

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01D 53/86

B01D 53/94 F01N 3/28

B01J 35/04



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00817256.0

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1187113C

[22] 申请日 2000.10.13 [21] 申请号 00817256.0

[30] 优先权

[32] 1999.10.15 [33] US [31] 60/159,800

[32] 2000. 7.31 [33] US [31] 60/222,261

[86] 国际申请 PCT/US2000/028473 2000.10.13

[87] 国际公布 WO2001/028665 英 2001.4.26

[85] 进入国家阶段日期 2002.6.17

[71] 专利权人 ABB 拉默斯环球有限公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 J·A·卡尔博里 Y·-F·常

L·L·莫雷尔 R·E·特鲁巴克

R·A·奥弗贝克

V·R·施密德特 C·Y·耶

L·舒 L·舒

审查员 赵 明

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 25 页 附图 16 页

[54] 发明名称 在负载于筛状结构的催化剂参与下氮的氧化物的转化

[57] 摘要

一种用来转化至少一种氮的氧化物如 NO、NO₂ 或 N₂O 的方法和装置, 它包括在以金属筛状结构为载体的催化剂参与下, 转化该至少一种氮的氧化物。该筛状结构优选是由金属或陶瓷形成的纤维结构, 包括编织金属丝、烧结金属等, 并具有大于约 85% 的孔隙率。筛上形成有凹沟, 优选皱褶, 并包括涡流发生器, 所述发生器产生跨过筛的压差的湍流, 以促进流体流过筛孔的流动, 而若无此压差时通常是不产生流动的。在此公开的结构式填料体和整体结构的优选实施方案, 每个方案都带有转化氮的氧化物的催化剂, 所述催化剂优选处于筛孔中和/或涂在纤维表面。一种实施方案是将皱折的筛状板片与陶瓷固体整体结构相串接, 并使皱折板片首先接受带有待转化的至少一种氮的氧化物的流体, 然后该流体再流入整体结构完成转化。在

其它的实施方案中, 筛状结构可具有不同的外形, 包括布置成蜂窝状, 并可包括用金属、金属加陶瓷或陶瓷, 并可以是纤维状的。

1. 一种从流体中除去至少一种氮的氧化物的方法，该方法包括：

5 制作具有内孔和相对两个边的多孔材料的筛结构，该材料的孔的平均尺寸足够地小，致使通常若正反两面间只有可忽视的压差时，流体流显示出不会穿越该多孔材料，该筛结构的孔隙率大于约 85%，该相对的两边构成凹沟，每个凹沟都具有接受流体的入口和流体出口，从各接受入口所接受的流体，沿着材料表面穿过凹沟和出口，孔之间是流体相通的，并与材料外部凹沟上的每边相通，该材料上设有单片的涡流发生器，以在材料两面该流动的流体之间造成压差，该压差可引起流动的流体从材料的一面横向穿越材料上的孔流向另一面，以在基本上整个材料表面上，促进材料两面流动的流体之间、以及与孔中的材料之间的接触；

15 在材料的正反两面和孔中承载氮的氧化物转化催化剂，以在基本上整个材料表面上，使与所接受的穿过凹沟流动的流体、以及从材料的一面穿越孔流向另一面的流体发生反应。

2. 权利要求 1 的方法，其中，筛结构具有大于 90% 的孔隙率。

3. 权利要求 1 的方法，其中，至少一种氮的氧化物是选自 NO 、 NO_2 和 N_2O 。

20 4. 权利要求 1 的方法，其中，承载步骤包括往筛结构上涂敷催化剂。

5. 权利要求 1 的方法，其中，制作筛结构的步骤中包括形成纤维状金属、纤维状陶瓷-金属或纤维状陶瓷中至少一种材料的筛结构。

25 6. 权利要求 1 的方法，其中，制作筛结构的步骤中包括在筛结构中形成皱折，该皱折形成凹沟，该制作筛结构的步骤包括给凹沟相互间取向以形成涡流发生装置。

7. 权利要求 1 的方法，它包括下列步骤：将筛结构形成皱折结构，将皱折结构形成涡流发生装置，以及然后使流体穿过串接的皱折结构和整体蜂窝结构流动。

30 8. 权利要求 1 的方法，它包括：将至少一种 NO 氧化成 NO_2 ，并将该 NO_2 与承载在筛结构上的金属的碳酸盐、碳酸氢盐或氢氧化物接触，该筛结构包括金属、陶瓷和陶瓷/金属中的一种，并具有至少 87% 的孔隙率。

