는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 알루미늄 섬유, 실리카 섬유, 탄화규소 섬유, 실리카 알루미늄 섬유, 유리 섬유, 티탄산칼륨 섬유 및 붕산알루미늄 섬유에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 무기 섬유를 들 수 있다. 이들 무기 섬유는, 원료 단계에서 제올라이트나 무기 바인더를 혼합하여, 허니컴 유닛을 성형, 소성하면 된다. 무기 섬유는, 허니컴 유닛의 강도 향상에 기여한다. 또한 무기 섬유로는, 장섬유뿐만 아니라, 위스커와 같은 단섬유이어도 된다.

[0057] 무기 섬유는, 큰 애스펙트비 (섬유 길이/섬유 직경) 를 갖는 무기 재료로서, 굽힘 강도 향상에 특히 유효하다. 무기 섬유의 애스펙트비는, 2 ~ 1000 인 것이 바람직하고, 5 ~ 800 인 것이 보다 바람직하고, 10 ~ 500 인 것이 특히 바람직하다. 무기 섬유의 애스펙트비가 2 미만에서는, 허니컴 구조체의 강도 향상의 기여가 작고, 1000 을 초과하면 허니컴 유닛의 성형시에 성형용 금형에 클로깅 (clogging) 등을 일으키기 쉬워져 성형성이 나빠지는 경우가 있다. 또한, 허니컴 유닛의 압출 성형 등의 성형시에 무기 섬유가 접혀, 길이에 편차가 발생하여 허니컴 유닛의 강도가 저하되는 경우가 있다. 여기서, 무기 섬유의 애스펙트비에 분포가 있을 때에는, 그 평균값으로서 표현하고 있다.

[0058] 허니컴 유닛에 포함되는 무기 섬유의 함유량은, 3 ~ 50 질량% 가 바람직하고, 3 ~ 30 질량% 가 보다 바람직하고, 5 ~ 20 질량% 가 특히 바람직하다. 허니컴 유닛에 포함되는 무기 섬유의 함유량이 3 질량% 미만에서는 허니컴 구조체의 강도 향상에 대한 기여가 작고, 50 질량% 를 초과하면 NOx 의 정화에 기여하는 제올라이트의 양이 상대적으로 적어지기 때문에, 허니컴 구조체의 NOx 정화 성능이 나빠진다.

[0059] (촉매 성분)

[0060] 본 발명의 허니컴 구조체의 허니컴 유닛의 셀벽에는, 촉매 성분을 추가로 담지해도 된다. 촉매 성분으로는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 귀금속, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토금속 화합물 등이어도 된다. 귀금속으로는, 예를 들어 백금, 팔라듐, 로듐에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상을 들 수 있고, 알칼리 금속 화합물로는, 예를 들어 칼륨, 나트륨 등에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 화합물을 들 수 있고, 알칼리 토금속 화합물로는, 예를 들어 바륨 등의 화합물을 들 수 있다.

[0061] (허니컴 유닛의 제조)

[0062] 상기 서술한 본 발명의 허니컴 구조체에 있어서의 허니컴 유닛의 제조 방법의 일례에 대해 설명한다. 먼저, 상기 서술한 제올라이트 및 무기 바인더를 주성분으로서 포함하는 원료 페이스트를 제조하여, 이것을 압출 성형 등에 의해 허니컴 유닛 성형체로 한다. 원료 페이스트에는, 이들 외에 상기 서술한 무기 섬유, 무기 입자,

유기 바인더, 조공재 (造孔材), 분산매 및 성형 보조제 등을 적절히 첨가해도 된다. 유기 바인더로는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 폴리에틸렌글리콜, 페놀 수지 및 에폭시 수지 등에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 유기 바인더를 들 수 있다.

유기 바인더의 배합량은, 원료 전체의 고형분의 합계 100 질량부에 대해, 1 ~ 10 질량부가 바람직하다. 조공재로는, 아크릴산계 수지, 폴리오레핀계 수지, 폴리스티렌계 수지, 폴리에스테르계 수지 등의 수지 분말을 사용할 수 있다. 유기 바인더나 조공재는, 압출성형성이나 허니컴 유닛의 기공률 조절에 중요하고, 원하는 기공률에 대응하여 조공재를 증감시키면 된다. 분산매로는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 물, 유기 용매 (톨루엔 등) 및 알코올 (메탄올 등) 등을 들 수 있다. 성형 보조제로는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 에틸렌글리콜, 텍스트린, 지방산 비누 및 폴리알코올 등을 들 수 있다.

