

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 8 월 27 일 (27.08.2020) **WIPO | PCT**

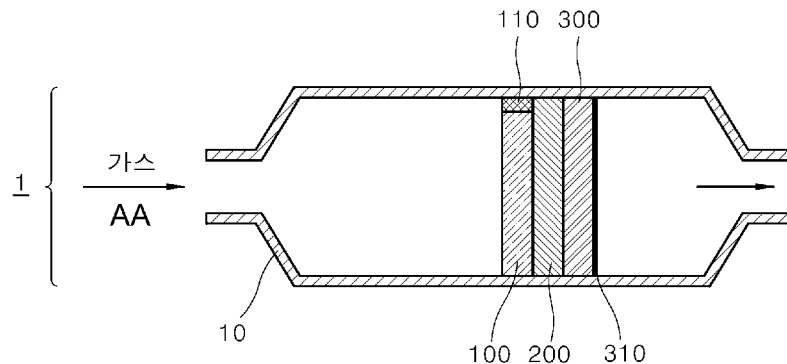


(10) 국제공개번호
WO 2020/171615 A1

- (51) 국제특허분류: *F01N 3/20* (2006.01) *B01J 23/42* (2006.01)
F01N 3/08 (2006.01) *B01D 53/88* (2006.01)
F01N 9/00 (2006.01) *B01D 53/04* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2020/002441
- (22) 국제출원일: 2020 년 2 월 20 일 (20.02.2020)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2019-0019694 2019 년 2 월 20 일 (20.02.2019) KR
10-2019-0020244 2019 년 2 월 21 일 (21.02.2019) KR
- (71) 출원인: 한국화학연구원 (**KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY**) [KR/KR];
34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 이진희 (**LEE, Jin Hee**); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 허일정 (**HEO, Iljeong**); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 장태선 (**CHANG, Tae Sun**); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 박지훈 (**PARK, Ji Hoon**); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 김상준 (**KIM, Sang Joon**); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 김영진 (**KIM, Young Jin**); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인(유한) 대아 (**DAE-A INTELLECTUAL PROPERTY CONSULTING**); 06243 서울시 강남구 역삼로 123 한양빌딩 3층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,

(54) Title: SYSTEM FOR REDUCING VOC AND NITROGEN OXIDE AND METHOD FOR REDUCING SAME

(54) 발명의 명칭: VOC 및 질소산화물 저감 시스템, 및 저감방법



AA ... Gas

(57) Abstract: A system for reducing VOC according to the present invention comprises: a housing having an inlet and an outlet formed such that a gas is introduced and discharged therethrough; an adsorption/desorption module disposed in the housing so as to adsorb/desorb volatile organic compounds (VOC) included in the gas; a VOC front-end sensing unit disposed on one side of the adsorption/desorption module so as to sense the concentration of VOC adsorbed by the adsorption/desorption module; a catalyst disposed on the other side of the adsorption/desorption module so as to oxidize VOC desorbed by the adsorption/desorption module; a heating carrier disposed on one side of the catalyst so as to supply thermal energy to the catalyst; and a VOC rear-end sensing unit disposed behind the heating carrier so as to sense the concentration of VOC converted by the catalyst. According to the present invention, fuel and a reducing agent are supplied such that the concentrations thereof maintain pulse types, thereby enabling reduction of nitrogen oxides even in a lean mode. In addition, the present invention provides a pulse control system for reducing nitrogen oxides, which can save energy and costs, and which can be applied to old cars, ships, and all other kinds of international combustion engine power systems. A pulse control system for reducing nitrogen oxides according to the present invention comprises: a housing having an inlet and an outlet formed such that an exhaust gas is introduced and discharged therethrough; a composite catalyst carrier and a heat supplier

[다음 쪽 계속]

WO 2020/171615 A1

ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유
럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

disposed between the inlet and the outlet, the composite catalyst carrier carrying an occlusion material for occluding nitrogen oxides (NOx) inside the exhaust gas that has passed through the inlet, and an oxidation/reduction catalyst; a reducing agent supply unit for storing a reducing agent for reducing nitrogen oxides occluded by the occlusion material; and a pulse signal generator connected to each of the composite catalyst carrier, the heat supplier, and the reducing agent supplier so as to generate pulse signals such that the concentrations of the reducing agent and heat supplied into the housing maintain pulse types over time.

(57) 요약서: 본 발명에 의한 VOC 저감 시스템은, 가스가 유입 및 배출되도록 유입구와 배출구가 형성된 하우징; 상기 하우징 내부에 배치되어, 상기 가스에 포함된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 흡/탈착시키는 흡/탈착모듈; 상기 흡/탈착모듈의 일측에 배치되어, 상기 흡/탈착모듈에 흡착된 휘발성유기화합물의 농도를 감지하는 VOC 진단 감지부; 상기 흡/탈착모듈의 타측에 배치되어, 상기 흡/탈착모듈에서 탈착된 휘발성유기화합물을 산화시키는 촉매; 상기 촉매의 일측에 배치되어, 상기 촉매에 열에너지를 공급하는 발열단체; 및 상기 발열단체의 후방에 배치되어, 상기 촉매에 의해 변환된 휘발성유기화합물의 농도를 감지하는 VOC 후단 감지부;를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명은 연료와 환원제의 농도가 펄스 형태를 유지하도록 공급하여, 회박모드에서도 질소산화물의 환원이 가능하도록 한다. 또한, 에너지와 비용을 절감할 수 있고 노후자동차, 선박, 그 외 모든 내연기관 동력계에 적용 가능한 질소산화물 저감을 위한 펄스 제어 시스템을 제공한다. 본 발명에 따른 질소산화물 저감을 위한 펄스 제어 시스템은 배기가스가 유입 및 배출되도록 유입구와 배출구가 형성된 하우징; 상기 유입구와 상기 배출구 사이에 배치되며, 상기 유입구를 통과한 배기가스 내의 질소산화물(NOx)을 흡장하는 흡장물 질과 산화/환원촉매가 담지된 복합촉매단체 및 열공급체; 상기 흡장물질로부터 흡장된 질소산화물을 환원시키는 환원제가 저장되는 환원제공급부; 및 상기 복합촉매단체 및 열공급체, 상기 환원제공급부와 각각 연결되며, 펄스 신호를 발생하여 상기 하우징 내부로 공급되는 열 및 환원제의 농도가 시간에 따라 펄스 형태를 유지하도록 하는 펄스 신호 발생부;를 포함한다.

명세서

발명의 명칭: VOC 및 질소산화물 저감 시스템, 및 저감방법 기술분야

- [1] 본 발명은 휘발성유기화합물(volatile organic compounds, VOC)과 질소산화물(NO_x)의 저감을 위한 시스템과 저감 방법에 관한 것이다.
- [2] 또한, 본 발명은 VOC 저감 시스템 및 VOC 저감 방법에 관한 것으로, 더 상세하게는 펄스 형태의 열에너지를 촉매에 인가하여 촉매를 활성화시키고 이로 인해 VOC를 산화시켜 제거시키는 VOC 저감 시스템 및 VOC 저감 방법에 관한 것이다.
- [3] 또한, 본 발명은 질소산화물 저감을 위한 펄스 제어 시스템, 이를 사용한 질소산화물 저감방법, 및 이를 포함한 내연기관에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 에너지와 비용을 절감할 수 있으며 기존 후처리장치의 장착이 불가능했던 노후자동차, 선박을 포함한 모든 내연기관 기반 동력원에 적용 가능한 질소산화물 저감을 위한 펄스 제어 시스템, 이를 사용한 질소산화물 저감방법, 및 이를 포함한 내연기관에 관한 것이다.

[4]

배경기술

- [5] 질소산화물(NO_x)은 주로 소각로, 연소로, 발전소, 자동차, 및 선박 등에서 연료 또는 원료를 고온에서 연소시키는 과정에서 발생된다. 이러한 질소산화물이 대기로 배출되면 인체에 호흡기 질환을 유발하고 식물의 성장속도를 늦추거나 고사시키게 된다. 또한 도심지에서는 오존발생과 광화학스모그의 원인이 되기도 한다.
- [6] 이러한 질소산화물은 NO, NO₂, N₂O, N₂O₄ 등의 형태로 존재하며, 질소산화물에 의한 가장 큰 피해는 질소산화물이 태양광의 존재 하에 탄화수소와 반응하여 광화학 스모그를 유발하는 것이라고 할 수 있다. 또한 질소산화물은 시정장애와 온실효과를 일으킬 뿐만 아니라 질산과 질산염으로 전환되어 산성비의 원인이 되고 있다. 따라서 질소산화물의 저감을 위한 노력이 시급히 요청된다. 특히 질소산화물은 배출시에는 기체이나 대기 중에서 입자화되는 미세먼지 전구물질에 의해 2차 미세먼지 문제가 유발된다.
- [7] 국내 대기오염 물질 중 배출량이 가장 높은 질소산화물은 대부분 우레아(Urea) SCR에 의해 저감되고 있다. 하지만, 이러한 우레아 SCR은 고가의 하드웨어를 요구하고 운전을 위한 부수적인 장치들로 인하여 많은 공간이 필요하므로 다양한 배출원에 보급되기에는 제한적이라는 문제점이 있다.
- [8] 자동차는 이러한 질소산화물의 배출원 중 하나이며, 최근 자동차 산업의 최대 관심은 고연비, 친환경 차량을 제공하는 것이다. 자동차에서 발생하는 유해한 배기가스 성분은 질소산화물뿐 아니라 일산화탄소(CO), 탄화수소(HC) 등이

있다.

- [9] 현재 국내의 경유 자동차 배기가스는 유럽연합의 유로 6에 의해 배출이 규제되고 있으며, 향후 강화된 유로 7에 의해 배출이 규제될 예정이다. 이러한 유로 6에 대응하기 위하여, 세계의 자동차 회사들은 배기가스를 해소할 수 있는 다양한 장치들을 차량에 장착해오고 있다.
- [10] 가솔린 차량의 경우는 다른 유해물질에 비해 질소산화물의 양이 매우 적으므로, 1970년대부터 사용되어 온 삼원촉매장치인 일산화탄소(CO), 탄화수소(HC), 질소산화물을 서로 산화-환원시켜 질소산화물을 처리할 수 있다.
- [11] 그러나 이와 달리 산소 과잉 조건에서 운전하는 디젤 엔진은 질소산화물을 제거하기 어렵기 때문에 희박질소촉매(Lean NO_x Traps; LNT) 장치나 선택적 촉매 환원(Selective Catalytic Reduction; SCR) 장치 등을 추가로 장착해야 한다.
- [12] 선택적 촉매 환원 기술은 배기가스 유로에 촉매층을 장착하고 외부로부터 공급되는 별도의 환원제를 분사하여 환원제와 질소산화물이 촉매작용에 의해 선택적으로 반응하여 질소와 수증기로 환원 처리되도록 구성된다.
- [13] 환원제로는 암모니아(NH₃), 우레아, 탄화수소, 일산화탄소, 수소 등이 사용되며, 선택적으로 질소산화물을 가장 잘 환원시키는 암모니아가 주로 사용된다. 하지만 최근 운송에 대한 제약으로 인해 암모니아 대신 암모니아를 제공하는 우레아를 사용하며, 질소산화물 제거 성능을 일정수준으로 이상으로 유지하기 위해 전단부에 배치되는 도징모듈(Dosing Module)로 우레아 용액을 분사한다. 분사된 우레아 용액이 배기가스의 열에 의해 열분해되고, 촉매를 만나 가수분해되면 생성된 암모니아를 흡장하며, 흡장된 암모니아와 질소산화물을 반응시켜 정화시킬 수 있다.
- [14] 그러나 액체상의 우레아를 촉매에 공급하기 위해서는 별도의 장치를 갖추어야 하며, 액체 상태인 우레아를 저장하기 위한 용기 및 분사 장치 등의 부수적인 장치도 필요하므로 공간 활용성이 떨어진다. 따라서 우레아를 이용한 선택적 촉매 환원 기술은 주로 대형차, 화물차에만 사용될 수 있으며 소형자동차, 노후자동차 및 연안 중소형 선박에는 적용하기 어렵다는 단점이 있다. 최근 신규 경량 제작자동차의 경우, 추가적 공간을 확보하여 제올라이트계 촉매를 사용한 우레아 SCR 기술을 활용하나 이에 따라 차량의 가격상승이 수반된다. 또한 환원제인 우레아 용액을 주기적으로 보충해주어야 하므로 경제적 부담이 크며, 공정이 번거롭다는 문제점이 있다.
- [15] LNT는 NO_x 흡장물질과 산화촉매(Diesel Oxidation Catalyst; DOC)가 하나의 담체에 구성되며, 희박모드(Lean Mode)의 운전에서 바륨(Ba) 등의 흡장물질에 NO_x를 흡장하고, 삼원촉매와 유사하게 일시적으로 농후모드(Rich Mode) 운전을 유도하고 배기가스의 일산화탄소, 탄화수소 등을 생성하여 이를 환원제로 활용하여 흡장된 NO_x를 질소 및 물로 환원시켜 정화하는 기술이다.
- [16] 통상적인 디젤 엔진은 공연비(Air to fuel ratio)가 낮은 희박모드에서 운전하기 때문에, LNT에 흡장된 질소산화물을 환원시키기 위해서는 인위적으로 연료가

농후한 분위기로 만들어줄 필요가 있었다. 따라서 연료가 농후한 분위기를 만드는 과정에서 과량의 연료를 사용하므로 연비 하락이 불가피하며, 저온에서 촉매 온도가 250 °C 이하로 유지되어 NO_x 환원반응이 활성화되지 않고 농후한 분위기에서 다량의 NO_x가 배출되는 문제가 있었다.