9. 一种能从流体中除去至少一种氮的氧化物的装置，该装置包括有：

具有内孔和相对两个边的多孔材料的筛结构，该材料的孔的平均尺寸足够地小，致使通常若正反两面间只有可以忽视的压差时，流体
5 流显示出不会穿越该多孔材料，该筛结构的孔隙率大于约 85%，该相对的两边构成凹沟，每个凹沟都具有接受流体的入口和流体出口，从接受入口所接受的流体，沿着材料表面穿过凹沟和出口，孔之间是流体相通的，并与材料外部凹沟上的每边相通，该材料包括涡流发生器，所述涡流发生器是以在该流动的流体两面之间造成压差的材料制成的
10 的一个单片，该压差可引起流动的流体从材料一面横向穿越材料上的孔流向另一面，以在基本上整个材料表面上，促进材料两面流动的流体之间以及与孔中的材料之间的接触；以及

在材料的正反两面和孔中承载氮的氧化物转化催化剂，用以在基本上整个材料表面上，与所接受的穿过凹沟流动的流体、以及从材料
15 的一面穿越孔流向另一面的流体发生反应。

10. 权利要求 9 的装置，它包括串接在一起的该筛结构和整体蜂窝结构。

11. 权利要求 10 的装置，其中，筛结构和整体结构串接成使流体先流入筛结构，然后再流入整体蜂窝结构。

20 12. 权利要求 9 的装置，其中，筛结构是形成皱折的。

13. 权利要求 9 的装置，其中，筛结构包括相邻的皱折板片，每个板片的皱折都是平行的，相邻板片的皱折相互间成 90° 角，对指定方向的夹角为 α 。

25 14. 权利要求 9 的装置，其中，筛结构是纤维状的，是用金属纤维、陶瓷纤维或金属/陶瓷纤维其中之一制成的。

15. 权利要求 10 的装置，其中，整体蜂窝结构是用固体陶瓷材料、金属纤维、陶瓷纤维或金属/陶瓷纤维其中之一制成的。

在负载于筛状结构的催化剂参与下氮的氧化物的转化

本申请要求已放弃的 1999 年 10 月 15 日提交的临时申请 60/159
5 800 和 2000 年 7 月 31 日提交的专利申请 60/222 261 的两个优先权。

本发明涉及诸如 NO 和 NO₂ 等氮的氧化物的转化, 更具体地说, 涉及氮的氧化物在以筛状结构为载体的催化剂的参与下的转化。

对有关申请的相互参照

有兴趣的是下列共有而共同未决的下列美国申请: 系列号
10 09/181, 186, 题为“制造催化剂载体装置部件的方法和设备”, 于 1998 年 10 月 28 日提交, 现已批准为美国专利 6 276 045, 署名为 Vogt 等, 它与 1999 年 10 月 21 日提交的 PCT/US 99/24907 相对应; 系列号 09/265, 164, 题为“废气催化转化器”, 于 1999 年 3 月 9 日提交但现已放弃, 署名为 J. Lloyd 等, 它与 2000 年 3 月 8 日提交的 PCT/US
15 00/06137 相对应; 系列号 09/156, 023, 题为“涂覆产品”, 于 1998 年 9 月 17 日提交, 现已批准为美国专利 6 217 732, 署名为 L. Schuh 等, 它与 1998 年 9 月 23 日提交的 PCT/US 98/198111 相对应; 系列号 09/589, 817, 题为“热交换器/反应器设备”, 于 2000 年 6 月 7 日提交但现已放弃, 署名为 Timothy Griffin 等; 系列号 09/322, 524,
20 题为“结构式填料体及其部件”, 于 1999 年 5 月 28 日提交但现已放弃, 署名为 Rudolf A. Overbeek 等, 它与 1999 年 5 月 14 日提交的 PCT/US 99/10784 相对应; 系列号 09/002539, 题为“结构式填料体及其部件”, 于 1998 年 1 月 2 日提交, 现已批准为美国专利 6 277 340, 署名为 Bettina Paikert 等, 它与 1998 年 12 月 29 日提交的 PCT/US
25 98/27699 相对应; 所有这些申请和专利都在此作为参考文献全文引入本说明书。

氮的氧化物如 NO 和 NO₂ 是不希望有的副产品, 它出现于多种工厂, 例如燃烧天然气、废品和燃料的发电厂的废气中。氮的氧化物还出现在柴油机的燃烧产物中。

30 美国专利 4, 280, 926 公开了一种利用氨作还原剂, 还原氮的氧化物的催化剂材料的生产方法。它的载体材料形状象纤维板, 它由非金属无机纤维与活性催化剂粉末组成。该产品还可在活性催化剂中作进一步的浸渍处理。该纤维板可做成蜂窝结构形状, 并用硅石溶液粘合剂加以固结。