[0063] 원료 페이스트는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 혼합·혼련하는 것이 바람직하고, 예를 들어 믹서나 애틀라이터 등을 사용하여 혼합해도 되고, 니더 등으로 충분히 혼련해도 된다. 원료 페이스트를 성형하는 방법은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 압출 성형 등에 의해 소정의 셀 밀도나 개구율을 갖는 형상으로 성형하는 것이 바람직하다.

[0064] 다음으로, 얻어진 허니컴 유닛 성형체를 건조시킨다. 건조에 사용하는 건조기는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 마이크로파 건조기, 열풍 건조기, 유전 건조기, 감압 건조기, 진공 건조기 및 동결 건조기 등을 들 수 있다. 건조된 성형체는 탈지시키는 것이 바람직하다. 탈지시키는 조건은, 특별히 한정되지 않고, 허니컴 유닛 성형체에 포함되는 유기물의 종류나 양에 따라 적절히 선택하는데, 400℃ 에서 2 시간 정도로 탈지시키는 것이 바람직하다.

[0065] 또한 건조, 탈지된 허니컴 유닛 성형체는 소성된다. 소성 조건으로는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 600 ~ 1200℃ 에서 2 시간 정도가 바람직하고, 600 ~ 1000℃ 에서 2 시간 정도가 보다 바람직하다. 소성 온도가 600℃ 미만에서는 소결이 진행되지 않아, 허니컴 유닛으로서의 강도가 높아지지 않는 경우가 있다. 소성 온도가 1200℃ 를 초과하면, 제올라이트 결정이 붕괴되거나 소결이 지나치게 진행되어 적당한 기공률을 갖는 다공질인 허니컴 유닛을 제조할 수 없게 되는 경우가 있다.

[0066] (허니컴 구조체)

[0067] 본 발명의 허니컴 구조체는, 허니컴 유닛을 하나 또는 복수 개 구비하고 있다. 복수의 허니컴 유닛을 구비한 허니컴 구조체는, 각각의 허니컴 유닛 중의 셀의 관통공이 동일한 방향을 향하도록 중첩하여 배치되어 있다. 본 발명의 허니컴 구조체의 예를 도 1 의 (a), 도 1 의 (b) 의 사시도에 나타낸다. 도 1 의 (a) 에 나타낸 허니컴 구조체 (1) 는, 복수의 허니컴 유닛 (2) 이 접착재 (5) 에 의해 결합되어 배치되어 있다. 각각의 허니컴 유닛 (2) 은, 셀 (3) 의 길이 방향이 평행하게 배열되도록 형성되어 있다. 도 1 의 (b) 에 나타낸 허니컴 구조체 (1) 는, 하나의 허니컴 유닛 (2) 으로 구성되어 있는 예이다. 이와 같이, 허니컴 구조체 (1) 는, 하나의 허니컴 유닛 (2) 으로 구성되어 있어도 되고, 복수의 허니컴 유닛 (2) 으로 구성되어 있어도 된다. 또한, 허니컴 구조체 (1) 의 측면 (셀의 길이 방향으로 평행한 면; 간단히 측면이라고 하는 경우가 있다 (이하 동일)) 은, 강도를 유지하기 위한 코팅재층 (6) 으로 덮여 있는 것이 바람직하다.

[0068] 도 1 의 (a), 도 1 의 (b) 에 나타낸 허니컴 구조체는, 단면이 원형을 하고 있는데, 본 발명의 허니컴 구조체에 있어서는, 단면이 정방형이나 장방형이나 육각형이나 부채형 등 어떠한 형태이어도 된다. 허니컴 구조체의 단면은, 사용 형태에 맞추어 결정하면 되는데, 길이 방향에 대해서는 동일한 단면적으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 허니컴 구조체의 외주가 절삭 가공되어 있어도 되고, 절삭 가공되어 있지 않아도 된다.