- [17] 또한 연료 중에 미량 포함된 황(sulfur) 성분이 엔진 배기가스 내에서 SO_x로 전환된 후, NO_x 흡장에 필요한 바륨산화물 등의 알칼리 금속 산화물등과 반응하여 황산바륨(BaSO₄) 등으로 전환되기 때문에 바륨 활성점이 점차 황에 의해 포화상태가 되어 질소산화물에 대한 활성을 상실하게 된다는 문제점도 있다.
- [18] 한편, 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)은 증기압이 높아 끓는점이 낮고 상온에서도 쉽게 증발하여 공기 중으로 확산되는 특성을 지니고 있는 유기화합물로서 대부분의 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)은 자극적인 냄새가 나며 인체에 해롭다.
- [19] 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)의 종류에는 화학공정에서 사용되는 유기 용제, 스프레이 또는 냉매로 이용되는 염화탄소, 휘발유 또는 이로부터 유래한 화합물, 담배나 자동차의 매연 등에 포함된 벤젠류의 화합물질, 건축재료, 페인트, 접착제 등의 원료인 포름알데히드 등이 있다.
- [20] 일반적으로 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)은 비점이 0 ~ 100 °C인 초휘발성 유기화합물, 100 ~ 260 °C인 휘발성 유기화합물 그리고 260 ~ 400 °C인 준휘발성 유기화합물로 분류할 수 있으며, 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)의 직접적인 유해로는 벤젠의 경우 백혈병과 중추신경장애 및 염색체 이상 등을 유발하는 것으로 알려졌으며, 간접적인 2 차 유해로는 대기 중에 존재하는 질소산화물(NO_x) 및 다른 화합물질과 광화학 반응을 통하여 광화학 스모그의 원인인 오존(O₃)을 발생시키거나, 퍼옥시아세틸니트레이트(Peroxy-acetylnitrate: PAN) 등 강산성의 2 차 오염물질에 의한 광화학 스모그의 원인, 성층권의 오존층 파괴 및 지구 온난화 등이 있으며, 환경과 인체에 치명적인 악영향을 끼치고 있다.
- [21] 따라서, 각국에서는 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)의 배출에 대해 규제를 강화하고 있는데, 이러한 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)의 배출에 대한 규제수단은 외국의 경우 규제 항목이 다양화되어 있으며, 미국의 대기오염 배출 규제 관련법인 CAA(Clean Air Act, 대기정화법)는 189 종의 유해물질(그 중 70 % 이상이 VOC임)을 현재 방출량의 90 % 수준으로 저감시킬 것을 요구하고 있고, 유럽의 경우에는 VOC의 대기오염 방지대책에 있어서 각 가맹국은 1999년 각국이 결정한 기준 년에 대비하여 30 % 이상의 VOC 저감을 목표로 하고 있고, 우리나라의 경우에는 2018년까지는 VOC 배출량의 50 % 이상 감축을 목표로 지금까지 배출시설 규제대상에 제외되어 왔던 석유저장시설, 주유소, 도장시설, 인쇄시설, 세탁시설에 대해 규제를

강화하고 있는 실정이다.

- [22] 한편, 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 제거하기 위한 노력의 일환으로 현재 세계적으로 널리 채용되고 있는 상업화된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)의 제거기술은 직접연소법, 흡착처리법, 촉매산화법 등이 있다.
- [23] 전술한 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC) 제거기술 중 열에너지 회수설비가 함께 구성되어 있는 직접연소법(고온소각법)은 연소를 통해 배출가스를 분해시키는 방법으로 다른 기술에 비해 폭넓게 사용되고 있으며, 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 95 ~ 99 % 까지 제거할 수 있는 장점이 있지만, VOC 농도가 낮은 상태에서 운전할 경우에는 외부에서 열원으로 연료를 공급해야 하므로 운전비용이 많이 들고, 배출가스 중에 할로젠화합물이 포함되어 있거나 다량의 무기금속화합물이 함유되어 있는 경우에는 추가 소각장치가 필요하며, 고온에서 NO_x의 생성 가능성이 있는 등의 단점이 있다.
- [24] 흡착처리법은 가스를 고형 흡착제와 접촉시켜 흡착제 표면에 오염물질을 채취, 포집, 체류시키는 방법으로 다른 방법에 비하여 운전하기 용이하고 운전비용이나 설비투자가 적게 들며, 배출가스 중 오염물질의 농도가 극히 낮거나 오염물질이 비가연성일 때에도 사용할 수 있으며, 휘발성이 낮고 분자량이 큰 화합물은 거의 완벽하게 제거할 수 있는 장점이 있는 반면에 흡착제의 재생시 화합물의 탈착이 어려우며, 2 차 오염을 유발할 수 있고, 휘발성이 높고 분자량이 45 이하인 물질은 흡착제에 쉽게 흡착되지 않고 흡착제가 배출가스의 상태에 민감하므로 여과, 냉각, 수분제거 등의 전처리 과정이 요구되는 단점이 있었다.
- [25] 한편, 촉매산화법은 낮은 농도의 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 함유하는 폐가스의 처리나 유량과 농도가 변하는 조건에서의 운전에 적합하며, 타 시스템에 비해 에너지 소모가 적고 투자비와 운전비가 적게 들며 낮은 온도에서 운전이 가능하고, 상대적으로 높은 효율을 낼 수 있다는 장점이 있어 최근에 가장 많은 관심을 끌고 있는 분야이다.

[26]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [27] 따라서, 본 발명의 목적은 휘발성유기화합물과 질소산화물(NO_x)의 저감을 위한 시스템과 저감 방법을 제공하는 것에 있다.
- [28] 또한, 상술한 문제점을 해결하기 위하여 직접연소 방식이 아니라, 펄스 형태의 열에너지를 공급하여 흡착제에 흡착된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 탈착함과 동시에 제거시킬 수 있는 VOC 저감 시스템을 제공하는 것에 있다.

- [29] 또한, 본 발명의 목적은 에너지와 비용을 절감할 수 있으며, 희박 모드에서도 질소산화물의 환원이 가능한 질소산화물 저감을 위한 펄스 제어 시스템을 제공하는 것에 있다.
- [30] 또한, 본 발명의 목적은 공간활용도가 높아 기존의 저감장치 장착공간이 확보되지 않은 노후자동차, 선박, 및 그 외 모든 내연기관 동력계에 적용 가능한 질소산화물 저감을 위한 펄스 제어 시스템을 제공하는 것에 있다.
- [31] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제(들)로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제(들)는 이하의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

[32]

과제 해결 수단

- [33] 본 발명은 휘발성유기화합물과 질소산화물의 저감을 위한 시스템을 제공한다.
- [34] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, VOC 저감 시스템은, 가스가 유입 및 배출되도록 유입구와 배출구가 형성된 하우징; 상기 하우징 내부에 배치되어, 상기 가스에 포함된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 흡/탈착시키는 흡/탈착모듈; 상기 흡/탈착모듈의 일측에 배치되어, 상기 흡/탈착모듈에 흡착된 휘발성유기화합물의 농도를 감지하는 VOC 전단 감지부; 상기 흡/탈착모듈의 타측에 배치되어, 상기 흡/탈착모듈에서 탈착된 휘발성유기화합물을 산화시키는 촉매; 상기 촉매의 일측에 배치되어, 상기 촉매에 열에너지를 공급하는 발열담체; 및 상기 발열담체의 후방에 배치되어, 상기 촉매에 의해 변환된 휘발성유기화합물의 농도를 감지하는 VOC 후단 감지부;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [35] 일 실시예에 있어서, 상기 발열담체는, 펄스 형태의 열에너지를 공급하는 가열수단을 더 포함하고, 상기 가열수단은, 상기 VOC 전단 감지부와 연계되어, 상기 VOC 전단 감지부에서 감지된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)의 농도가 기설정값 이상 감지되면 상기 가열수단이 상기 발열담체에 펄스 형태의 열에너지를 인가하는 것이 바람직하다.
- [36] 일 실시예에 있어서, 상기 흡/탈착모듈은 흡착제로 제올라이트를 포함하는 것이 바람직하다.
- [37] 일 실시예에 있어서, 상기 촉매는, Pt, Pd, Rh, Cu, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, V, Zn, 및 이들의 산화물로 이루어지는 그룹 중 선택되는 1종 이상의 것을 담지체에 도입한 것이고, 상기 담지체는 프레스로 압축된 괴상의 형태인 것이 바람직하다.
- [38] 일 실시예에 있어서, 상기 촉매는, Pt, Pd, Rh, Cu, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, V, Zn, 및 이들의 산화물로 이루어진 그룹 중 선택되는 1종 이상의 것을 담지체에 도입하고, 이를 허니컴 담체(substrate)에 코팅한 모노리스 촉매인 것이 바람직하다.
- [39] 일 실시예에 있어서, 상기 담지체는, Al_2O_3 , SiO_2 , 및 TiO_2 으로 이루어진 그룹 중

선택되는 1종 이상의 것이 바람직하다.

- [40] 본 발명의 바람직한 다른 실시예에 따른, VOC 저감 시스템은, 가스가 유입 및 배출되도록 유입구와 배출구가 형성된 하우징; 상기 하우징 내부에 배치되어, 상기 가스에 포함된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 흡착하여 농축할 수 있는 흡착제층과, 상기 흡착제층에 흡착된 휘발성유기화합물을 탈착시킬 수 있도록 가열하는 가열수단을 가지는 발열담체와, 상기 흡착제에서 휘발성유기화합물이 탈착되면 상기 휘발성유기화합물을 제거하는 촉매층을 포함하는 복합모듈을 포함하고, 상기 복합모듈은, 상기 흡착제층에 흡착된 휘발성유기화합물의 농도가 기설정값 이상이면 휘발성유기화합물을 탈착시키고 촉매층을 활성화시켜 휘발성유기화합물을 제거하는 것을 특징으로 한다.
- [41] 일 실시예에 있어서, 상기 가열수단을 가지는 발열담체는, 펄스 형태의 열에너지를 촉매층에 인가하는 것을 특징으로 한다.
- [42] 본 발명의 바람직한 다른 실시예에 따른, VOC 저감 방법은, 흡/탈착모듈이 가스 내 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 흡착하고, 상기 휘발성유기화합물이 흡착된 흡/탈착모듈의 휘발성유기화합물 농도값이 기설정값 이상이면, 발열담체에 펄스 형태의 열에너지가 인가되어 촉매를 활성화시키고 상기 휘발성유기화합물이 흡착된 흡/탈착모듈에서 휘발성유기화합물을 탈착시킨 후 상기 활성화된 촉매에 의해 제거되는 것을 특징으로 한다.
- [43] 일 실시예에 있어서, 상기 발열담체에는 펄스 형태의 열에너지가 인가되는 것이 바람직하다.
- [44] 일 실시예에 있어서, 상기 흡/탈착모듈은, 흡착된 휘발성유기화합물의 농도가 기설정값 이상이면 VOC를 탈착시키는 것이 바람직하다.
- [45] 본 발명에 따른 질소산화물 저감을 위한 펄스 제어 시스템은 상기 유입구와 상기 배출구 사이에 배치되며, 상기 유입구를 통과한 배기가스 내의 질소산화물(NO_x)을 흡장하는 흡장물질과 산화/환원촉매가 담지된 복합촉매담체 및 열공급체; 상기 흡장물질로부터 흡장된 질소산화물을 환원시키는 환원제가 저장되는 환원제공급부; 및 상기 복합촉매담체 및 열공급체와 상기 환원제공급부와 각각 연결되며, 펄스 신호를 발생하여 상기 하우징 내부로 공급되는 열 및 환원제의 농도가 시간에 따라 펄스 형태를 유지하도록 하는 펄스 신호 발생부;를 포함한다.
- [46] 상기 흡장물질은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이금속, 희토류, 제올라이트, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [47] 상기 산화/환원촉매는 귀금속, 전이금속, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [48] 상기 흡장물질 및 상기 산화/환원촉매는 상기 담체의 표면에 담지되거나 상기 담체의 구성 성분으로 포함되는 것을 특징으로 할 수 있다.

- [49] 상기 환원제는 수소(H₂), 일산화탄소(CO), 탄화수소(HC), 부분산화탄화수소(OHC), 탄소-질소화합물, 수소-질소화합물, 암모니아(NH₃), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [50] 또한, 본 발명은 (a) 배기가스가 하우징의 유입구를 통해 유입되는 단계; (b) 상기 배기가스 내 질소산화물이 흡장물질에 의해 흡장되며, 펄스 신호 발생부의 신호에 의해 상기 하우징 내부로 공급되는 열이 시간에 따라 펄스 형태를 유지하면서 공급되는 단계; (c) 환원제에 의해 상기 질소산화물이 환원 및 탈착되는 단계; 및 (d) 상기 하우징의 배출구를 통해 환원된 질소(N₂) 및 이산화탄소(CO₂)가 배출되는 단계;를 포함하는 펄스 제어 시스템을 사용한 질소산화물 저감방법을 제공한다.
- [51] 상기 (b) 단계에서 상기 흡장 전에 산화촉매에 의해 일산화질소(NO)가 이산화질소(NO₂)로 산화될 수 있다.
- [52] 상기 (b) 단계의 상기 흡장물질은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이금속, 희토류, 제올라이트, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [53] 상기 환원제는 수소(H₂), 일산화탄소(CO), 탄화수소(HC), 부분산화탄화수소(OHC), 탄소-질소화합물, 수소-질소화합물, 암모니아(NH₃), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [54] 상기 환원제의 농도는 상기 펄스 신호 발생부의 신호에 의해 시간에 따라 펄스 형태를 유지할 수 있다.
- [55] 또한, 본 발명은 환원제 및 열 공급을 제어하기 위한 상기 펄스 제어 시스템이 포함된 내연기관을 제공한다.

[56]

발명의 효과

- [57] 본 발명에 의한 VOC 저감 시스템을 이용하면, 펄스 형태의 열에너지를 공급하여 흡착제에 흡착된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 탈착시키고 촉매를 활성화시켜 제거시킬 수 있으므로, 종래에 촉매를 활성화시키기 위해 지속적으로 에너지를 공급하는 시스템 보다 에너지를 절약할 수 있다는 장점이 있다.
- [58] 상온에서 흡착된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)이 포화 상태에 이르게 되면 펄스 가열에 의해 탈착이 되고, 탈착된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)은 동시에 가열된(활성화된) 촉매에서 제거된다.
- [59] 또한, 펄스 형태의 열에너지를 공급하기 때문에 촉매의 수명을 연장시킬 수 있는 장점이 있고 상시 가열을 하지 않고 필요시에만 열에너지를 공급하기 때문에 에너지 소모가 작다는 장점이 있다.
- [60] 본 발명에 따른 질소산화물 저감을 위한 시스템은 희박 모드에서도

질소산화물의 환원이 가능할 뿐만 아니라 상온에서 배출되는 질소산화물을 저감시킬 수 있다.

[61] 또한, 본 발명에 따른 질소산화물 저감을 위한 시스템은 열과 환원제를 펄스 형태로 공급하여 에너지와 비용을 절감할 수 있다.

[62] 또한, 본 발명에 따른 질소산화물 저감을 위한 시스템은 공간활용도가 높아 노후자동차, 선박, 및 그 외 모든 내연기관 동력계에 적용 가능하다는 장점이 있다.