35 美国专利 4, 416, 800 公开了一种生产催化剂材料的方法。该载体材料的形状象纤维板, 它由非金属无机纤维与催化剂载体粉末混合组成。该产品还可在含有载体材料和活性催化剂的淤浆或溶液中作进一

步的浸渍处理。该催化剂材料可用来:

(a) 在氮的参与下使氮的氧化物还原 (催化剂: Cu, Fe, V, W 和 Mo 载于 Al_2O_3 或 TiO_2 上)

5 (b) 使一氧化碳和碳氢化合物氧化 (催化剂: 载于 Al_2O_3 或 TiO_2 上的 Pt)。

本发明的一个方面是, 提供一种从流体、特别是气体中除去至少一种氮的氧化物的方法。该方法包括在以筛状结构为载体的催化剂的参与下, 使至少一种氮的氧化物转化。该筛状结构优选具有大于 85% 的孔隙率。该筛状结构优选是由金属、金属加陶瓷、或陶瓷制成的纤维所构成的纤维结构。

另一个方面是, 筛状结构应有大于 90% 的孔隙率。

再一个方面是, 至少一种氮的氧化物是选自 NO 和 NO_2 和 N_2O 。

又一个方面是, 至少一种氮的氧化物是选自 NO 、 NO_2 或它们的混合物。另一个方面是, 至少一种氮的氧化物是 NO 。另一个方面是, 至少一种氮的氧化物是 NO_2 。另一个实施方案是, 至少一种氮的氧化物是 N_2O 。再一个方面是, 至少一种氮的氧化物包括 NO 和 NO_2 。再一个方面是, 至少一种氮的氧化物包括 NO 、 NO_2 和 N_2O 。

又一个方面是, 催化剂是涂覆在筛状结构上, 涂层厚度优选小于 30 微米。

20 再一个方面是, 一种从气体中除去 NO 的方法, 它包括将该气体中含有的 NO 氧化成 NO_2 , 并使 NO_2 与以筛状结构为载体的金属的碳酸盐、碳酸氢盐或氢氧化物接触, 该筛状结构包括有金属、金属加陶瓷或陶瓷中至少一种的纤维材料, 并具有至少 87% 的孔隙率。

附图简述

25 图 1 为对说明本发明的原理很有用的填充结构的立体简图。

图 1a 为用以说明皱折式填充材料的参数的简图。

图 2 为本发明使用的填充结构的一个实施方案的立体解剖断面图。

30 图 3a、3b 和 3c 为填充部件不同组合的简图, 它示出为取得指定的催化效果, 不同的组合之间应具有的尺寸联系。

图 4 为图 2 中多个皱折式填充部件的透视图, 将其并排在一起以示出图 2 实施方案中各部件相关的折叠方向。

图 5 为图 2 和图 4 实施方案中所用的一个皱折部件的更详细的局部透视图。

图 6 为图 5 中部件上区域 6 的局部详图。

图 7 为图 6 中涡流发生器之一上区域 7 的详图。

5 图 8 为图 5 中填料体部件的局部端视图。

图 9 为本发明使用的填充结构的第二实施方案的立体图。

图 10a 为图 9 中填充部件之一的顶部平面图。

图 10 为图 10a 中填充部件沿 10-10 线的正视图。

图 11 为图 9 中的结构的顶部平面图。

10 图 12 为图 11 中的结构的局部详图。

图 13 为图 9 中的结构的一块填充部件坯件的正视图。

图 14 为另一实施方案的填充模件的立体图。

图 15 为图 14 中的填充模件的另一立体图。

15 图 16 为图 14 实施方案的顶面剖视图，它示出装在管筒内的填充模件。

图 17 为制作图 14 和 15 中的模件用的一套坯件的平面图。

图 18 为图 17 中一块坯件的局部详图，它说明小翼的组成。

图 19 是说明本发明某些原理的简图。

20 在本说明书中，术语“除去至少一种氮的氧化物”意指该至少一种氮的氧化物与分子反应而产生出双原子氮。这种反应包括但不限于氧化-还原反应。另一方面，该至少一种氮的氧化物首先是被进一步氧化，然后再与金属的碳酸盐、碳酸氢盐或氢氧化物反应生成金属的亚硝酸盐和金属的硝酸盐，该亚硝酸盐和硝酸盐被还原而产生出双原子氮并再生成金属的碳酸盐、碳酸氢盐或氢氧化物。