[0069] (허니컴 구조체의 제조)

[0070] 첫번째로, 도 1 의 (a) 에 나타내는 복수의 허니컴 유닛으로 이루어지는 허니컴 구조체의 제조 방법에 대해 설명한다. 상기와 같이 하여 얻어진 허니컴 유닛의 측면에 접착재를 도포하여 순차적으로 결합시킨다. 결합된 허니컴 유닛의 접합체를 건조시키고, 고화시켜, 소정 크기의 허니컴 유닛 접합체를 제조한다. 허니컴 유닛 접합체의 측면을 절삭 가공하여 원하는 형태로 한다.

[0071] 접착재로는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 무기 바인더에 무기 입자를 혼합한 것이나, 무기 바인더에 무기 섬유를 혼합한 것이나, 무기 바인더에 무기 입자 및 무기 섬유를 혼합한 것 등을 사용할 수 있다. 또한, 이들 접착재에 유기 바인더를 첨가한 것으로 해도 된다. 유기 바인더로는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 폴리비닐알코올, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스 및 카르복시메틸셀룰로오스 등에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 유기 바인더를 들 수 있다.

- [0072] 복수의 허니컴 유닛을 접합시키는 접착재층의 두께는, 0.5 ~ 2.0mm 가 바람직하다. 접합시키는 허니컴 유닛의 수는, 허니컴 구조체의 크기에 맞추어 적절히 결정하면 된다. 또한, 허니컴 유닛을 접착재에 의해 접합시킨 허니컴 접합체는 허니컴 구조체의 형상에 맞추어, 적절히 절삭·연마하거나 해도 된다.
- [0073] 허니컴 구조체의 관통공이 개구되어 있지 않은 외주면(측면)에 코팅재를 도포하여 건조 고화시켜, 코팅재층을 형성한다. 이렇게 하면, 허니컴 구조체의 외주면을 보호하여 강도를 높일 수 있다. 코팅재는, 특별히 한정되지 않고, 접착재와 동일한 재료로 이루어지는 것이어도 되고, 상이한 재료로 이루어지는 것이어도 된다. 또한 코팅재는, 접착재와 동일한 배합비로 해도 되고, 상이한 배합비로 해도 된다. 코팅재층의 두께는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 0.1 ~ 2.0mm 인 것이 바람직하다. 코팅재층은 형성되어 있어도 되고, 형성되어 있지 않아도 된다.
- [0074] 복수의 허니컴 유닛을 접착재에 의해 접합시킨 후에 가열 처리하는 것이 바람직하다. 코팅재층을 형성한 경우에는, 접착재층 및 코팅재층을 형성한 후에 탈지시키는 것이 바람직하다. 탈지에 의해, 접착재층이나 코팅재층에 유기 바인더가 포함되어 있는 경우 등에는 유기 바인더를 탈지 제거할 수 있다. 탈지 조건은, 포함되는 유기물의 종류나 양에 따라 적절히 결정해도 되는데, 대체로 700℃ 에서 2 시간 정도가 바람직하다.
- [0075] 허니컴 구조체의 일례로서, 셀 (3) 의 길이 방향에 수직인 단면이 정방형이고 직방체인 허니컴 유닛 (2) 을 복수 접합시켜, 외형을 원주상으로 한 허니컴 구조체 (1) 의 개념도를 도 1 의 (a) 에 나타낸다. 이 허니컴 구조체 (1) 는, 접착재 (5) 에 의해 허니컴 유닛 (2) 을 결합시키고, 외주부를 원주상으로 절삭한 후에 코팅재에 의해 코팅재층 (6) 을 형성하였다. 또한, 예를 들어 단면이 부채형인 형상이나 단면이 정방형인 형상으로 허니컴 유닛을 제조하고, 이들을 접합시켜 소정의 허니컴 구조체의 형상이 되도록 하여, 절삭·연마 공정을 생략해도 된다.
- [0076] 두번째로, 도 1 의 (b) 에 나타내는 하나의 허니컴 유닛으로 이루어지는 허니컴 구조체의 제조 방법에 대해 설명한다. 도 1 의 (b) 의 허니컴 구조체는, 허니컴 유닛으로 구성되어 있는 것 이외에는 도 1 의 (a) 의 허니컴 구조체와 동일하게 하여 제조할 수 있다. 상기 서술한 복수의 허니컴 유닛으로 이루어지는 허니컴 구조체의 제조 방법에서 설명한 것과 동일하게 하여, 필요에 따라 허니컴 유닛을 원주상으로 절삭·연마 등에 의해 형성하고, 그 외주부에 상기 서술한 것과 동일한 접착재로 코팅재층을 형성하여, 탈지시킨다. 이와 같이 하여, 도 1 의 (b) 에 나타내는 하나의 허니컴 유닛으로 이루어지는 허니컴 구조체를 제조할 수 있다.
- [0077] [실시예]
- [0078] 이하에는, 다양한 조건으로 제조한 허니컴 구조체의 실시예에 대해 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 전혀 한정되지 않는다.
- [0079] (실시예 1)
- [0080] (허니컴 유닛의 제조)
- [0081] Fe 제올라이트 입자 (3 질량% Fe 이온 교환 β 형 제올라이트, 실리카/알루미나비 40, 비표면적 110m²/g, 평균 입자 직경 2μm (평균 입자 직경은 2 차 입자의 평균 입자 직경이다 (이하 동일)) 2300 질량부, γ 알루미나 (평균 입자 직경 2μm) 680 질량부, 알루미나 함유 (평균 함유 직경 6μm, 평균 함유 길이 100μm) 680 질량부, 알루미나 졸 (고체 농도 20 질량%) 2600 질량부, 유기 바인더로서 메틸셀룰로오스 410 질량부를 첨가하여 혼합하였다. 또한 가소제, 계면 활성제 및 윤활제를 소량 첨가하고, 물을 첨가하여 점도를 조정하면서 혼합·혼련하여 성형용 혼합 조성물을 얻었다. 다음으로, 이 혼합 조성물을 압출 성형기에 의해 압출 성형하여 생(生) 허니컴 성형체를 얻었다. 또한, Fe 이온 교환형 제올라이트는, 제올라이트 입자를 질산철암모늄 용액에 침시켜 Fe 이온 교환을 실시한 것을 사용하였다. 이온 교환량은, ICPS-8100 (시마즈 제작소 제조) 을 사용하여 IPC 발광 분석에 의해 구하였다.
- [0082] 얻어진 생 허니컴 성형체를, 마이크로파 건조기 및 열풍 건조기를 사용하여 충분히 건조시키고, 400℃ 에서 2 시간 탈지시켰다. 그 후, 700℃ 에서 2 시간 유지하여 소성을 실시하고, 각주상 (단면 35mm × 35mm × 길이 150mm) 이고, 셀의 벽 두께 X 가 0.15mm, 셀 밀도가 160 개/cm², 기공률 Y 가 28%, 개구율이 60%, 허니컴 유닛의 겉보기 단위 체적당 제올라이트 함유량이 250g/ℓ, 셀 형상이 사각형 (정방형) 인 허니컴 유닛을 제조하였다. 또한, 허니컴 유닛의 셀벽의 기공률은 수은 압입법으로 측정하였다.
- [0083] 표 1 에는, 실시예 1 의 허니컴 유닛 제조에 사용한 제올라이트 입자 등의 성형 원료 배합량 및 허니컴 유닛의 셀의 벽 두께 X, 셀 밀도, 기공률 Y, 개구율, 식 (1) 에 있어서의 Y 값의 상하한, 제올라이트 함유량 등을 나타