[63] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[64]

도면의 간단한 설명

[65] 도 1은 본 발명에 일 실시예에 따른 VOC 저감 시스템의 개략도를 나타낸 것이다.

[66] 도 2는 본 발명에 다른 실시예에 따른 VOC 저감 시스템의 개략도를 나타낸 것이다.

[67] 도 3은 본 발명 및 종래의 VOC 제거 시스템의 촉매활성을 나타낸 그래프이다.

[68] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 질소산화물 저감을 위한 펄스 제어 시스템의 개략도이다.

[69] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 질소산화물 저감을 위한 펄스 제어 시스템과 종래 탈질 촉매 기술의 열 및 환원제 주입에 따른 시간별 질소산화물 전환성능을 나타낸 그래프이다.

[70] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 복합촉매담체 및 열공급체가 질소산화물을 환원시키는 것을 나타낸 그림이다.

[71] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 펄스 제어 시스템을 통한 질소산화물 저감 방법의 공정순서도이다.

[72]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[73] 본 발명에 의한 VOC 저감 시스템은, 가스가 유입 및 배출되도록 유입구와 배출구가 형성된 하우스; 상기 하우스 내부에 배치되어, 상기 가스에 포함된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 흡/탈착시키는 흡/탈착모듈; 상기 흡/탈착모듈의 일측에 배치되어, 상기 흡/탈착모듈에 흡착된 휘발성유기화합물의 농도를 감지하는 VOC 전단 감지부; 상기 흡/탈착모듈의 타측에 배치되어, 상기 흡/탈착모듈에서 탈착된 휘발성유기화합물을 산화시키는 촉매; 상기 촉매의 일측에 배치되어, 상기 촉매에 열에너지를 공급하는 발열담체; 및 상기 발열담체의 후방에 배치되어, 상기 촉매에 의해 변환된 휘발성유기화합물의 농도를 감지하는 VOC 후단 감지부;를 포함하는

것을 특징으로 한다.

[74] 본 발명은 연료와 환원제의 농도가 펄스 형태를 유지하도록 공급하여, 희박모드에서도 질소산화물의 환원이 가능하도록 한다. 또한, 에너지와 비용을 절감할 수 있고 노후자동차, 선박, 그 외 모든 내연기관 동력계에 적용 가능한 질소산화물 저감을 위한 시스템을 제공한다.

[75] 본 발명에 따른 질소산화물 저감을 위한 시스템은 배기가스가 유입 및 배출되도록 유입구와 배출구가 형성된 하우징; 상기 유입구와 상기 배출구 사이에 배치되며, 상기 유입구를 통과한 배기가스 내의 질소산화물(NO_x)을 흡장하는 흡장물질과 산화/환원촉매가 담지된 복합촉매담체 및 열공급체; 상기 흡장물질로부터 흡장된 질소산화물을 환원시키는 환원제가 저장되는 환원제공급부; 및 상기 복합촉매담체 및 열공급체, 상기 환원제공급부와 각각 연결되며, 펄스 신호를 발생하여 상기 하우징 내부로 공급되는 열 및 환원제의 농도가 시간에 따라 펄스 형태를 유지하도록 하는 펄스 신호 발생부;를 포함한다.

[76]

발명의 실시를 위한 형태

[77] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[78] 발명의 실시예를 설명하기 위한 도면에 개시된 형상, 크기, 비율, 각도, 개수 등은 예시적인 것이므로 본 발명이 도시된 사항에 한정되는 것은 아니다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.

[79] 또한, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명은 생략한다.

[80] 본 명세서 상에서 언급한 '포함한다', '갖는다', '이루어진다' 등이 사용되는 경우 '~만'이 사용되지 않는 이상 다른 부분이 추가될 수 있다. 구성 요소를 단수로 표현한 경우에 특별히 명시적인 기재 사항이 없는 한 복수를 포함하는 경우를 포함한다.

[81] 위치 관계에 대한 설명일 경우, 예를 들어, '~상에', '~상부에', '~하부에', '~옆에' 등으로 두 부분의 위치 관계가 설명되는 경우, '바로' 또는 '직접'이 사용되지 않는 이상 두 부분 사이에 하나 이상의 다른 부분이 위치할 수도 있다.

[82] 시간 관계에 대한 설명일 경우, 예를 들어, '~후에', '~에 있어서', '~다음에',

'~전에' 등으로 시간 적 선후관계가 설명되는 경우, '바로' 또는 '직접'이 사용되지 않는 이상 연속적이지 않은 경우도 포함할 수 있다.

[83] 본 발명의 여러 실시예들의 각각 특징들이 부분적으로 또는 전체적으로 서로 결합 또는 조합 가능하고, 기술적으로 다양한 연동 및 구동이 가능하며, 각 실시예들이 서로에 대하여 독립적으로 실시 가능할 수도 있고 연관관계로 함께 실시할 수도 있다.

[84]

[85] **VOC 저감 시스템**

[86] 본 발명의 설명에 앞서, 본 발명에 따른 VOC 저감 시스템(1)에 의해 처리할 수 있는 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)은 아세트알데히드(Acetaldehyde, $C_2H_4O[CH_3CHO]$), 아세틸렌(Acetylene, C_2H_2), 아크롤레인(Acrolein, C_3H_4O), 벤젠(Benzene, C_6H_6), 1,3-부타디엔(1,3-Butadiene, C_4H_6), 부탄(Butane, C_4H_{10}), 1-부텐(1-Butene, $C_4H_8[CH_3CH_2CHCH_2]$), 2-부텐(2-Butene, $C_4H_8[CH_3(CH)CH_2CH_3]$), 사이클로헥산(Cyclohexane, C_6H_{12}), 에틸렌(Ethylene, C_2H_4), 포름알데히드(Formaldehyde, $CH_2O[HCHO]$), n-헥산(n-Hexane, C_6H_{14}), 이소프로필 알콜(Isopropyl Alcohol, $C_3H_8O[(CH_3)CHOHCH_3]$), 메탄올(Methanol, $CH_4O[CH_3OH]$), 메틸에틸케톤(Methyl Ethyl Ketone, $C_4H_8O[CH_3COCH_2CH_3]$), 엠티비이(MTBE, Methyl Tertiary Butyl Ether, $C_5H_{12}O[CH_3OC(CH_3)_2CH_3]$), 프로필렌(Propylene, C_3H_6), 프로필렌옥사이드(Propylene Oxide, C_3H_6O), 아세트산[초산](Acetic Acid, $C_2H_4O_2$), 에틸벤젠(Ethylbenzene, C_8H_{10}), 톨루엔(Toluene, C_7H_8), 자일렌(o-, m-, p-포함)(Xylene, C_8H_{10}), 스티렌(Styrene, C_8H_8) 등의 탄화수소 성분으로 이루어진 것들이 있다.

[87]

[88] 본 발명의 목적은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 직접연소 방식이 아니라, 펄스 형태의 열에너지를 공급하여 흡착제에 흡착된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 탈착함과 동시에 제거시킬 수 있는 VOC 저감 시스템(1)을 제공하는 것이다.

[89]

[90] 본 발명에 의한 VOC 저감 시스템을 이용하면, 펄스 형태의 열에너지를 공급하여 흡착제에 흡착된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 탈착시키고 촉매를 활성화시켜 제거시킬 수 있으므로, 종래에 촉매를 활성화시키기 위해 지속적으로 에너지를 공급하는 시스템 보다 에너지를 절약할 수 있다는 장점이 있다.

[91] 상온에서 흡착된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)이 포화 상태에 이르게 되면 펄스 가열에 의해 탈착이 되고, 탈착된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)은 동시에 가열된(활성화된) 촉매에서 제거된다.

- [92] 또한, 펄스 형태의 열에너지를 공급하기 때문에 촉매의 수명을 연장시킬 수 있는 장점이 있고 상시 가열을 하지 않고 필요시에만 열에너지를 공급하기 때문에 에너지 소모가 작다는 장점이 있다.
- [93] 본 발명에 따른 VOC 저감 시스템(1)은, 가스가 유입 및 배출되도록 유입구와 배출구가 형성된 하우징(10); 상기 하우징 내부에 배치되어, 상기 가스에 포함된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 흡/탈착시키는 흡/탈착모듈(100); 상기 흡/탈착모듈의 일측에 배치되어, 상기 흡/탈착모듈에 흡착된 휘발성유기화합물의 농도를 감지하는 VOC 전단 감지부(110); 상기 흡/탈착모듈의 타측에 배치되어, 상기 흡/탈착모듈에서 탈착된 휘발성유기화합물을 산화시키는 촉매(200); 상기 촉매의 일측에 배치되어, 상기 촉매에 열에너지를 공급하는 발열담체(300); 및 상기 발열담체의 후방에 배치되어, 상기 촉매에 의해 변환된 휘발성유기화합물의 농도를 감지하는 VOC 후단 감지부(310);를 포함하는 점에서 구성상 가장 큰 특징이 있다.
- [94]
- [95] 본 발명의 일 실시예에 따른 VOC 저감 시스템(1)의 작동방법을 간략하게 살펴보면 다음과 같다.
- [96]
- [97] 먼저, 전원이 들어온 상태에서 유입구를 통해 가스가 유입되면, 상기 가스에 포함된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 흡착할 수 있는 흡/탈착모듈(100)은 배기 가스 내의 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 일정 농도까지 계속적으로 흡착한다. 이때, VOC 전단 감지부(110)는 흡/탈착모듈(100)에 흡착되는 휘발성유기화합물의 농도를 감지할 수 있다.
- [98] 상기 VOC 전단 감지부(110)는 흡/탈착모듈(100)에 흡착된 휘발성유기화합물의 농도를 감지하여 휘발성유기화합물의 농도가 기설정값 이상이면 탈착시킬 수 있다.
- [99] 상기 흡/탈착모듈(100)에 흡착된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)의 농도가 증가하여 고농도화되면 상기 흡/탈착모듈(100)에 흡착된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)은 흡/탈착모듈(100)로부터 탈착됨과 동시에, 상기 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC) 흡/탈착모듈(100)의 일측에 배치된 촉매(200)에 의해 CO₂와 H₂O로 산화될 수 있다.
- [100] 상기 촉매(200)는 상기 흡/탈착모듈(100)에서 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)이 탈착됨과 동시에 열전기에너지가 가해져 활성화될 수 있다. 이때 상기 촉매(200)에 의해 산화(제거)된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)은 CO₂ 및 H₂O 일 수 있다.
- [101] 또한, 상기 VOC 후단 감지부(310)에 의해 가스 내 잔량의 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)의 농도를 한번 더

감지하여 그 유,무를 확인할 수 있다.

- [102] 상기 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)의 흡착은 0 ~ 50 °C에서 이루어지며, 연속적으로 공급되는 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)이 상기 흡/탈착모듈(100)에 흡착되어 VOC 농도가 기설정값 이상이 되면 상기 흡착된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)은 탈착되며 그와 동시에 열전기에너지가 공급되어 촉매(200)가 활성화된다.
- [103] 상기 활성화된 촉매(200)는 상기 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 산화시킬 수 있다.
- [104] 이때, 상기 흡/탈착모듈(100)에 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)의 흡착시 온도조건은 0 ~ 50 °C 일 수 있으며, 상기 흡/탈착모듈(100)에 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)이 흡착되어 기설정값 이상이 되면 펄스 형태의 열에너지가 공급되어 탈착될 수 있다. 이와 동시에 촉매(200)에 열전기에너지가 가해져 상기 촉매(200)의 온도가 상승하고, 온도의 상승에 의해 상기 촉매(200)가 활성화될 수 있다.
- [105] 상기 촉매(200)는 150 °C 이상일 때 활성화되어 상기 흡/탈착모듈(100)에 흡착된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 산화시킬 수 있으며, 구체적으로 150 ~ 400 °C의 온도조건에서 탈착된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 산화시킬 수 있다.
- [106]
- [107] 한편, 상기 촉매(200)에 의해 산화된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)은 하우징(10)의 VOC 후단 감지부(310)를 통과하여 방출될 수 있다.
- [108] 상기 VOC 후단 감지부(310)는 방출되는 공기 내의 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)의 농도와 휘발성유기화합물의 유,무를 확인할 수 있다.
- [109] 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [110] 도 1은 본 발명에 따른 VOC 저감 시스템(1)의 개략도를 나타낸 것이다.
- [111] 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 VOC 저감 시스템(1)은, 가스가 유입 및 배출되도록 유입구와 배출구가 형성된 하우징(10); 상기 하우징 내부에 배치되어, 상기 가스에 포함된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 흡/탈착시키는 흡/탈착모듈(100); 상기 흡/탈착모듈의 일측에 배치되어, 상기 흡/탈착모듈에 흡착된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)의 농도를 감지하는 VOC 전단 감지부(110); 상기 흡/탈착모듈의 타측에 배치되어, 상기 흡/탈착모듈에서 탈착된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 산화시키는 촉매(200); 상기 촉매(200)의 일측에 배치되어, 상기 촉매(200)에 열에너지를 공급하는 발열담체(300); 및 상기 발열담체(300)의 후방에 배치되어, 상기 촉매(200)에

의해 변환된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)의 농도를 감지하는 VOC 후단 감지부(310);를 포함한다.

[112] 상기 하우징(10)은 고온의 열에 견딜 수 있는 재질이라면 그 종류를 제한하지 않는다.

[113] 상기 발열담체(300)는, 펄스 형태의 열에너지를 공급하는 가열수단(미도시)을 더 포함하고, 상기 가열수단은, 상기 VOC 전단 감지부(110)와 연계되어, 상기 VOC 전단 감지부(110)에서 감지된 VOC 농도가 기설정값 이상이라고 감지되면 상기 가열수단이 상기 발열담체(300)에 펄스 형태의 열에너지를 인가할 수 있다.

[114]

[115] 상기 흡/탈착모듈(100)은 상기 유입구로 유입된 가스 중 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 순간적으로 흡착하여 배출되지 못하도록 하기 위한 장치이다.

[116] 또한, 상기 흡/탈착모듈(100)의 일측에 배치된 VOC 전단 감지부(110)에서 흡/탈착모듈(100)에 흡착된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)의 농도를 측정할 수 있다.

[117] 상기 흡/탈착모듈(100)의 일측에 구비된 VOC 전단 감지부(110)는 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)의 농도가 일정농도 이상으로 고농도화(기설정값)가 감지되면 상기 흡/탈착모듈(100)이 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 탈착시킬 수 있다.