25 筛状材料包括有纤维或丝，例如有线筛或纤维筛、陶瓷纤维筛、金属和陶瓷结合的纤维、金属丝毡或纱网、金属纤维过滤网等等。筛状结构可包括单层的或多层的，它可以是用丝编成的，如丝编结构或丝织结构，并优选包括有多层的丝或纤维做成三维的材料网。一种优选的实施方案是，载体结构包括有多层的纤维层，各层纤维的方向是随机的。制造金属筛时可用一种或多种金属丝。筛的纤维中可包括有
30 代替金属纤维的陶瓷纤维或以陶瓷纤维与金属纤维结合。陶瓷纤维筛可从美国麻省的 Crane & Co. 公司购得。

一个优选的实施方案是，其中的筛形结构包括有多层的纤维，组成三维的材料网，该载体的厚度至少为 5 微米，通常不超过 10 毫米。按照一个优选的实施方案，网的厚度至少为 50 微米，更优选至少为 100 微米，并通过不超过 2 毫米。

- 5 通常，制作多层纤维层的纤维直径应小于约 500 微米，优选小于约 150 微米，更优选小于约 30 微米。一个优选的实施方案是，纤维的直径约为 8~25 微米。

- 三维筛状结构可如美国专利 5,304,330、5,080,962、5,102,745、或 5,096,663 所描述的那样来生产，这些专利已作为参考文献被全文
10 引入。但也应理解，这样的筛状结构也可用不同于上述专利所描述的方法来制造。

- 本发明所用的筛状结构（筛上未载催化剂）所具有的孔尺寸足够地小，致使通常若正反两面间只有可忽视的压差时，流体流显示出不会穿越该多孔材料，孔隙率或空隙容积应大于 85%，优选大于 87%，更
15 优选大于 90%。这里，术语“空隙容积”是将结构中孔隙的容积除以结构的总容积（孔隙加筛材料）乘以 100 得出。

一种实施方案是将催化剂承载在筛状材料上，不用颗粒状载体。

- 另一种实施方案是，用来转化氮的氧化物的催化剂是承载在散粒状载体上，而该载体又被承载在筛状材料上。在此，术语“散粒状”
20 包括并涵盖了球形颗粒、长条形颗粒、纤维等等。通常，用来承载催化剂的散粒的平均颗粒尺寸不超过 200 微米，典型地不大于 50 微米，在绝大多数场合下的平均颗粒尺寸不超过 20 微米。通常，这样的散粒的平均颗粒尺寸最小为 0.002 微米，更常见的是最小为 0.5 微米。当承载在该粒状载体上的催化剂被涂敷到筛上时，催化剂载体的平均颗粒
25 尺寸通常不会超过 10 微米，而在被截留在筛中时，通常不会超过 150 微米。

- 在本发明的一个实施方案中，起着催化剂载体作用的筛状结构是做成定形的结构式填料体。该填料体可象后面的实施例所给出的实施方案所描述的那样构形，以使流经反应器中的催化剂的气相发生湍
30 流。筛状的催化剂载体结构可做成适当的皱折，以加强其湍流，这在下面将更详细地描述。筛状结构也可象下面所示出的那样包括有小翼或涡流发生器以提供出湍流。有了涡流发生器就可加强径向（以及纵

向)的混合,同时还能改善与涂敷在筛上或截留在筛中的催化剂的接触,这是因为涡流发生器使筛的两侧形成了局部的压差,从而也造成了气流的驱动力。结构式填料体也可做成模件的形式,例如由一块或多块板片做成的一个卷,把它放入反应器的管筒中,使模件的通道与管筒的纵向相合。模件卷可包括有平的、皱折的或波形的或者各形结合的板片,这些板片上还可包括有翅片或孔洞,以便促进混合。板片还可做成皱折的窄条状,它们之间用平直的板片隔离开来,该平直板片正好与管筒的尺寸适配,固结在一起的方法是用焊接、铁丝、圆筒形平板或结合起来使用。金属的、金属加陶瓷的、或者陶瓷的纤维做的筛也可做成带有平行通道的蜂窝结构。蜂窝通道上可包括有机孔洞和/或涡流发生器,以使反应物能向催化剂作更多的质交换。