냈다.

표 1

	Fe제올라이트		γ알루미나		알루미나섬유		조공체		셀 구조		기공률 γ	수식 (1)		제올라이트 (함유량) g/L	강도 Mpa	평가 NOx정화 (%)
	배합	배합	배합	배합	배합	배합	벽두께 mm	셀 밀도 개/cm ²	Y하관	Y상관						
실시에 1	2300	680	680	0	0.15	160	28	26	36	250	4.0	80				
실시에 2	2220	410	780	120	0.15	160	33	26	36	250	3.2	96				
실시에 3	2220	410	780	120	0.25	60	33	30	40	250	3.5	90				
실시에 4	2150	190	780	300	0.25	60	38	30	40	250	2.3	95				
실시에 5	2150	190	780	300	0.35	30	38	34	44	250	2.7	89				
실시에 6	2150	0	650	600	0.35	30	43	34	44	250	2.2	95				
비교예 1	2365	1000	430	0	0.15	160	23	26	36	250	3.0	78				
비교예 2	2150	190	780	300	0.15	160	38	26	36	250	1.9	99				
비교예 3	2300	680	680	0	0.25	60	28	30	40	250	4.2	76				
비교예 4	2150	0	650	600	0.25	60	43	30	40	250	1.9	98				
비교예 5	2220	410	780	120	0.35	30	33	34	44	250	3.7	74				
비교예 6	2150	0	0	1250	0.35	30	48	34	44	250	0.8	96				
비교예 7	2150	0	650	600	0.40	25	43	36	46	250	2.6	78				