[118]

[119] 상기 흡/탈착모듈(100)의 일측에 배치된 VOC 전단 감지부(110)는 상기 흡/탈착모듈(100)에 흡착된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 감지할 수 있으며, 하기에서 설명되는 상기 발열담체(300) 및 펄스 형태의 열에너지를 공급하는 가열수단과 연계될 수 있다.

[120] 상기 VOC 전단 감지부(110)는 나노 하이브리드 고분자 소재일 수 있으며, 상기 흡/탈착모듈(110)에 흡착된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC) 농도를 측정하는데 유용하고 열에 견딜 수 있는 재료라면 이를 제한하지 않는다.

[121] 상기 VOC 전단 감지부(110) 및 VOC 후단 감지부(310)는 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC) 흡/탈착모듈(100)에 흡착된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC) 또는 외부로 배출되는 공기 내 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)의 농도를 측정할 수 있고, 고온의 열에 견딜 수 있는 장치라면 이를 제한하지 않는다.

[122]

[123] 상기 흡/탈착모듈(100)은 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 0 ~ 50 °C에서 지속적으로 흡착시킬 수 있으며, 상기 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)의 농도가 기설정값

- 이상이면 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 탈착시킬 수 있다.
- [124] 또한, 상기 흡/탈착모듈(100)에 흡착된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)이 고농도화(기설정값 이상)되어 탈착되면 그와 동시에 촉매(200)에 열전기에너지가 가해져 촉매(200)의 활성화가 이루어 질 수 있다.
- [125] 이때, 상기 활성화된 촉매(200)에 의해 상기 흡/탈착모듈(100)에서 탈착된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)이 산화될 수 있다.
- [126] 따라서, 상기 흡/탈착모듈(100) 내에 연속적으로 흡착되는 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)은 0 ~ 50 °C에서 상기 흡/탈착모듈(100)에 의해 흡착되고, 상기 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC) 농도가 기설정값 이상으로 고농도화될 때 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)이 탈착되어 촉매(200)에 의해 제거될 수 있다.
- [127] 상기 흡/탈착모듈(100)은 흡착제를 포함할 수 있으며, 이때 흡착제는 활성탄, 활성탄 섬유, 및 제올라이트일 수 있으며, 바람직하게는 제올라이트일 수 있다.
- [128] 상기 흡착제는 다공성 구조의 높은 비표면적을 갖는 소재가 구비된 것이 바람직하다.
- [129] 상기 흡착제인 활성탄 필터, 활성탄 섬유 필터, 및 제올라이트는 단독으로 사용할 수 있으며, 1 종 이상을 복합하여 사용하여 흡착효율을 증가시킬 수 있다.
- [130]
- [131] 상기 촉매(200)는 비백금계 금속 촉매일 수 있다.
- [132] 또한, 상기 촉매(200)는 상기 흡/탈착모듈(100)에서 탈착된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 산화시켜 CO₂와 H₂O로 전환시킬 수 있다.
- [133] 상기 촉매(200)는 Pt, Pd, Rh, Cu, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, V, 및 Zn 등의 금속산화물을 단독 또는 혼합하여 Al₂O₃, SiO₂, 및 TiO₂ 중의 하나 이상을 담지체에 도입하고 프레스로 압축하여 피상의 형태로 사용될 수 있다.
- [134] 다르게는 상기 촉매(200)는 Pt, Pd, Rh, Cu, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, V, 및 Zn 등의 금속, 금속산화물을 단독 또는 혼합하여 Al₂O₃, SiO₂, 및 TiO₂ 등의 담지체에 도입하고 이를 허니컴 담체(substrate)에 코팅한 모노리스 촉매의 형태로 사용될 수 있다.
- [135] 상기 담지체는, Al₂O₃, SiO₂, 및 TiO₂으로 이루어진 그룹 중 선택되는 1종 이상의 것일 수 있으나 바람직하게는 Al₂O₃일 수 있다.
- [136] 산화 알루미늄(aluminum oxide)은 화학식 Al₂O₃을 만족하는 양쪽성 산화물로써, 보크사이트를 분리하여 생성된다.
- [137] SiO₂는 대표적인 유리 형성 광물이고, 액체를 급냉하면 쉽게 유리상태로 변화하여, 석영 유리가 된다. 석영 유리는 고내열성으로 열팽창률이 대단히 작고(5X10⁻⁷/°C), 열충격에 강할 뿐만 아니라 내약품성이 우수하다.

- [138] TiO_2 는 이산화티타늄 또는 이산화 티탄이라고도 불린다. 전이금속인 티타늄 원자 하나와 산소 원자 2 개가 결합된 분자로서 분자량은 79.866 g/mol이며, 무미, 무취의 흰색 가루이다. 티타늄을 공기 중에 노출시키면 쉽게 산소와 반응하여 이산화 티타늄 피막이 형성된다.
- [139]
- [140] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 촉매의 저온 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)의 산화 성능을 더욱 향상시키기 위하여 CeO_2 및 ZrO_2 와 조합하여 사용할 수 있다.
- [141] 상기 촉매(200)는 CeO_2 및 ZrO_2 를 1:1 ~ 5 중량비로 혼합되어 제조될 수 있다.
- [142] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 발열담체(300)는 상기 촉매(200)의 일측에 배치되어, 상기 촉매(200)에 열에너지를 공급할 수 있으며, 상기 발열담체(300)의 후방에 배치되어, 상기 촉매(200)에 의해 변환된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)의 농도를 감지하는 VOC 후단 감지부(310);를 더 포함할 수 있다.
- [143] 또한, 상기 발열담체(300)는 펄스 형태의 열에너지를 공급하는 가열수단을 더 포함하고, 상기 가열수단은, 상기 VOC 전단 감지부(110)와 연계되어, 상기 VOC 전단 감지부(110)에서 감지된 휘발성유기화합물의 농도가 기설정값 이상이라고 감지되면 상기 발열담체(300)에 펄스 형태의 열에너지를 인가할 수 있다.
- [144] 상기 발열담체(300)의 가열은 펄스 형태의 에너지가 가해져 가열되는 것으로써 바람직하게는 마이크로웨이브 방식으로 가열될 수 있다.
- [145] 상기 가열수단은 VOC 전단 감지부(110)와 전기적 신호로 연계되어 흡/탈착모듈(100)에 고농도의 휘발성유기화합물이 흡착되면 가열수단에 신호를 보내 발열담체(300)에 펄스 형태의 에너지를 인가할 수 있다.
- [146] 상기 흡착제에 흡착된 휘발성유기화합물의 농도 값은 흡착제에 흡착된 휘발성유기화합물의 농도를 VOC 전단 감지부(110)가 직접 측정할 수도 있고, 상기 흡/탈착모듈(100)의 표면적과 흡착된 휘발성유기화합물의 비율을 측정하여 그 비율로 농도값을 측정할 수 있으나, 그 측정방법은 이상 설명한 구성만으로 제한되지는 않는다.
- [147] 도 2는 본 발명에 따른 실시예에 따른 VOC 저감 시스템의 개략도를 나타낸 것이다.
- [148] 본 발명의 바람직한 다른 실시예에 따른 VOC 저감 시스템(1)은, 가스가 유입 및 배출되도록 유입구와 배출구가 형성된 하우징(10); 상기 하우징 내부에 배치되어, 상기 가스에 포함된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 흡착하여 농축할 수 있는 흡착제층과, 상기 흡착제층에 흡착된 VOC를 탈착시킬 수 있도록 가열하는 가열수단을 가지는 발열담체(미도시)와, 상기 흡착제에서 VOC가 탈착되면 상기 휘발성유기화합물을 제거하는 촉매층을 포함하는 복합모듈(400)을 포함하고, 상기 복합모듈(400)은, 상기 흡착제층(미도시)에 흡착된 휘발성유기화합물의 농도가 기설정값 이상이면

휘발성유기화합물을 탈착시키고 촉매층(미도시)을 활성화시켜 상기 휘발성유기화합물을 제거하는 것을 특징으로 한다.

[149]

[150] 상기 하우징(10)은 고온의 열에 견딜 수 있는 재질이라면 그 종류를 제한하지 않는다.

[151] 상기 복합모듈(400)은 흡착제층, 가열수단을 가지는 발열담체, 및 촉매층을 포함할 수 있다.

[152] 상기 가열수단을 가지는 발열담체는, 흡착제층과 촉매층에 펄스 형태의 열에너지를 공급하는 것으로써, 상기 발열담체에 의하여 흡착제층에 흡착된 휘발성유기화합물이 탈착되며, 촉매가 활성화되어 휘발성유기화합물을 제거할 수 있다.

[153] 상기 복합모듈(400)은 농도 측정 센서(410)를 더 포함할 수 있다.

[154] 상기 농도 측정 센서(410)는 상기 복합모듈(400)과 연계되어 흡착제층에 흡착된 휘발성유기화합물의 농도를 측정하고, 상기 센서(410)에 의해 발열담체가 흡착제층과 촉매에 펄스 형태의 열에너지를 인가할 수 있다.

[155] 상기 센서(410)에서 측정된 흡착된 휘발성유기화합물의 농도가 기설정값 이상으로 감지되면, 상기 발열담체가 전기적 신호를 이용하여 흡착제층과 촉매층에 펄스 형태의 에너지를 인가할 수 있다.

[156]

[157] 상기 흡착제층은 상기 유입구로 유입된 가스 중 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 순간적으로 흡착하여 휘발성유기화합물이 배출되지 못하도록 할 수 있다.

[158] 또한, 상기 흡착제층은 복합모듈(400)에 더 포함된 센서(410)에 의해 흡착제층에 흡착된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)의 농도가 측정될 수 있다.

[159] 상기 복합모듈(400)에 더 포함된 센서(410)는 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)의 농도가 일정 농도 이상으로 고농도화(기설정값)되면 상기 흡착제층에 흡착된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 탈착시킬 수 있다.

[160] 상기 복합모듈(400)에 더 포함된 상기 센서(410)는 상기 흡착제층에 흡착된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 감지할 수 있으며, 가열수단을 가지는 발열담체에 전시적 신호를 보내 펄스 형태의 열에너지를 흡착제층과 촉매층에 인가할 수 있다.

[161] 상기 센서(410)는 나노 하이브리드 고분자 소재일 수 있으며, 상기 흡착제층에 흡착된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)의 농도를 측정하는데 유용하고 열에 견딜 수 있는 센서라면 그 종류를 이를 제한하지 않는다.

[162] 상기 센서(410)는 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)

흡착제층에 흡착된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)의 농도를 측정할 수 있고, 고온의 열에 견딜 수 있는 장치라면 이를 제한하지 않는다.

[163]

[164] 상기 흡착제는 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 0 ~ 50 °C에서 지속적으로 흡착시킬 수 있으며, 상기 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)의 농도가 기설정값 이상이면 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 탈착시킬 수 있다.

[165] 상기 기설정값은 센서(410)에 의해 임의적으로 설정할 수 있다.

[166] 또한, 상기 흡착제층에 흡착된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)이 고농도화(기설정값 이상)되어 탈착되면 그와 동시에 촉매층에 열전기에너지가 가해져 촉매의 활성화가 이루어 질 수 있다.

[167] 이때, 상기 활성화된 촉매층에 의해 상기 흡착제층에서 탈착된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)이 산화될 수 있다.

[168] 따라서, 상기 흡착제층에서 연속적으로 흡착되는 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)은 0 ~ 50 °C에서 상기 흡착제층에 의해 흡착되고, 상기 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)의 농도가 기설정값 이상으로 고농도화될 때 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)은 탈착되어 촉매층에 의해 제거될 수 있다.

[169] 상기 흡착제의 종류는 제한하지 않으나, 바람직하게는 활성탄, 활성탄 섬유, 및 제올라이트일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 제올라이트일 수 있다.

[170] 상기 흡착제는 다공성 구조의 높은 비표면적을 갖는 소재인 것이 바람직하다.

[171] 상기 흡착제인 활성탄 필터, 활성탄 섬유 필터, 및 제올라이트는 단독으로 사용할 수 있으며, 1 종 이상을 복합하여 사용하여 흡착효율을 증가시킬 수 있다.

[172]

[173] 상기 촉매층의 촉매는 비백금계 금속 촉매일 수 있다.

[174] 상기 촉매는 Pt, Pd, Rh, Cu, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, V, 및 Zn 등의 금속산화물을 단독 또는 혼합하여 Al₂O₃, SiO₂, 및 TiO₂ 중의 하나 이상을 담지체에 도입하고 프레스로 압축하여 괴상의 형태로 사용될 수 있다.

[175] 다르게는 상기 촉매는 Pt, Pd, Rh, Cu, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, V, 및 Zn 등의 금속, 금속산화물을 단독 또는 혼합하여 Al₂O₃, SiO₂, 및 TiO₂ 등의 담지체에 도입하고 이를 허니컴 담체(substrate)에 코팅한 모노리스 촉매의 형태로 사용될 수 있다.

[176] 상기 담지체는, Al₂O₃, SiO₂, 및 TiO₂으로 이루어진 그룹 중 선택되는 1종 이상의 것일 수 있으나 바람직하게는 Al₂O₃일 수 있다.

[177] 산화 알루미늄(aluminum oxide)은 화학식 Al₂O₃을 만족하는 양쪽성 산화물로서, 보크사이트를 분리하여 생성된다.

[178] SiO₂는 대표적인 유리 형성 광물이고, 액체를 급냉하면 쉽게 유리상태로 변화하여, 석영 유리가 된다. 석영 유리는 고내열성으로 열팽창률이 대단히

작고(5X10⁻⁷°C), 열충격에 강할 뿐만 아니라 내약품성이 우수하다.