应该理解,承载催化剂的筛状载体也可使用结构式板片以外的形式。例如,筛状载体可做成环状、颗粒状、长条状等,把它们放在反应器中用作填料床。

15 承载在筛状结构上的催化剂,可以涂敷在制作成筛状结构的丝上或纤维上和/或存留在筛状结构的空隙中。

催化剂可用多种技术、如浸渍或喷射来涂敷到筛状结构上。催化剂颗粒可借助于将筛状结构与均匀含有该颗粒的液态涂敷组合物(优选做成涂敷浴)接触来涂敷到筛状结构上,涂敷液所处的条件应能使涂敷组合物进入或伸入筛状结构中,在筛状结构内外各部分都形成多孔的涂层。

一个优选的实施方案是,液态涂敷组合物的运动粘度不大于 175 厘施,表面张力不大于 300 达因/cm。

一种实施方案是,用浸涂法把催化剂涂敷到筛上去。一个优选的实施方案是,在涂敷前先将三维金属筛状材料进行氧化,例如在空气中加热到 300℃,最高到 700℃。在某些场合下,如筛状材料被有机材料污染,则在氧化前应先行清洁,例如用有机溶剂如丙酮来清洗。

涂敷浴优选是有机溶剂和水的混合溶剂系统,其中均匀分散着该颗粒。溶剂系统的极性优选低于水的极性,以防催化剂溶解度太高,取得涂敷用的高质量淤浆。溶剂系统可以是水、酰胺、酯和酒精的混合物。涂敷浴的运动粘度优选小于 175 厘施,表面张力优选小于 300 达因/cm。

在本发明的一个优选实施方案中，被涂敷的筛状结构，包括金属丝的、金属纤维的，或者陶瓷纤维的，或者金属和陶瓷纤维的，以及被涂敷的金属丝或纤维，应选择得或被处理得使其表面张力大于 50 达因/cm，该数据可按“化学进展，43，接触角、可湿性和粘度，美国化学学会，1964”所描述的方法来测定。

在涂敷含有金属纤维的筛状结构时，液态涂敷组合物的表面张力优选为约 50~300 达因/cm，更优选为约 50~150 达因/cm，此数据须用毛细管方法测量，此法在 T.C.Patton 著“油漆充量和颜料分散”（第二版，Wiley-Interscience 出版，1979）第 223 页中有描述。与此同时，液态涂敷组合物的运动粘度应不大于 175 厘施，此数据须用毛细管粘度计测量，其法在 P.C.Hiemenz 著“胶体和表面化学原理”（第二版，Marcel Dekker 公司出版，1986）第 182 页中有描述。

在这样的实施方案中，液态涂敷组合物的粘度和表面张力是与被涂敷金属的表面张力是协调一致的，这样就可使液态涂敷组合物被吸入结构内部，在干燥后就在筛状结构上产生出颗粒状涂层。被涂敷的金属的表面张力大于 50 达因/cm，该数值优选应高于液态涂敷组合物的表面张力，以使液体能自发地润湿并渗入筛的内部。

在被涂敷的结构中的金属不具备要求的表面张力时，可将该结构进行热处理以产生出要求的表面张力。

液态涂敷组合物配制时，可不加任何的能引起颗粒粘着到结构上的粘合剂或粘结剂。

被涂敷的结构表面可作化学的或物理的改良，以增加表面与涂层颗粒之间的吸引力，例如，表面可作热处理或化学改良。

涂敷浴中固体粒子含量通常为约 2%~50%，优选为 5%~30%。

涂敷浴中也可含有添加剂，如表面活性剂、分散剂、水溶性聚合物等。通常涂敷浴中添加剂对颗粒物的重量比为 0.0001~0.4，更优选为 0.001~0.1。

筛状材料优选借助于将其浸入涂敷浴中一次或数次来涂敷，在两次浸入之间要进行干燥或煅烧。涂敷浴的温度优选为室温，但必须充分地低于浴中液体的沸点。

在涂敷后，已包含有很多颗粒的多孔涂层的筛状材料要进行干燥，优选是在垂直位置下干燥。干燥优选是用温度为 20℃~150℃的流

动气体（例如空气）来进行，空气的温度更优选为 $100^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。在干燥后，已涂覆的筛状材料优选应在例如 $250^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 下进行煅烧，优选在 $300^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 、最优选在约 400°C 下进行煅烧。优选的实施方案是，温度和空气流量应协调配合，以创造出不会对催化剂涂层起反作用（例如开裂、堵塞等）的干燥速率，在很多情况下，优选是用较慢的速率。这种较慢速率的干燥可借助于使用调湿的干燥用空气来实现。将干燥用空气的湿度作为时间的函数来变化也是很有利的。

所形成的涂层厚度可以是多种多样的。通常，厚度最小为 1 微米，而通常不大于 100 微米。典型的情况是，涂层厚度小于 50 微米，更典型的是不超过 30 微米。专利申请人发现，涂层厚度小于 30 微米可提高催化效率，因此也可增大容积效率。