[0084]

[0085] (허니컴 구조체의 제조)

[0086] 제조한 허니컴 유닛의 측면에, 접착제를 페이스트로 하여 접착체층의 두께가 1mm 가 되도록 도포하여, 120℃ 에서 건조 고화를 실시하고, 허니컴 유닛을 4 단, 4 열로 접합시킨 거의 직방체의 허니컴 접합체를 제조하였다.

접착제 페이스트는, 알루미나 입자 (평균 입자 직경 2μm) 29 질량%, 알루미나 섬유 (평균 섬유 직경 6μm, 평균 섬유 길이 100μm) 7 질량%, 알루미나 졸 (고체 농도 20 질량%) 34 질량%, 카르복시메틸셀룰로오스 5 질량% 및 물 25 질량% 를 혼합하여 제조하였다. 제조한 허니컴 접합체의 측면을, 원주상이 되도록 다이아몬드 커터를 사용하여 절삭하고, 원주상이 된 측면 부분의 외표면에 상기 서술한 접착제 페이스트를 0.5mm 두께가 되도록 코팅제 (접착제와 동일한 것) 를 페이스트로 하여 도포하고, 도 1 의 (a) 에 나타내는 허니컴 구조체와 동일한 형상의 원주상 허니컴 접합체를 제조하였다. 이 원주상 허니컴 접합체를 120℃ 에서 건조 고화시킨 후, 700℃ 에서 2hr 유지하여 접착체층 및 코팅제를 탈지시키고, 원주상 (직경 144mm × 길이 150mm) 의 허니컴 구조체를 제조하였다.

[0087] (실시에 2 ~ 6, 비교예 1 ~ 7)

[0088] 실시에 1 에 있어서의 원료 배합 중, Fe 제올라이트, 알루미나 섬유 및 조공체로서 아크릴 수지 분말 (입자 직

경 0.2 μ m)의 배합량, 그리고 셀 구조(셀벽 두께, 셀 밀도)를 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 실시예 2~6, 비교예 1~7의 허니컴 유닛 및 허니컴 구조체를 제조하였다.

실시예 2~6, 비교예 1~7의 허니컴 유닛에 있어서, 변경한 원료의 배합량 및 허니컴 유닛의 벽 두께, 셀 밀도, 기공률, 식(1)에 있어서의 Y값의 상하한, 제올라이트 함유량을 표 1에 나타냈다.

[0089] (허니컴 구조체의 성능 평가)

[0090] 실시예 1~6, 비교예 1~7에 있어서 제조한 허니컴 유닛의 굽힘 강도 및 허니컴 구조체의 NOx 정화율의 측정 결과를 표 1에 나타냈다.

[0091] (굽힘 강도의 측정)

[0092] 허니컴 구조체의 굽힘 강도는, 실시예 1~6 및 비교예 1~7에서 제조한 각각의 허니컴 유닛(35mm × 35mm × 150mm의 직방체)을 사용하고, 허니컴 유닛의 3점 굽힘 시험 JIS-R1601에 준하여 측정한 결과이다. 구체적으로는, 측정 장치는 인스트론사 제조 5582를 사용하여, 스패น L = 135mm로 하고, 크로스헤드 속도 1mm/min으로 허니컴 구조체에 수직 방향으로 파괴 하중 W를 가하였다. 굽힘 강도 σ 의 산출은, 셀의 공동(空洞)부분의 모멘트를 차감하여 단면 2차 모멘트 Z를 계산해 두고, 식($\sigma = WL/4Z$)에 의해 산출하였다.