- [179] TiO₂는 이산화티타늄 또는 이산화 티탄이라고도 불린다. 전이금속인 티타늄 원자 하나와 산소 원자 2 개가 결합된 분자로서 분자량은 79.866 g/mol이며, 무미, 무취의 흰색 가루이다. 티타늄을 공기 중에 노출시키면 쉽게 산소와 반응하여 이산화 티타늄 피막이 형성된다.
- [180]
- [181] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 촉매의 저온 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)의 산화 성능을 더욱 향상시키기 위하여 CeO₂ 및 ZrO₂와 조합하여 사용할 수 있다.
- [182] 상기 촉매는 CeO₂ 및 ZrO₂를 1:1 ~ 5 중량비로 혼합되어 제조될 수 있다.
- [183] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 촉매층의 촉매는 저온 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)의 산화 성능을 더욱 향상시키기 위하여 CeO₂ 및 ZrO₂와 조합하여 사용할 수 있다.
- [184] 상기 촉매는 CeO₂ 및 ZrO₂를 1:1 ~ 5 중량비로 혼합되어 제조될 수 있다.
- [185] 상기 가열수단을 가지는 발열담체는 상기 촉매에 열에너지를 공급할 수 있다.
- [186] 또한, 상기 발열담체의 가열수단은 펄스 형태의 열에너지를 공급하고 상기 센서와 연계되어, 상기 센서에서 감지된 휘발성유기화합물의 농도가 기설정값 이상 감지되면 상기 가열수단이 상기 발열담체에 펄스 형태의 열에너지를 인가할 수 있다.
- [187] 상기 발열담체의 가열은 펄스 형태의 에너지가 가해져 가열되는 것으로써 바람직하게는 마이크로웨이브 방식으로 가열될 수 있다.
- [188] 상기 센서(410)는 흡착제에 흡착된 휘발성유기화합물의 농도 값을 직접 측정할 수 있고, 상기 흡착제층의 표면적과 흡착된 휘발성유기화합물의 비율을 측정하여 그 비율로 농도값을 측정할 수 있다.
- [189]
- [190] 도 3은 본 발명 및 종래의 VOC 제거 시스템의 촉매활성을 나타낸 그래프이다.
- [191] 도 3에서 확인할 수 있듯이 본 발명은 펄스 형태의 열에너지를 공급하기 때문에 촉매의 수명을 연장시킬 수 있는 장점이 있고 상기 가열을 하지 않고 필요시에만 열에너지를 공급하기 때문에 에너지 소모가 작다는 장점이 있다.
- [192]
- [193] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 VOC 저감 방법은, 흡/탈착모듈이 가스 내 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 흡착하고, 상기 휘발성유기화합물이 흡착된 흡/탈착모듈의 휘발성유기화합물 농도값이 기설정값 이상이면, 발열담체에 펄스 형태의 열에너지가 인가되어 촉매를 활성화시키고 상기 휘발성유기화합물이 흡착된 흡/탈착모듈에서 휘발성유기화합물을 탈착시킨 후 상기 활성화된 촉매에 의해 제거되는 것을 특징으로 한다.
- [194] 또한, 상기 발열담체에는 펄스 형태의 열에너지가 인가될 수 있다.

- [195] 상기 상기 흡/탈착모듈은, 흡착된 휘발성유기화합물의 농도가 기설정값 이상이면 휘발성유기화합물을 탈착시킬 수 있다.
- [196]
- [197] 또한, 본 발명에 의한 VOC 저감 시스템을 이용하면, 펄스 형태의 열에너지를 공급하여 흡착제에 흡착된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 탈착시키고 촉매를 활성화시켜 제거시킬 수 있으므로, 촉매를 활성화시키기 위해 지속적으로 에너지를 공급하는 종래의 시스템 보다 에너지를 절약할 수 있다는 장점이 있다.
- [198] 상온에서 흡착된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)이 포화 상태에 이르게 되면 펄스 가열에 의해 탈착이 되고, 탈착된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)은 동시에 가열된(활성화된) 촉매에서 제거된다.
- [199] 또한, 펄스 형태의 열에너지를 공급하기 때문에 촉매의 수명을 연장시킬 수 있는 장점이 있고 상기 가열을 하지 않고 필요시에만 열에너지를 공급하기 때문에 에너지 소모가 작다는 장점이 있다.
- [200]
- [201] 질소산화물 저감을 위한 시스템
- [202] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 질소산화물 저감을 위한 펄스 제어 시스템의 개략도이고, 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 질소산화물 저감을 위한 펄스 제어 시스템과 종래 탈질 촉매 기술의 열 및 환원제 주입에 따른 시간별 질소산화물 전환성능을 나타낸 그래프이며, 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 복합촉매담체 및 열공급체가 질소산화물을 환원시키는 것을 나타낸 그림이다.
- [203] 도 4를 참조하면, 질소산화물 저감을 위한 펄스 제어 시스템(2)은 하우징(10), 복합촉매담체 및 열공급체(50), 환원제공급부(30), 및 펄스 신호 발생부(60)를 포함한다.
- [204] 하우징(10)은 배기가스가 유입 및 배출되도록 유입구와 배출구를 형성하고, 복합촉매담체 및 열공급체(50)는 상기 유입구와 상기 배출구 사이에 배치되며, 상기 유입구를 통과한 배기가스 내 질소산화물(NOx)을 흡장하는 흡장물질과 산화/환원촉매를 담지한다. 환원제공급부(30)는 흡장물질로부터 흡장된 질소산화물을 환원시키는 환원제를 저장하고, 펄스 신호 발생부(60)는 상기 복합촉매담체 및 열공급체(50)와 상기 환원제공급부(30)와 각각 연결되며, 펄스 신호를 발생하여 하우징(10) 내부로 공급되는 열 및 환원제의 농도가 시간에 따라 펄스 형태를 유지하도록 한다.
- [205] 하우징(10)의 유입구로 엔진의 연소에 의해 발생한 배기가스가 유입된다.
- [206] 상기 배기가스는 내연기관의 엔진 연소에 의해 발생한다. 상기 내연기관은 자동차, 선박, 산업기계, 발전소, 소각로, 또는 보일러일 수 있다.
- [207] 상기 배기가스는 질소산화물, 탄화수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 수소, 질소,

산소, 황 산화물, 입자상물질, 및 물을 포함할 수 있다.

- [208] 유입구로 유입된 배기가스 내의 질소산화물은 상기 하우징(10) 내부에서 흡장-환원 과정을 거쳐 질소(N_2), 이산화탄소(CO_2), 및 물(H_2O)로 환원된다. 이때 환원된 질소 및 이산화탄소는 하우징(10)의 배출구를 통해 배출된다.
- [209] 본 발명에 따라 제거되는 질소산화물의 예로는 일산화질소, 이산화질소, 3산화이질소, 4산화이질소, 일산화이질소, 및 그들의 혼합물을 들 수 있다. 바람직하게는 일산화질소, 이산화질소, 일산화이질소이다. 본 발명에 의해 처리될 수 있는 배출 가스의 질소 산화물 농도는 한정되지 않는다.
- [210]
- [211] 복합촉매담체 및 열공급체(50)는 상기 하우징(10)의 유입구와 배출구 사이에 위치하며, 상기 복합촉매담체 및 열공급체(50) 상에는 산화/환원촉매와 흡장물질이 담지된다.
- [212] 상기 산화촉매는 희박모드에서 일산화질소(NO)를 이산화질소(NO_2)로, 일산화탄소(CO) 및 탄화수소(HC)를 이산화탄소(CO_2) 또는 물(H_2O)로 산화시키는 역할을 한다. 상기 환원촉매는 질소산화물(NO_x)를 질소(N_2)로 환원시키는 역할을 한다.
- [213] 상기 산화/환원촉매는 귀금속, 전이금속, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [214] 귀금속으로는 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru), 금(Au), 은(Ag) 또는 이들의 조합에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있고, 전이금속으로는 코발트(Co), 철(Fe), 세륨(Ce), 구리(Cu), 니켈(Ni), 망간(Mn), 바나듐(V) 또는 이들의 조합에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다. 바람직하게는 귀금속 중에서 백금계 귀금속을 전이금속 중에서는 망간, 바나듐, 코발트 또는 구리를 사용할 수 있다.
- [215] 흡장물질은 산화촉매에 의해 산화된 질소산화물을 희박모드에서 흡장하는 역할을 한다. 질소산화물을 흡장할 수 있는 흡장물질로는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이금속, 희토류, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다. 또한, CHA , BEA , MFI 와 같은 제올라이트를 이온교환시켜 흡장물질로 사용할 수도 있다.
- [216] 구체적으로 알칼리 금속 중에서는 칼륨(K), 나트륨(Na), 세륨(Ce), 리튬(Li)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를, 알칼리 토금속 중에서는 바륨(Ba), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 마그네슘(Mg)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다. 또한, 전이금속으로는 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 은(Ag), 루테튬(Ru), 구리(Cu), 바나듐(V), 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 망간(Mn)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [217] 도 6을 참조하면, 복합촉매담체 및 열공급체(50)는 흡장물질 및 산화/환원촉매를 지지하는 역할을 한다. 본 발명의 복합촉매 담체 및 열공급체(50)는 그 종류를 한정하지 않으며 천연 또는 합성 제올라이트 뿐만

아니라 산성, 염기성 또는 중성 제올라이트, 세리아(CeO_2), 알루미나(Al_2O_3), 티타니아(TiO_2), 지르코니아(ZrO_2) 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 사용할 수 있다.

- [218] 본 발명에 있어서, 상기 산화/환원촉매는 통상의 이온교환법, 증착법(deposition), 침전법(precipitation), 흡착법(adsorption), 함침법(impregnation) 등에 의해 지지체에 담지되고, 분말로 제조된 산화/환원촉매와 흡착물질은 복합촉매담체 및 열공급체(50)에 코팅되어 담지될 수 있다. 바람직하게는 상기 흡착물질 및 상기 산화/환원촉매를 복합촉매담체 및 열공급체(50)의 표면에 담지하거나 복합촉매담체 및 열공급체(50)의 구성성분으로 포함시킬 수 있다.
- [219] 상기 복합촉매담체는 열공급체에 의해 자체적으로 발열되거나, 외부의 열에 의해 가열될 수 있다. 상기 복합촉매담체에 가해지는 열은 도 5와 같이, 상기 펄스 신호 발생부(60)의 신호에 의해 펄스 형태를 유지하며 가해진다.
- [220]
- [221] 본 발명의 일 실시예에 따른 흡착물질과 산화/환원촉매가 담지된 복합촉매담체 및 열공급체(50)는 다음과 같은 제조방법에 의해 제조될 수 있다.
- [222] 먼저 천연 또는 합성 제올라이트, 산성, 염기성 또는 중성 제올라이트, 세리아(CeO_2), 알루미나(Al_2O_3), 티타니아(TiO_2), 지르코니아(ZrO_2) 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 복합촉매 담체 및 열공급체(50)를 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 이들의 조합에서 선택되는 흡착물질의 전구체 용액에 함침시킨다. 상기 흡착물질의 전구체 용액에 함침된 복합촉매 담체 및 열공급체(50)를 소성하여 담체-흡착물질 복합체를 형성한 후, 상기 복합체를 귀금속, 전이금속 또는 이들의 조합에서 선택되는 산화촉매의 전구체 용액에 함침시킨다.
- [223] 상기 제조 단계에서 산화촉매의 고정 전 상기 담체-흡착물질 복합체를 별도 소성함으로써, 흡착물질과 산화촉매의 계면 간 활성화를 방지할 수 있으며, 상기 소성은 300 내지 500 °C에서 수행될 수 있다.
- [224] 상기 복합촉매 담체 및 열공급체(50)는 바인더 및/또는 분산제를 더 포함할 수 있다.
- [225] 상기 바인더는 예컨대, 알루미나졸, 물유리 등의 졸형태 금속산화물, 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리우레탄(PU), 폴리에테르우레탄, 폴리우레탄 공중합체, 셀룰로오스 아세테이트(Cellulose Acetate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(Cellulose Acetate Propionate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트(Cellulose Acetate Butylrate), 폴리메틸메스아크릴레이트(PMMA), 폴리메틸아크릴레이트(PMA), 폴리아크릴 공중합체, 폴리비닐아세테이트(PVAc), 폴리비닐아세테이트 공중합체, 폴리퍼플루오랄콜(PPFA), 폴리스타이렌(PS), 폴리스타이렌 공중합체, 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리프로필렌옥사이드(PPO), 폴리에틸렌옥사이드 공중합체, 폴리프로필렌옥사이드 공중합체, 폴리카보네이트(PC),

폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리카프로락톤(PCL), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐리덴플루오라이드 공중합체 및 폴리아마이드 등을 사용할 수 있다.

[226] 상기 분산제는 예컨대, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 피로인산, 시트르산, 폴리말릭산, 암모늄 폴리메타크릴레이트(Ammonium polymethacrylate), 벤조산, 카테콜, 피로갈롤 등을 사용할 수 있다.

[227] 상기 바인더는 코팅층이 기재에 잘 접착될 수 있도록 접착력을 향상시키는 기능을 하며, 상기 분산제는 이러한 바인더 입자가 전체적으로 잘 분산될 수 있도록 한다.

[228]

[229] 하우징(10) 내부로는 질소산화물 환원을 위한 환원제가 공급된다. 환원제는 흡장물질로부터 흡장된 질소산화물을 질소(N_2), 이산화탄소(CO_2), 및 물(H_2O)의 형태로 환원 및 탈착시킨다.

[230] 환원제는 환원제공급부(30)를 통해 하우징(10) 내부로 공급된다. 상기 환원제공급부(30)는 펄스 신호 발생부(60)와 연결되며, 이를 통해 하우징(10) 내부로 공급되는 환원제의 농도는 펄스 신호 발생부(60)의 신호에 의해 펄스 형태를 유지할 수 있다.

[231] 도 5를 참조하면, 본 발명은 펄스 신호 발생부(60)의 신호에 의해 하우징(10) 내부로 공급되는 열 및 환원제의 농도가 시간에 따라 펄스 형태를 유지할 수 있도록 하였다.

[232] 흡장물질에 의해 질소산화물이 흡장되면, 배기가스의 농도 변화 없이 펄스 신호 발생부(60)에 의해 공급된 환원제가 흡장한 질소산화물을 질소, 이산화탄소, 및 물로 환원시킨다. 환원 후 흡장물질이 질소산화물을 다시 흡장하는 동안에는 펄스 신호 발생부(60)의 펄스 신호에 의해 환원제 공급이 중단된다. 상기 과정을 반복하면서 하우징(10) 내부의 환원제 농도는 시간에 따라 펄스 형태를 유지한다. 이를 통해 질소산화물을 환원하기 위해 과잉의 연료 연소를 할 필요가 없어졌고, 계산된 양의 환원제만 사용하여 질소산화물을 저감시킬 수 있다.

[233] 따라서 공연비를 인위적으로 농후모드로 조절할 필요 없이 희박 모드에서의 질소산화물의 환원이 가능하며, 연료를 지속적으로 공급할 필요가 없어져 비용 절감의 효과를 기대할 수 있다. 또한 우레아 SCR과 달리 환원제 공급을 위해 저장탱크, 펌프와 같은 부수적 장치를 설치할 필요가 없고, 운전자가 주기적으로 환원제를 보충할 필요가 없으므로 운영이 간편하다는 장점이 있다.