要涂敷的筛材料内部具有足够的孔隙率可供组成涂层的颗粒渗入或流入三维网中。因此，三维材料的孔洞大小和组成涂层的颗粒大小，实际上决定着可淀积在材料网内部的涂层的数量和均匀度以及/或者网中涂层的厚度。孔洞愈大，按本发明的方法能均匀涂覆的涂层厚度也愈大。

当颗粒是催化剂前体的情况下，涂覆过颗粒的产品应进行处理以将催化剂前体转化为活性催化剂。当淀积在三维材料网中的颗粒是催化剂载体的情况下，事后还须例如借助于喷射、浸涂或浸渍来把活性催化剂或催化剂前体涂敷到该载体上。

在使用涂敷浴时，涂敷淤浆中有时可包括有添加剂。这些添加剂可改变涂敷淤浆的物理特性、特别是粘度和表面张力，以使在浸涂时淤浆能渗入筛中并在筛的内部和外部获得均匀分布的涂层。溶胶不但能改变涂敷淤浆的物理性能，还能起到粘结剂的作用。在涂覆以后，制品应进行干燥和煅烧。

可提出的有代表性的稳定剂有：聚合物如聚丙烯酸、丙烯酰胺（acrylamines）、有机季铵化合物或其它特种混合物，这要根据颗粒的情况来选择。还可将有机溶剂用于同一目的。这些溶剂的例子有醇类或石蜡油。改变涂敷淤浆粘度和表面张力的另一个方法是例如加入 HNO_3 来控制淤浆的 pH 值。

催化剂可借助于电泳涂覆法涂敷到筛状催化剂载体上，该法在 1998 年 9 月 17 日提交的美国专利申请系列号 09/156,023，现已批准

的美国专利 6 217 732 中有描述。在该方法中，将金属丝筛状结构作为电极之一，而颗粒尺寸符合要求的催化剂则悬浮在涂敷淤浆中。在两电极之间加上电压（电极之一是由多层纤维制成的筛状结构），筛状结构就电泳涂覆上了催化剂。

- 5 如前已所述，承载的选择性氧化催化剂可借助于将颗粒物截留或保留在筛的空隙中来承载在筛的材料上。例如，在制造由多层方向无规律的纤维组成的筛状结构时，催化剂或催化剂载体可以包括在用以制造该筛状结构的混合料中，借此可制造出在筛的间隙是存有催化剂或催化剂载体的筛状结构。例如，这样的筛状结构可象上述专利所描述的那样来生产，并带有适当的催化剂或催化剂载体，把它加入到含有纤维和粘合剂（如纤维素）的筛中去。所生产出的筛状结构中包括
- 10 存有存留在筛的结构中的催化剂。

对本领域的技术人员来说，从本说明书讲授的内容中，应能清楚地理解这些和另外的实施方案。

- 15 虽然优选的实施方案是基本上整个材料厚度应涂覆有催化剂，但没有涂覆满整个厚度时也应在本发明的精神和范围之内。另外，在筛的材料的外部间隙中，在三维结构内形成各种各样的涂层厚度都是可能的，也都在本发明的精神和范围之内。

- 在本领域内，能转化氮的氧化物的催化剂是大家知道的。有代表性的这种催化剂包括但不限于：钒、铝、钛、钨和钼的氧化物。也可用沸石。沸石的例子包括用质子或铜、钴、银、铈或铂的阳离子或结合起来使之改过性的 ZSM-5。其它用来转化氮的氧化物的催化剂的例子例如铂、铑和钯等贵金属。应当理解，本发明的范围并不限于上述特定的几种催化剂。
- 20

- 25 承载在筛状结构上的催化剂的量应能有效地转化氮的氧化物。通常，催化剂的量以重量计、以筛和催化剂的总量为基数，至少应为 5%，优选至少 10%；通常不超过 60%，更通常不超过 40%。一个实施方案是，在加入所载的催化剂之前，若筛形结构的孔隙率或空隙容积大于 87%，则催化剂的重量百分数为 5~40%，当孔隙率或空隙容积大于 90%时，
- 30 所载的催化剂的重量百分数可为约 5%~80%。

一种实施方案是，承载在筛状结构上的催化剂是与还原剂如尿素、氨、碳氢化合物等并用以还原氮的氧化物，并在氧的参与下产生氮和水。在固定性源广泛地使用氨和尿素等还原剂来减少 NO_x 排放，但