[0093] (NOx 정화율의 측정)

[0094] 실시예 및 비교예의 허니컴 유닛으로부터 직경 30mm, 길이 50mm의 원주상 허니컴을 깎아내어, 평가용 샘플로 하였다. 얻어진 평가용 샘플을 700℃에서 48시간 가열하여 모의적으로 에이징을 한 후, 300℃로 유지하고, 표 2에 나타내는 조성의 자동차 배기 가스의 모의 가스를 300℃로 가열하고, SV(Space Velocity 공간 속도) 35000hr⁻¹로 도입하여, 평가용 샘플 전후의 모의 가스 중의 NO성분의 감소율(%)을 NOx 정화율(%)로 하였다.

표 2

모의 가스	조성
N ₂	Balance
CO ₂	5vol%
O ₂	14vol%
NO	350ppm
NH ₃	350ppm
H ₂ O	5vol%
SV	35000/hr

[0095]

[0096] 표 1에 나타내는 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1~6의 허니컴 구조체는, 허니컴 유닛의 굽힘 강도가 2.2~4.0MPa로 비교적 높은 값으로 갖추어져 있는 데 비해, 식(1)의 상한값을 초과하는 비교예 2, 4, 6의 허니컴 유닛의 굽힘 강도는, 각각 1.9, 1.9, 0.8MPa로 낮았다.

[0097] 또한, 실시예 1~6에 나타내는 허니컴 유닛의 NOx 정화율은, 89~96%로 높은 데 비해, 식(1)의 하한값 미만의 비교예 1, 3, 5 및 셀벽의 두께가 식(2)의 상한값 0.35mm를 초과하는 비교예 7의 NOx 정화율은 80% 미만으로 낮았다.

[0098] 실시예 1~6 및 비교예 1~7에 나타내는 허니컴 유닛의 셀벽 두께 X와 기공률 Y의 관계를 도 3의 그래프에 나타냈다. 또한, 도 3의 그래프에 있어서, 가로축은 허니컴 유닛의 셀벽의 두께 X, 세로축은 허니컴 유닛의 기공률 Y를 나타내고, 실시예를 ○, 비교예를 △로 나타내고, ○ 및 △의 번호는, 각각 실시예 및 비교예의 번호를 나타낸다. 도 3의 그래프로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1~6에 나타내는 허니컴 구조체의 허니컴 유닛은, 식(1) 및 식(2)에 둘러싸인 영역 내에 존재하고, 비교예 1~7에 나타내는 허니컴 구조체의 허니컴 유닛은, 식(1) 및 식(2)에 둘러싸인 영역 밖에 있다. 이와 같이, 실험적인 식(1) 및 식(2)에 둘러싸인 영역 내에 존재하는 것이, 허니컴 유닛의 굽힘 강도, 허니컴 구조체의 NOx 정화율 모두 자동차 배기 가스 정화용으로 바람직한 허니컴 구조체인 것을 알 수 있다.

산업이용 가능성

[0099] 본 발명의 허니컴 구조체는, 강도가 높고, NOx 정화율이 높기 때문에, 소형 경량화를 필요로 하는 자동차 배기 가스 정화용의 촉매로서 사용할 수 있다. 특히, 제올라이트를 사용하는 SCR 시스템 (예를 들어 암모니아를 사용하는 디젤 배기 가스 정화 시스템) 용의 NOx 정화 촉매로서 바람직하다.

도면의 간단한 설명

[0100] 도 1 은 본 발명의 허니컴 구조체의 사시도로서, 도 1 의 (a) 는 복수의 허니컴 유닛으로 이루어지는 허니컴 구조체이고, 도 1 의 (b) 는 하나의 허니컴 유닛으로 이루어지는 허니컴 구조체이다.

[0101] 도 2 는 도 1 의 (a) 의 허니컴 구조체를 구성하는 허니컴 유닛의 사시도이다.

[0102] 도 3 은 실시예 및 비교예의 허니컴 유닛의 셀벽의 두께와 기공률의 관계를 나타내는 그래프이다.