[234] 환원제는 연료 자체를 활용하거나 연료를 개질하여 사용할 수 있다. 또는 배기가스와의 반응을 통해 고성능 환원제로 전환시킨 것을 사용할 수 있다. 환원제로 사용될 수 있는 상기 배기가스는 수소(H_2), 일산화탄소(CO), 탄화수소(HC), 부분산화탄화수소(OHC), 탄소-질소화합물, 수소-질소화합물, 자체적으로 발생하는 암모니아(NH_3), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서

선택되는 어느 하나를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 일산화탄소를 사용할 수 있다.

- [235] 상기 환원제 생산을 위한 에너지로는 배기열 또는 전력을 사용할 수 있다. 생산된 환원제는 환원제공급부(30) 내에 저장되며, 밸브를 직접 조작하여 하우징(10) 내로 공급하거나 전력 기반의 공급기술을 활용하여 스위칭을 통해 복합촉매담체 및 열공급체(50)로 공급할 수 있다.
- [236]
- [237] 펄스 신호 발생부(60)는 복합촉매담체 및 열공급체(50), 환원제공급부(30)와 각각 연결되어 하우징(10) 내부로 공급되는 열 및 환원제의 농도가 시간에 따라 펄스 형태를 유지할 수 있도록 한다.
- [238] 상기 펄스 신호 발생부(60)는 하우징(10) 내부로 공급되는 열 및 환원제의 농도를 펄스 형태로 유지시켜줄 수 있는 것이면 그 종류를 한정하지 않는다. 상기 펄스 신호 발생부(60)는 예컨대 가스공급 또는 열공급 방식에 의해 작동할 수 있다.
- [239] 종래 SCR 기술은 환원제인 우레아 용액을 주기적으로 보충해주어야 하므로 경제적 부담이 크고, 별도의 장치가 필요하므로 공간활용도가 낮다는 단점이 있었다. 또한, 종래 LNT 기술은 희박모드에서 질소산화물을 선택적으로 제거할 수 없었으며, 활성물질이 담지된 삼원촉매와 유사한 촉매를 사용하여야 하므로 배기가스를 공연비 이하로 조정해야 했다. 따라서 흡장된 질소산화물을 환원시키기 위해 공연비를 인위적으로 농후모드로 조절시켜 배기가스 전체의 조성을 변화시켜야 하며, 연료가 농후한 분위기를 만들어 질소산화물을 환원시키는 과정에서 과량의 연료를 환원제로 사용하여 연비가 나빠지는 문제점이 있었다.
- [240] 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명에서는 LNT 기술과 달리 희박모드에서도 질소산화물을 저감시키기 위한 펄스 제어 시스템 기반 선택적 탈질 촉매를 사용하고, SCR 기술과 달리 암모니아가 아닌 배기가스 내의 환원제 또는 연료 개질 환원제를 이용하여 질소산화물을 환원시킨다.
- [241] 따라서, 환원제를 지속적으로 공급해야 했던 종래 SCR 기술의 단점을 극복할 수 있어 환원제 투입에 들어가는 비용을 대폭 절감할 수 있다. 또한 배기가스 내에 있는 수소, 일산화탄소, 탄화수소를 환원제로 사용하므로 환원제 보충을 위한 별도의 장치를 투입할 필요가 없어 노후자동차, 선박, 및 그 외 모든 내연기관 동력계에도 설치가 가능하다는 장점이 있다.
- [242] 질소산화물은 환원제에 의해 질소, 이산화탄소, 물의 형태로 환원 및 탈착되며, 상기 질소 및 이산화탄소는 하우징(10)의 배출구를 통해서 배출된다.
- [243]
- [244] 펄스 제어 시스템을 사용한 질소산화물 저감방법
- [245] 도 7은 본 발명에 따른 펄스 제어 시스템을 사용한 질소 산화물 저감방법을 나타낸 공정순서도이다.

- [246] 도 7을 참조하면, 펄스 제어 시스템을 사용한 질소 산화물 저감방법은 (a) 배기가스가 하우징의 유입구를 통해 유입되는 단계; (b) 상기 배기가스 내 질소산화물이 흡장물질에 의해 흡장되며, 펄스 신호 발생부의 신호에 의해 상기 하우징 내부로 공급되는 열이 시간에 따라 펄스 형태를 유지하면서 공급되는 단계; (c) 환원제에 의해 상기 질소산화물이 환원 및 탈착되는 단계; 및 (d) 상기 하우징의 배출구를 통해 환원된 질소(N_2) 및 이산화탄소(CO_2)가 배출되는 단계;를 포함한다.
- [247]
- [248] 먼저, 하우징의 유입구를 통해 배기가스가 유입된다(S10).
- [249] 상기 배기가스는 내연기관의 엔진 연소에 의해 발생한다. 상기 내연기관은 자동차, 선박, 산업기계, 발전소, 소각로, 또는 보일러일 수 있다.
- [250] 상기 배기가스는 질소산화물, 탄화수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 수소, 질소, 산소, 황 산화물, 입자상물질, 및 물을 포함할 수 있다.
- [251] 유입구로 유입된 배기가스 내의 질소산화물은 상기 하우징 내부에서 흡장-환원 과정을 거쳐 질소(N_2), 이산화탄소(CO_2), 및 물(H_2O)로 환원된다. 환원된 질소 및 이산화탄소는 하우징의 배출구를 통해 배출된다.
- [252] 본 발명에 따라 제거되는 질소산화물의 예로는 일산화질소, 이산화질소, 3산화이질소, 4산화이질소, 일산화이질소, 및 그들의 혼합물을 들 수 있다. 바람직하게는 일산화질소, 이산화질소, 일산화이질소이다. 본 발명에 의해 처리될 수 있는 배출 가스의 질소 산화물 농도는 한정되지 않는다.
- [253] 상기 배기가스는 하우징 내부에서 대기압(1atm) 이상과 $1,000\text{ h}^{-1}$ 내지 $300,000\text{ h}^{-1}$ 의 시간당 공간 속도를 유지할 수 있다. 바람직한 시간당 공간 속도는 $3,000\text{ h}^{-1}$ 내지 $100,000\text{ h}^{-1}$ 이며, 공간속도가 $1,000\text{ h}^{-1}$ 미만이면 과잉의 흡장물질 및 환원제의 사용으로 인한 경제적 손실이 우려되고, $300,000\text{ h}^{-1}$ 을 초과하면 유체 흐름에 의한 압력 손실이 커지고 기계적으로 장치에 무리를 가져올 수 있다.
- [254]
- [255] 다음으로 배기가스 내 질소산화물이 흡장물질에 의해 흡장되며, 펄스 신호 발생부의 신호에 의해 하우징 내부로 공급되는 열이 시간에 따라 펄스 형태를 유지하면서 공급된다(S20).
- [256] 흡장물질은 질소산화물을 희박모드에서 흡장하는 역할을 한다. 상기 흡장은 150 내지 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 이루어질 수 있다.
- [257] 질소산화물을 흡장할 수 있는 흡장물질로는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이금속, 희토류, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다. 또한, CHA, BEA, MFI와 같은 제올라이트를 이온교환시켜 흡장물질로 사용할 수도 있다.
- [258] 구체적으로 알칼리 금속 중에서는 칼륨(K), 나트륨(Na), 세륨(Ce), 리튬(Li)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를, 알칼리 토금속 중에서는 바륨(Ba), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 마그네슘(Mg)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느

- 하나를 사용할 수 있다. 또한, 전이금속으로는 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 은(Ag), 루테튬(Ru), 구리(Cu), 바나듐(V), 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 망간(Mn)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [259] 상기 흡장물질에 의한 흡장 전에는 산화촉매에 의해 일산화질소(NO)가 이산화질소(NO₂)로 산화될 수 있으며, 일산화탄소(CO) 및 탄화수소(HC)가 이산화탄소(CO₂) 또는 물(H₂O)로 산화될 수 있다. 또한, 환원촉매에 의해 질소산화물(NO_x)이 질소(N₂)로 환원될 수 있다.
- [260] 구체적으로 산화/환원촉매는 귀금속, 전이금속, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [261] 귀금속으로는 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru), 금(Au), 은(Ag) 또는 이들의 조합에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있고, 전이금속으로는 코발트(Co), 철(Fe), 세륨(Ce), 구리(Cu), 니켈(Ni), 망간(Mn), 바나듐(V) 또는 이들의 조합에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다. 바람직하게는 귀금속 중에서 백금계 귀금속을 전이금속 중에서는 망간, 바나듐, 코발트 또는 구리를 사용할 수 있다.
- [262] 상기 흡장물질 및 산화/환원촉매는 복합촉매담체에 담지된다. 상기 복합촉매담체는 그 종류를 한정하지 않으며 천연 또는 합성 제올라이트 뿐만 아니라 산성, 염기성 또는 중성 제올라이트, 세리아(CeO₂), 알루미늄(Al₂O₃), 티타니아(TiO₂), 지르코니아(ZrO₂) 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [263] 상기 복합촉매담체는 열공급체에 의해 자체적으로 발열되거나, 외부의 열에 의해 가열될 수 있다. 상기 복합촉매담체에 가해지는 열은 펄스 신호 발생부의 신호에 의해 펄스 형태를 유지하며 가해질 수 있다.
- [264] 상기 펄스 신호 발생부는 하우징 내부로 공급되는 환원제의 농도 및 열을 펄스 형태로 유지시켜줄 수 있는 것이면 그 종류를 한정하지 않는다. 또한, 상기 펄스 신호 발생부는 예컨대 가스공급 또는 열공급에 의해 작동할 수 있다.
- [265]
- [266] 상기 열이 공급되는 동안 환원제에 의해 상기 질소산화물이 환원 및 탈착된다(S30).
- [267] 환원제는 연료 자체를 활용하거나 연료의 개질 또는 배기가스와의 반응을 통해 고성능 환원제로 전환시킨 것을 사용할 수 있다. 상기 환원제는 배기가스 내에 포함된 수소(H₂), 일산화탄소(CO), 탄화수소(HC), 부분산화탄화수소(OHC), 탄소-질소화합물, 수소-질소화합물, 자체적으로 발생하는 암모니아(NH₃), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 할 수 있으며, 바람직하게는 일산화탄소를 사용할 수 있다.
- [268] 상기 환원은 100 내지 750 °C에서 이루어질 수 있다.
- [269] 상기 환원제는 환원제공급부를 통해 하우징 내부로 공급된다. 상기 환원제공급부는 펄스 신호 발생부와 연결되며, 이를 통해 하우징 내부로

공급되는 환원제의 농도는 펄스 신호 발생부의 신호에 의해 펄스 형태를 유지할 수 있다.

[270] 구체적으로 질소산화물이 흡장물질에 의해 흡장된 후, 배기가스의 농도 변화 없이 펄스 신호 발생부에 의해 공급된 환원제가 흡장한 질소산화물을 질소, 이산화탄소, 및 물로 환원시킨다. 환원 후 흡장물질이 질소산화물을 다시 흡장하는 동안 펄스 신호 발생부의 펄스 신호에 의해 환원제 공급이 중단된다. 상기 과정을 반복하면서 내부의 환원제 농도는 시간에 따라 펄스 형태를 유지한다.

[271] 종래 SCR 기술은 환원제인 우레아 용액을 주기적으로 보충해주어야 하므로 경제적 부담이 크고, 별도의 장치가 필요해 공간활용도가 낮다는 단점이 있었다. 본 발명은 흡장물질에 의해 질소산화물이 흡장된 후 펄스 신호 발생부의 신호에 의해 환원제가 공급되어 흡장한 질소산화물을 질소, 이산화탄소, 및 물로 환원시킨다. 환원 후 흡장물질이 질소산화물을 다시 흡장하는 동안에는 환원제의 공급이 중단된다.

[272] 또한, 종래 LNT 기술은 연료의 희박모드에서 질소산화물을 선택적으로 제거할 수 없었으며, 활성물질이 담지된 삼원촉매와 유사한 촉매를 사용하여야 하므로 배기가스를 공연비 이하로 조정해야 했다. 따라서 흡장된 질소산화물을 환원시키기 위해 공연비를 인위적으로 농후모드로 조절시켜 배기가스 전체의 조성을 변화시켜야 하며, 연료가 농후한 분위기를 만들어 질소산화물을 환원시키는 과정에서 과량의 연료를 환원제로 사용하여 연비가 나빠지는 문제점이 있었다.

[273] 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 LNT 기술과 달리 연료의 희박모드에서도 질소산화물을 저감시킬 수 있는 선택적 탈질 촉매를 사용하고, SCR 기술과 달리 암모니아를 사용하지 않고 배기가스 내의 환원제 또는 연료 개질 환원제를 사용하여 질소산화물을 환원시킬 수 있다.

[274] 따라서 공연비를 인위적으로 농후모드로 조절할 필요 없이 희박모드에서의 질소산화물 환원이 가능하며, 연료를 지속적으로 공급할 필요가 없어져 비용 절감의 효과를 기대할 수 있다. 또한, 우레아 SCR과 달리 환원제 공급을 위해 저장탱크, 펌프와 같은 부수적 장치를 설치할 필요가 없어 노후자동차, 선박, 그 외 모든 내연기관 동력계에 적용이 가능하며, 운전자가 주기적으로 환원제를 보충할 필요가 없으므로 운영이 간편하다는 장점이 있다.

[275] 상기 환원제 생산을 위한 에너지로는 배기열을 사용하거나 펄스 제어 시스템 내로 공급된 전력을 이용할 수 있다. 생산된 환원제는 환원제공급부 내에 저장되며, 밸브를 직접 조작하거나, 전력 기반 공급기술을 활용하여 스위칭을 통해 복합촉매담체 및 열공급체로 공급될 수 있다.

[276]

[277] 마지막으로, 질소산화물은 환원제에 의해 질소(N₂), 이산화탄소(CO₂), 및 물(H₂O)의 형태로 환원 및 탈착되며, 하우징의 배출구를 통해 질소 및

이산화탄소가 배출된다(S50).

[278] [표1]

탈착면적(a.u)	흡착면적(a.u)	탈착면적/흡착면적	NO _x 저감율(%)
4017	8762	0.458	54 %

[279] 표 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 펄스 제어 시스템의 복합촉매담체를 통해 저감된 질소산화물의 저감율을 나타낸 표이다. 표 1을 참조하면, 본 발명의 펄스 제어 시스템 복합촉매담체를 통해 저감된 질소산화물 저감율은 약 54 %이며, 적절한 흡장물질과 촉매의 사용 및 병렬시스템 등을 통하여 90 % 이상의 질소산화물 저감을 기대해볼 수 있다.