对移动性源如烧汽油、柴油或天然气的车辆，由于从安全考虑氨的贮存和输送不便以及氨的逃逸（废气中未起反应的氨）则用得不多。如果使用碳氢化合物作为还原剂则还会产生碳的氧化物。碳氢化合物更可能被用在移动式源上作为还原剂。但本说明所描述的本发明包括用于任何源的任何还原剂，不管是移动式或固定式源。

另一个实施方案是，承载在筛状结构上的催化剂是用来把氮的氧化物分解为双原子氧和双原子氮。用于这一目的的典型催化剂为交换进入沸石中的或承载在金属氧化物上的过渡金属和贵金属阳离子。

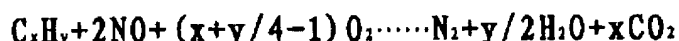
另一个实施方案是，承载在筛状结构上的催化剂是用来把氨氧化生成氮和水（选择性催化剂氧化）。该反应可用来除去选择性催化剂还原后任何未起反应的氨。

另一个实施方案是，如原料气中 NO_x 浓度很低，为提高反应速度，浓缩 NO_x 的浓度是有利的。在该实施方案中，首先是把 NO_x 吸附在催化剂上，然后再进行反应，或者吸附在催化剂或吸附剂上，然后再解吸并与同样的催化剂或不同的催化剂起反应。吸附和反应所需的温度常常是不同的，吸附优选用的温度而反应则优选用的较高的温度。如果温度变化很快，典型的是移动式源如汽车发动机，则要求在吸附和反应之间进行快速的变化。将本发明书所描述的筛状结构用于这样的用途是很理想的，只要它具有优良的传热性能、低的热容量以及能用电气加热。此外，使用筛状结构还可改善催化剂效能，从而加大容积效率。

例如，氨或尿素可用来与燃煤发电厂的废气可内燃机燃烧产物中的 NO 和 NO_2 在如上述以筛状结构为载体的催化剂的参与下发生如下反应：



当不太方便使用氨或尿素时，例如在移动式发动机，如典型的汽车柴油机的情况下，也可使用一部分燃料来还原氮的氧化钠。



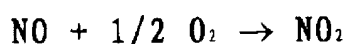
氮的氧化物的还原以及所用的催化剂已示出于例如美国专利 5,750,460、5,707,509、5,580,534 和 5,905,056 中。在本发明中，这样的催化剂是如上述那样以筛状结构为载体的。

当用于内燃机时, 承载转化氮的氧化物的催化剂的筛状结构可做成蜂窝状结构。通常, 这样的反应发生在 $100^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 、优选在 $200^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 的温度下。

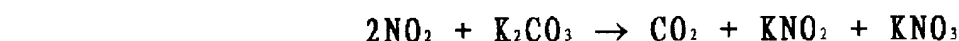
另一个实施方案是, 可按照下述反应式用催化剂来分解 N_2O :



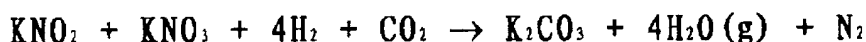
另一个实施方案是, 氧化催化剂如铂、钯、铑、钴、镍、铁、铜、钼等如碳酸钾吸收剂可以承载在上述的筛状结构上。这样的催化剂和碳酸钾相结合地承载在筛状结构上, 可用来按下列反应式同时地将 CO 氧化成 CO_2 , 将 NO 氧化成 NO_2 :



燃烧天然气的发电厂的废气中可能出现 CO 和 NO, NO_2 可被碳酸盐、碳酸氢盐或氢氧化物如碱金属或碱土金属的碳酸盐、碳酸氢盐或氢氧化物特别是碳酸钾吸收, 并与之反应而生成二氧化碳和亚硝酸钾和硝酸钾, 反应式如下:



存留在催化剂上的亚硝酸钾和硝酸钾, 随后可在氧的参与下与还原气体如氢气反应, 以再生催化剂, 反应式如下:



20 水(如蒸气)和元素氮而非 NO 或 NO_2 排出, 而碳酸钾则再次作为吸收剂出现在筛状结构上, 从而可重新开始氧化和吸收的循环。该方法在美国专利 5,665,321、5,762,885、5,650,127 中有描述。

现在我们来描述结构式填料体的各种实施方案。在图 1 中, 填料体 2 是多块平行的多孔筛材料皱折板(以下称为 MEC 材料)的代表性图解, 其中皱折 4 用斜线来代表, 它与垂直的气流方向 F 成 α 角。图 1a 代表皱折 6 的横断面。邻近的皱折板 8 与之交错成 90° 。MEC 材料优选是金属纤维, 但也可以是陶瓷纤维或两者的结合。