도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

[0104] 1 : 허니컴 구조체

[0105] 2 : 허니컴 유닛

[0106] 3 : 셀

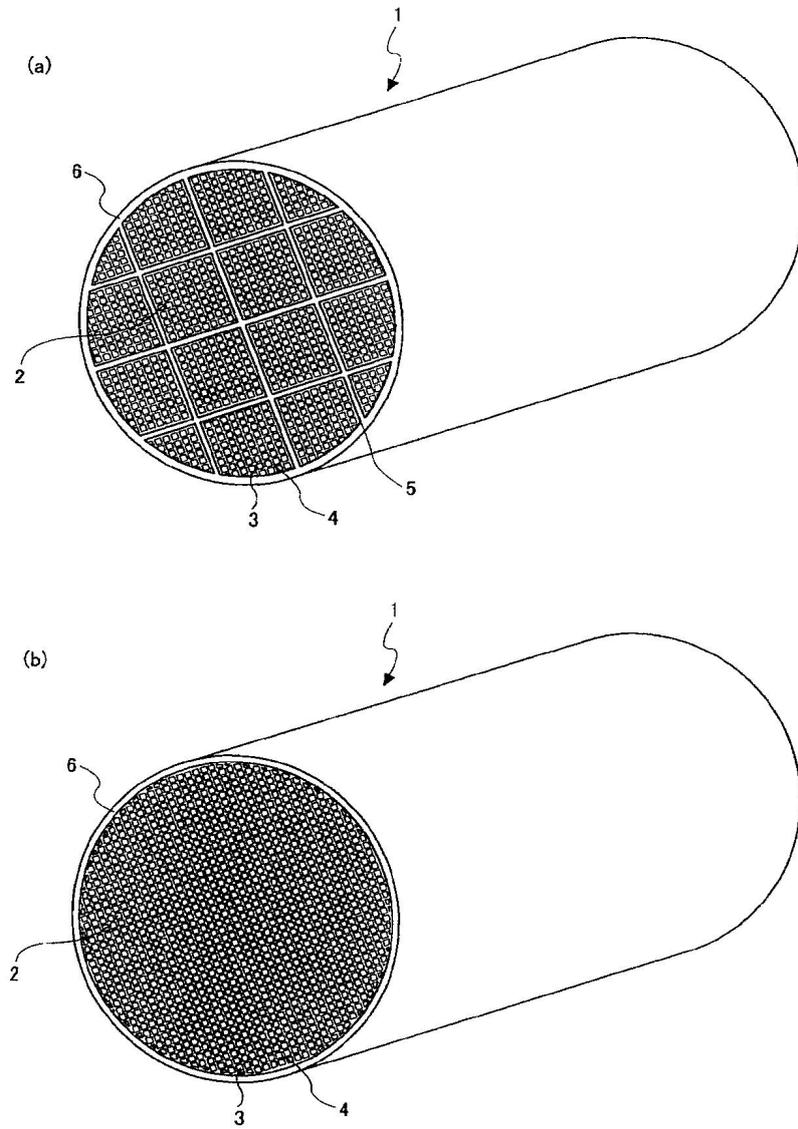
[0107] 4 : 셀벽

[0108] 5 : 접착재

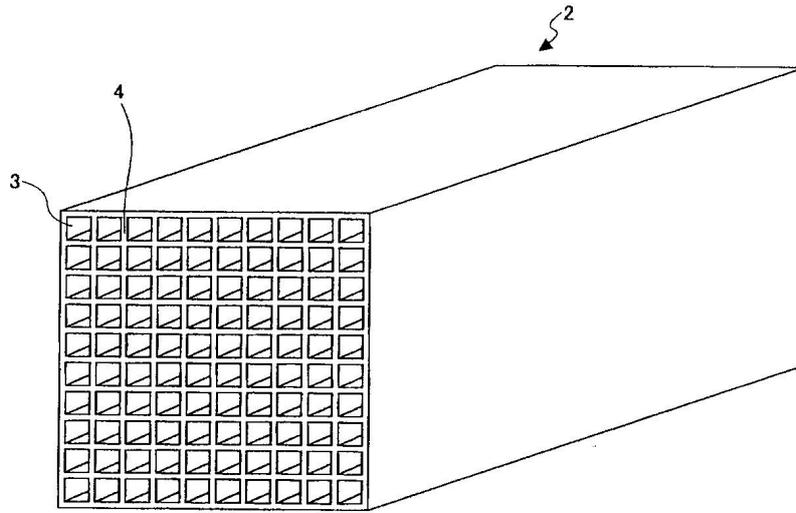
[0109] 6 : 코팅재층

도면

도면1



도면2



도면3