[280]

[281] 펄스 제어 시스템이 포함된 내연기관

[282] 본 발명의 일 실시예에 따른 내연기관은 질소산화물 저감을 위한 펄스 제어 시스템을 포함한다.

[283] 상기 내연기관은 연료를 저장하는 연료탱크, 상기 연료를 연소시켜 운동에너지를 발생시키는 엔진, 엔진의 연소실, 및 배기관을 더 포함할 수 있다.

[284] 배기가스는 내연기관의 엔진 연소에 의해 발생한다. 상기 내연기관은 자동차, 선박, 산업기계, 발전소, 소각로, 또는 보일러일 수 있다.

[285] 엔진은 연료와 공기가 혼합된 혼합기체를 연소시켜 화학적 에너지를 기계적 에너지로 변환한다.

[286] 연소실은 공기의 유입을 위한 흡기포트, 배기가스의 배출을 위한 배기포트를 포함하며, 연소실의 상측 중앙부분에는 연료의 분사를 위한 인젝터가 형성될 수 있다.

[287] 엔진과 연소실의 흡기포트는 연결되어 연소실 내부로 공기를 유입하며, 엔진과 연소실의 배기포트가 연결되어 연소 과정에서 발생한 배기가스가 배기포트에 모인 후 차량의 외부로 배출되게 된다.

[288] 배기관은 상기 배기포트에 연결되어 엔진에서 발생하는 배기가스를 배출시킬 수 있게 한다.

[289] 이때 배기관 내부에는 상기 펄스 제어 시스템이 형성되어 배기가스 내에 포함된 질소산화물을 제거할 수 있다.

[290] 상기 펄스 제어 시스템의 하우징은 배기가스가 유입되는 유입구 및 환원된 질소 및 이산화탄소가 배출되는 배출구가 형성되어 있다.

[291] 펄스 제어 시스템은 산화촉매와 흡장물질이 담지된 담체를 포함한다. 흡장물질은 상기 유입구를 통과한 배기가스 내의 질소산화물(NO_x)을 흡장하며 산화촉매는 일산화질소를 이산화질소로 산화시킬 수 있다.

[292] 상기 하우징 내부로는 질소산화물 환원을 위한 연료가 공급되는데, 공급되는 연료의 농도는 펄스 신호 발생부의 신호에 의해 시간에 따라 펄스 형태를 유지한다.

- [293] 상기 펄스 신호 발생부는 하우징 내부로 공급되는 연료의 농도를 펄스 형태로 유지시켜줄 수 있는 것이면 그 종류를 한정하지 않는다.
- [294] 본 발명은 하우징 내부로 공급되는 연료의 농도가 시간에 따라 펄스 형태를 유지할 수 있도록 하여, 공연비를 인위적으로 농후모드로 조절할 필요 없이 희박모드에서의 질소산화물 환원이 가능하고 연료를 지속적으로 공급할 필요가 없어져 비용 절감의 효과를 기대할 수 있다.
- [295] 환원제의 농도 역시 펄스 신호 발생부의 신호에 의해 시간에 따라 펄스 형태를 유지할 수 있다.
- [296] 상기 펄스 신호 발생부에 의해 환원제의 농도가 펄스 형태로 조절되는 경우 환원제를 지속적으로 공급할 필요가 없어 비용절감의 효과가 있으며, 환원제 보충을 통한 별도의 장치를 투입할 필요가 없어 소형자동차에도 설치가 가능하다.
- [297] 질소산화물은 환원제에 의해 질소, 이산화탄소, 물의 형태로 환원 및 탈착되며, 상기 질소 및 이산화탄소는 하우징의 배출구를 통해서 배출된다.
- [298]
- [299] 지금까지 본 발명의 일 실시예에 따른 VOC 및 질소산화물 저감 시스템, 및 저감방법에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 실시 변형이 가능함은 자명하다.
- [300] 그러므로 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.
- [301] 즉, 전술된 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로 이해되어야 하며, 본 발명의 범위는 상세한 설명보다는 후술될 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 그 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

청구범위

- [청구항 1] 가스가 유입 및 배출되도록 유입구와 배출구가 형성된 하우징;
상기 하우징 내부에 배치되어, 상기 가스에 포함된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 흡/탈착시키는 흡/탈착모듈;
상기 흡/탈착모듈의 일측에 배치되어, 상기 흡/탈착모듈에 흡착된 휘발성유기화합물의 농도를 감지하는 VOC 전단 감지부;
상기 흡/탈착모듈의 타측에 배치되어, 상기 흡/탈착모듈에서 탈착된 휘발성유기화합물을 산화시키는 촉매;
상기 촉매의 일측에 배치되어, 상기 촉매에 열에너지를 공급하는 발열담체; 및
상기 발열담체의 후방에 배치되어, 상기 촉매에 의해 변환된 휘발성유기화합물의 농도를 감지하는 VOC 후단 감지부;를 포함하는 것을 특징으로 하는,
VOC 저감 시스템.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 발열담체는,
펄스 형태의 열에너지를 공급하는 가열수단을 더 포함하고,
상기 가열수단은,
상기 VOC 전단 감지부와 연계되어,
상기 VOC 전단 감지부에서 감지된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)의 농도가 기설정값 이상 감지되면 상기 가열수단이 상기 발열담체에 펄스 형태의 열에너지를 인가하는 것을 특징으로 하는,
VOC 저감 시스템.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 흡/탈착모듈은 흡착제로 제올라이트를 포함하는 것을 특징으로 하는,
VOC 저감 시스템.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 촉매는,
Pt, Pd, Rh, Cu, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, V, Zn, 및 이들의 산화물로 이루어지는 그룹 중 선택되는 1종 이상의 것을 담지체에 도입한 것이고,
상기 담지체는 프레스로 압축된 괴상의 형태인 것을 특징으로 하는,
VOC 저감 시스템.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서,
상기 촉매는,
Pt, Pd, Rh, Cu, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, V, Zn, 및 이들의 산화물로 이루어진

그룹 중 선택되는 1종 이상의 것을 담지체에 도입하고, 이를 허니컴 담체(substrate)에 코팅한 모노리스 촉매인 것을 특징으로 하는, VOC 저감 시스템.

- [청구항 6] 제 4항 또는 제 5항 중 어느 한 항 있어서, 상기 담지체는, Al_2O_3 , SiO_2 , 및 TiO_2 로 이루어진 그룹 중 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, VOC 저감 시스템.

- [청구항 7] 가스가 유입 및 배출되도록 유입구와 배출구가 형성된 하우징; 상기 하우징 내부에 배치되어, 상기 가스에 포함된 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 흡착하여 농축할 수 있는 흡착제층과, 상기 흡착제층에 흡착된 휘발성유기화합물을 탈착시킬 수 있도록 가열하는 가열수단을 가지는 발열담체와, 상기 흡착제에서 휘발성유기화합물이 탈착되면 상기 휘발성유기화합물을 제거하는 촉매층을 포함하는 복합모듈을 포함하고, 상기 복합모듈은, 상기 흡착제층에 흡착된 휘발성유기화합물의 농도가 기설정값 이상이면 휘발성유기화합물을 탈착시키고 촉매층을 활성화시켜 휘발성유기화합물을 제거하는 것을 특징으로 하는, VOC 저감 시스템.

- [청구항 8] 제 7항에 있어서, 상기 가열수단을 가지는 발열담체는, 펄스 형태의 열에너지를 촉매층에 인가하는 것을 특징으로 하는, VOC 저감 시스템.

- [청구항 9] 흡/탈착모듈이 가스 내 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOC)을 흡착하고, 상기 휘발성유기화합물이 흡착된 흡/탈착모듈의 휘발성유기화합물 농도값이 기설정값 이상이면, 발열담체에 펄스 형태의 열에너지가 인가되어 촉매를 활성화시키고 상기 휘발성유기화합물이 흡착된 흡/탈착모듈에서 휘발성유기화합물을 탈착시킨 후 상기 활성화된 촉매에 의해 제거되는 것을 특징으로 하는 VOC 저감방법.

- [청구항 10] 제 9항에 있어서, 상기 발열담체에는 펄스 형태의 열에너지가 인가되는 것을 특징으로 하는, VOC 저감 방법.

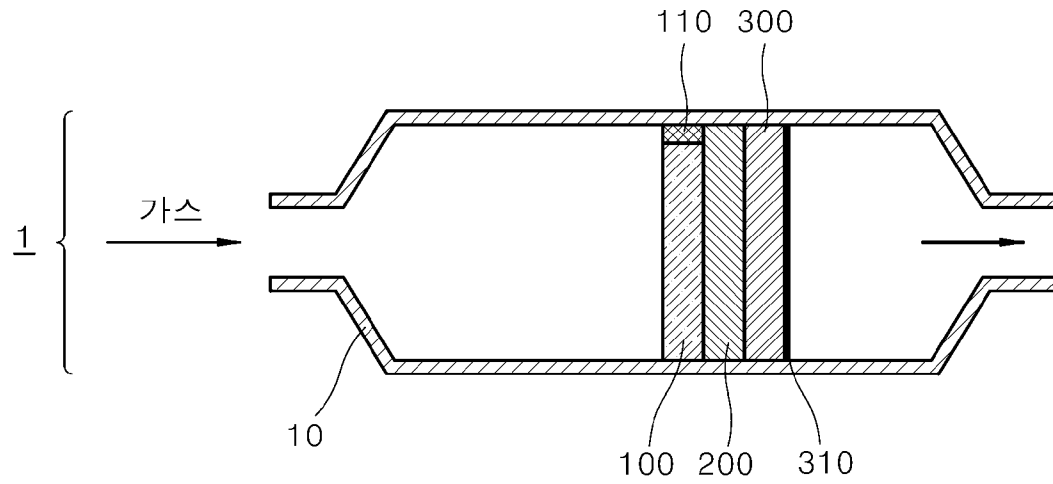
- [청구항 11] 제 9항에 있어서, 상기 흡/탈착모듈은, 흡착된 휘발성유기화합물의 농도가 기설정값 이상이면 휘발성유기화합물을 탈착시키는 것을 특징으로 하는, VOC 저감 방법.

- [청구항 12] 배기가스가 유입 및 배출되도록 유입구와 배출구가 형성되는 하우징; 상기 유입구와 상기 배출구 사이에 배치되며, 상기 유입구를 통과한 배기가스 내의 질소산화물(NO_x)을 흡장하는 흡장물질과 산화/환원촉매가 담지된 복합촉매담체 및 열공급체; 상기 흡장물질로부터 흡장된 질소산화물을 환원시키는 환원제가 저장되는 환원제공급부; 및 상기 복합촉매담체 및 열공급체, 상기 환원제공급부와 각각 연결되며, 펄스 신호를 발생하여 상기 하우징 내부로 공급되는 열 및 환원제의 농도가 시간에 따라 펄스 형태를 유지하도록 하는 펄스 신호 발생부; 를 포함하는 질소산화물 저감을 위한 펄스 제어 시스템.
- [청구항 13] 제12항에 있어서, 상기 흡장물질은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이금속, 희토류, 제올라이트, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 질소산화물 저감을 위한 펄스 제어 시스템.
- [청구항 14] 제12항에 있어서, 상기 산화/환원촉매는 귀금속, 전이금속, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 질소산화물 저감을 위한 펄스 제어 시스템.
- [청구항 15] 제12항에 있어서, 상기 흡장물질 및 상기 산화/환원촉매는 상기 담체의 표면에 담지되거나 상기 담체의 구성 성분으로 포함되는 것을 특징으로 하는 질소산화물 저감을 위한 펄스 제어 시스템.
- [청구항 16] 제12항에 있어서, 상기 환원제는 수소(H_2), 일산화탄소(CO), 탄화수소(HC), 부분산화탄화수소(OHC), 탄소-질소화합물, 수소-질소화합물, 암모니아(NH_3), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 질소산화물 저감을 위한 펄스 제어 시스템.
- [청구항 17] (a) 배기가스가 하우징의 유입구를 통해 유입되는 단계; (b) 상기 배기가스 내 질소산화물이 흡장물질에 의해 흡장되며, 펄스 신호 발생부의 신호에 의해 상기 하우징 내부로 공급되는 열이 시간에 따라 펄스 형태를 유지하면서 공급되는 단계; (c) 환원제에 의해 상기 질소산화물이 환원 및 탈착되는 단계; 및 (d) 상기 하우징의 배출구를 통해 환원된 질소(N_2) 및 이산화탄소(CO_2)가 배출되는 단계; 를 포함하는 펄스 제어 시스템을 사용한 질소 산화물 저감방법.
- [청구항 18] 제17항에 있어서, 상기 (b) 단계에서 상기 흡장 전에 산화촉매에 의해 일산화질소(NO)가 이산화질소(NO_2)로

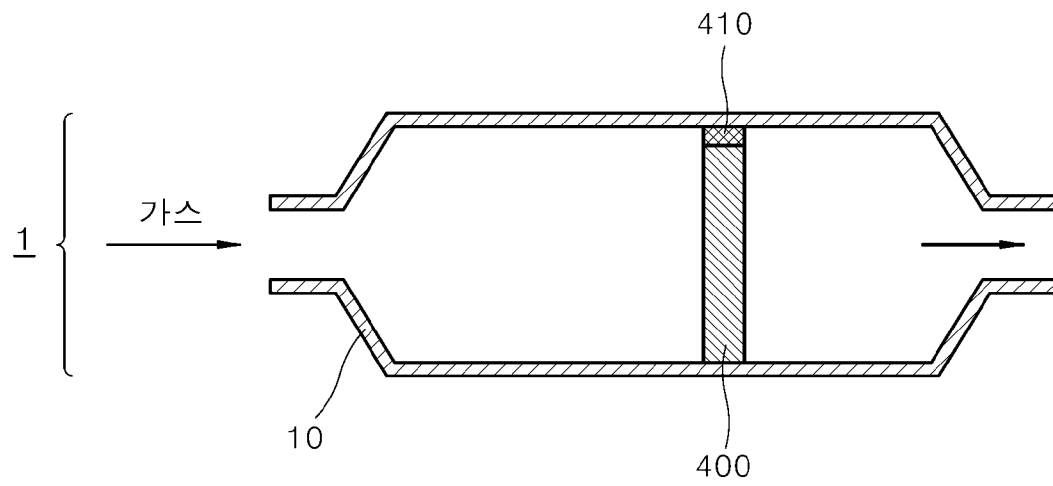
산화되는 것을 특징으로 하는 펄스 제어 시스템을 사용한 질소 산화물 저감방법.

- [청구항 19] 제17항에 있어서,
상기 (b) 단계의
상기 흡장물질은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이금속, 희토류,
제올라이트, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인
것을 특징으로 하는 펄스 제어 시스템을 사용한 질소 산화물 저감방법.
- [청구항 20] 제17항에 있어서,
상기 (c) 단계의
상기 환원제는 수소(H_2), 일산화탄소(CO), 탄화수소(HC),
부분산화탄화수소(OHC), 탄소-질소화합물, 수소-질소화합물,
암모니아(NH_3), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느
하나인 것을 특징으로 하는 펄스 제어 시스템을 사용한 질소 산화물
저감방법.
- [청구항 21] 제17항에 있어서,
상기 (c) 단계의
상기 환원제의 농도는 상기 펄스 신호 발생부의 신호에 의해 시간에 따라
펄스 형태를 유지하는 것을 특징으로 하는 펄스 제어 시스템을 사용한
질소 산화물 저감방법.
- [청구항 22] 제12항 내지 제16항 중 어느 하나의 펄스 제어 시스템이 포함된 내연기관.

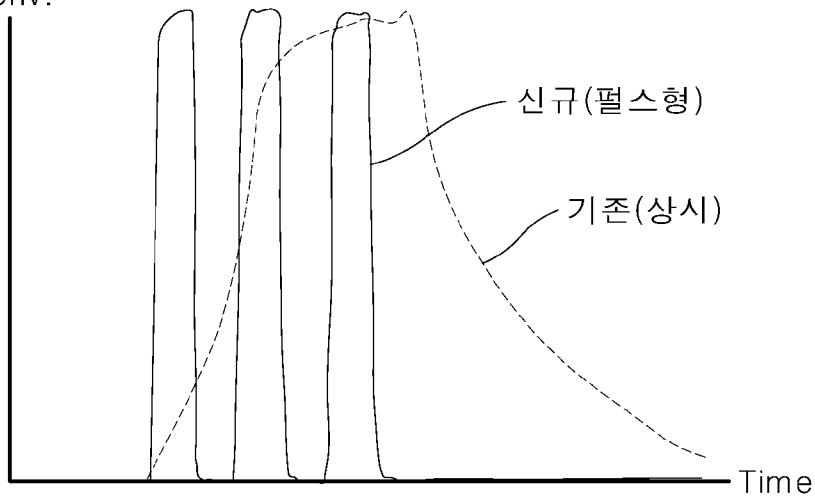
[도1]



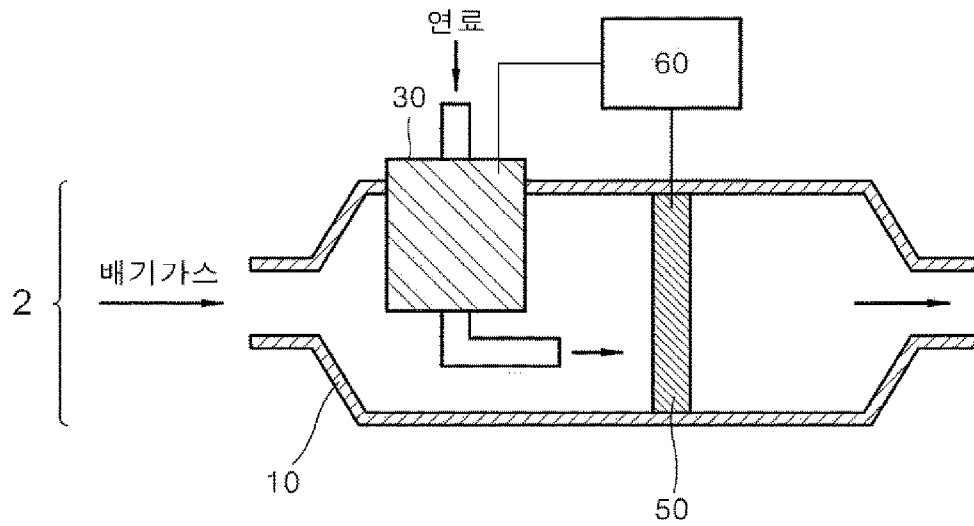
[도2]



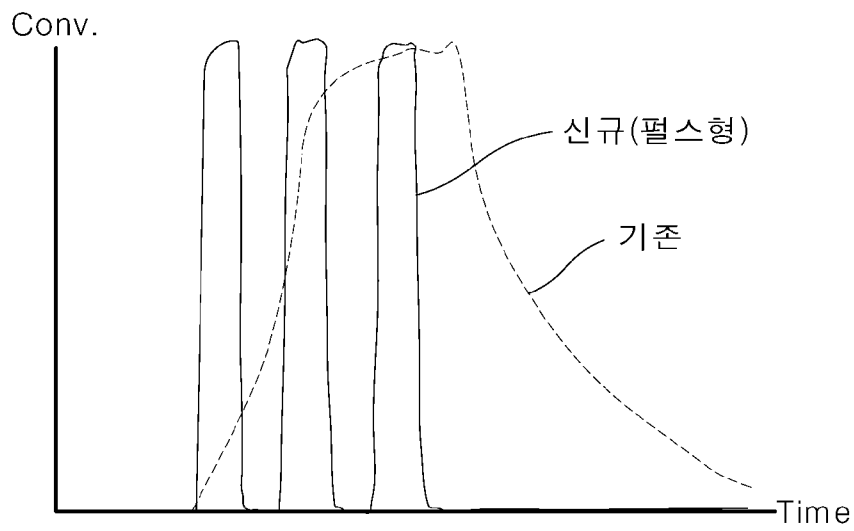
[도3]
Conv.



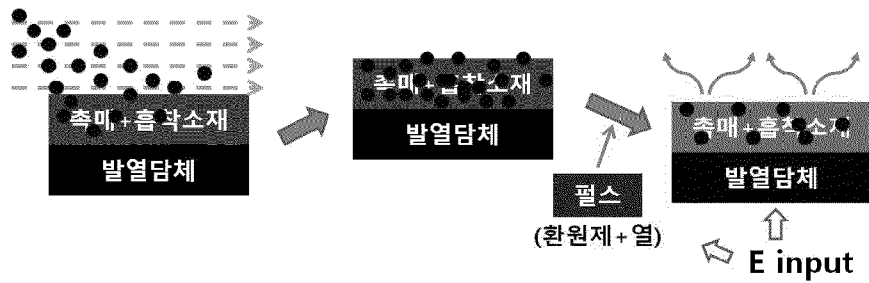
[도4]



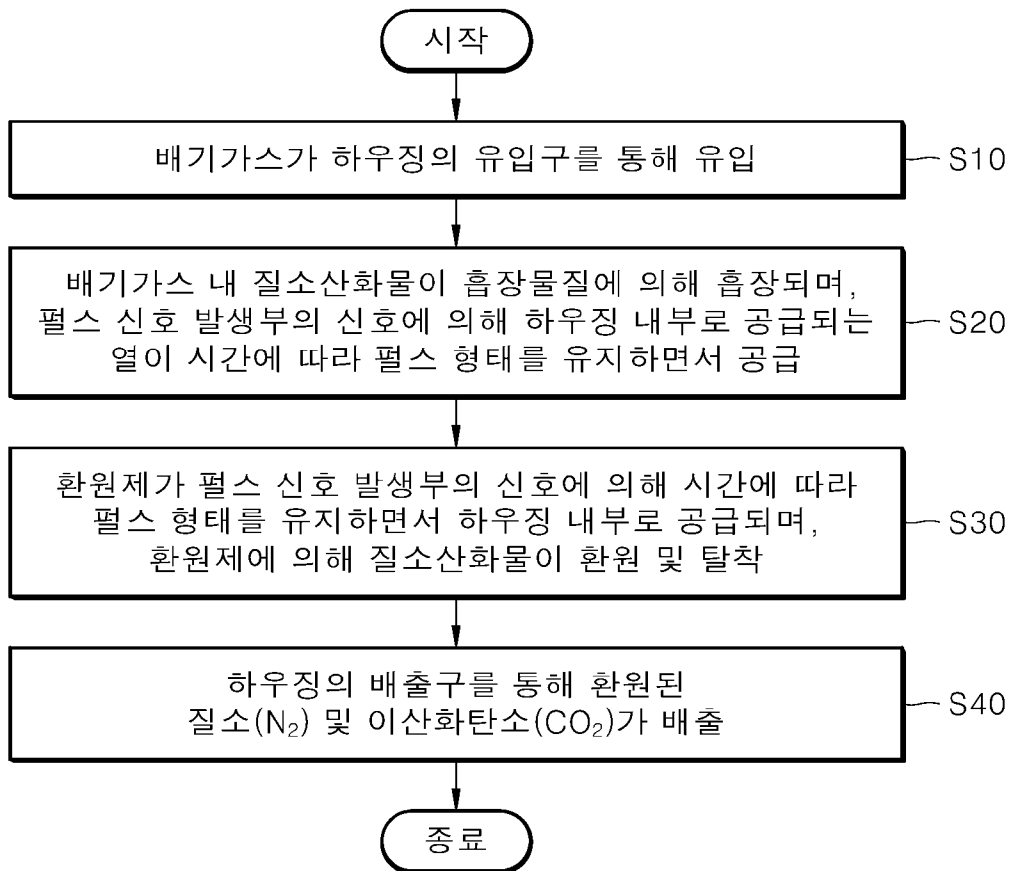
[도5]



[도6]



[도7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/002441

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F01N 3/20(2006.01)i, F01N 3/08(2006.01)i, F01N 9/00(2006.01)i, B01J 23/42(2006.01)i, B01D 53/88(2006.01)i, B01D 53/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

F01N 3/20; B01D 53/02; B01D 53/32; F01N 13/08; F01N 3/023; F01N 3/035; F01N 3/08; G01N 1/00; G01N 27/12; F01N 9/00; B01J 23/42; B01D 53/88; B01D 53/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: volatile organic compounds, adsorption, detecting, catalyst, heating

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-028952 A (DAIKIN IND., LTD.) 29 January 2004 See paragraphs [0002], [0013], [0053]-[0065], [0140] and figures 1-5.	1-6
Y		7-11
A		12-22
Y	KR 10-1414039 B1 (ECOPRO CO., LTD.) 02 July 2014 See paragraphs [0009], [0042] and figure 1.	7-11
A	KR 10-1836260 B1 (HYUNDAI MOTOR COMPANY) 08 March 2018 See paragraphs [0025]-[0036] and figure 2.	1-22
A	JP 2009-197640 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 03 September 2009 See paragraphs [0022]-[0027], [0044] and figure 1.	1-22
A	US 2012-0137660 A1 (YAN et al.) 07 June 2012 See claim 5 and figures 5a-5g.	1-22



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

08 JUNE 2020 (08.06.2020)

Date of mailing of the international search report

08 JUNE 2020 (08.06.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/002441

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of group 1: claims 1-11 pertain to a volatile organic compound (VOC) reduction technology for detaching and removing VOCs adsorbed into an adsorbent by supplying pulse type thermal energy,

The invention of group 2: claims 12-22 pertain to a pulse control system for reducing nitrogen oxide, capable of reducing nitrogen oxide in a lean mode, and a nitrogen oxide reduction method,

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/002441

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2004-028952 A	29/01/2004	None	
KR 10-1414039 B1	02/07/2014	CN 105916570 A CN 105916570 B US 2016-0339388 A1 WO 2015-111821 A1	31/08/2016 27/08/2019 24/11/2016 30/07/2015
KR 10-1836260 B1	08/03/2018	None	
JP 2009-197640 A	03/09/2009	None	
US 2012-0137660 A1	07/06/2012	US 2010-0319323 A1 US 2016-0160773 A1 US 9291079 B2 US 9951673 B2	23/12/2010 09/06/2016 22/03/2016 24/04/2018

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

F01N 3/20(2006.01)i, F01N 3/08(2006.01)i, F01N 9/00(2006.01)i, B01J 23/42(2006.01)i, B01D 53/88(2006.01)i, B01D 53/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

F01N 3/20; B01D 53/02; B01D 53/32; F01N 13/08; F01N 3/023; F01N 3/035; F01N 3/08; G01N 1/00; G01N 27/12; F01N 9/00; B01J 23/42; B01D 53/88; B01D 53/04

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 휘발성유기화합물(volatile organic compound), 흡착(adsorption), 감지(detecting), 촉매(catalyst), 가열(heating)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2004-028952 A (DAIKIN IND., LTD.) 2004.01.29 단락 [0002], [0013], [0053]-[0065], [0140] 및 도면 1-5	1-6
Y		7-11
A		12-22
Y	KR 10-1414039 B1 (주식회사 에코프로) 2014.07.02 단락 [0009], [0042] 및 도면 1	7-11
A	KR 10-1836260 B1 (현대자동차 주식회사) 2018.03.08 단락 [0025]-[0036] 및 도면 2	1-22
A	JP 2009-197640 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 2009.09.03 단락 [0022]-[0027], [0044] 및 도면 1	1-22
A	US 2012-0137660 A1 (YAN 등) 2012.06.07 청구항 5 및 도면 5a-5g	1-22

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 06월 08일 (08.06.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 06월 08일 (08.06.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

황찬윤

전화번호 +82-42-481-3347



제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,
2. ☐ 청구항:
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
3. ☐ 청구항:
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

제1군 발명: 청구항 1-11은 펄스 형태의 열에너지를 공급하여 흡착제에 흡착된 휘발성유기화합물을 탈착하고 제거하는 VOC 저감 기술에 관한 것이고,

제2군 발명: 청구항 12-22는 회박모드에서 질소산화물의 환원이 가능한 질소산화물 저감을 위한 펄스 제어 시스템 및 질소산화물 저감방법에 관한 것입니다.

1. ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.
2. ☒ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.
3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.
4. ☐ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에
관한 기재

- ☐ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
- ☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
- ☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2004-028952 A	2004/01/29	없음	
KR 10-1414039 B1	2014/07/02	CN 105916570 A CN 105916570 B US 2016-0339388 A1 WO 2015-111821 A1	2016/08/31 2019/08/27 2016/11/24 2015/07/30
KR 10-1836260 B1	2018/03/08	없음	
JP 2009-197640 A	2009/09/03	없음	
US 2012-0137660 A1	2012/06/07	US 2010-0319323 A1 US 2016-0160773 A1 US 9291079 B2 US 9951673 B2	2010/12/23 2016/06/09 2016/03/22 2018/04/24