为使压降与 NO 除去率的关系优化并使 NH_3 逃逸(未经反应的 NH_3)达到最少, 填料体与气流方向 F 保持垂直取向是必要的。这最好用以 $k/\Delta p$ 为表征的除去效率来代表, 其中 k 为第一级反应速率常数, Δp 为压降。表 1 示出倾斜角 α 与除去效率在不同倾斜角时的关系, 同时也与用于此目的的典型的固体陶瓷整体蜂窝结构作了比较。但是, 也可

- 用筛状蜂窝来代替它。表 1 中典型的固体陶瓷蜂窝在表面速度为 5 m/s 和 350℃ 下的压降为约 750 Pa/m。重要的是低压降的结构（倾斜角较大）所达到的混合程度，低压降往往会导致在保持 NO 转化率的同时降低氮的逃逸。压降低对动力系统也是重要的，因为任何的附加压力损失都会降低动力涡轮效率。

表 1

反应温度 = 300C			皱折多孔结构			
蜂窝			45 度角		60 度角	
GHSV	转化率	k/ Δp	转化率	k/ Δp	转化率	k/ Δp
10000	95.9	2366	91.8	3637	89.4	7377
20000	84.3	1371	83.9	1980	84.2	4680

反应温度 = 350C			皱折多孔结构			
蜂窝			45 度角		60 度角	
GHSV	转化率	k/ Δp	转化率	k/ Δp	转化率	k/ Δp
10000	97.7	2794	93.9	4067	92.7	8603
20000	88.7	1615	89.2	2414	87.9	5357

- 表 1 数据显示，虽然从 45° 倾斜角的结构变到 60° 的结构会有轻微的转化率损失，但这与总效率的提高相比就显得不重要了。上表还显示出，载有催化剂的多孔皱折结构比之蜂窝的优越性会随着 GHSV（气体时空速度）的增大而增大。这是因为，与蜂窝的典型层流状态相反，对能引起湍流的皱折结构来说，在流量率加大时，会因更好地混合而带来额外的好处。

- 我们相信，为了进一步提高转化率，应将皱折的多孔 MEC 筛材料与传统的陶瓷整体蜂窝按垂直气流取向结合起来使用，请见图 3c。但是，也可用金属纤维或陶瓷纤维或两种材料做成的筛状蜂窝来取代陶瓷整体蜂窝使用。
- 在图 3a 中，一种传统的陶瓷蜂窝结构 10 的长度为 L_1 ，而在给定的转化率数值下，用本发明的 MEC 筛材料做成的结构式填料体部件、

即皱折结构 12 的高度为 L_2 ，而 $L_2 < L_1$ 。在图 3c 中，把通常与结构 10 和 12 相同的皱折结构 14 与蜂窝结构 16 结合在一起，只是两者的结合长度 L_3 稍短，以提供出由图 3a 的蜂窝或图 3b 的皱折结构单独提供的规定转化率。这样，用较少的皱折结构材料就可提供出改进的转化率。

- 5 对于宁肯以稍高一些的除去率为代价而较快地更新/周转的现有设备来说，使用较少的去 NO_x 结构是一个折衷的解决办法。由于改进的结构混合能创造出下游蜂窝改进的效率，因此会使转化率增高。

在图 2 中，一种优选的转化器结构包括有外壳 20，优选截面为正方形或长方形，形成一个放置填料体 22 的小室。填料体 22 包括有 MEC
10 多孔筛纤维材料部件，如上所述，纤维优选为金属纤维。

多孔 MEC 材料包括有如图 1 所示和表 1 涉及的多块皱折部件 24，它的倾斜角 α 优选为 45° ，或按照给定的器具定为任何其它的角度。在该实施方案中，部件 24 是相同的，但根据特定的器具也可以是不同的。在图 19 中，相邻部件的交角被规定为 2α ，其中，图上的每条斜线代表
15 着部件的皱折，两条相交的斜线代表相邻的两块部件，其中气流方向如图 1 所示。从图 4 看出，相邻部件的倾斜角的差别是 2α ，并是交错的。在部件 24 上没有涡流发生器。所用的部件数量取决于外壳 20 的尺寸和皱折的尺寸，当然也取决于板片的厚度。

在图 5 中，可在图 4 的皱折部件 24 使用的地方替换成皱折筛材料
20 部件 26。部件 26 上具有可选择的涡流发生器 28。图 6 中的部件 26 是用前述申请 PCT/US00/06137、PCT/US98/27699 中示出的装置制造的，前者相当于本说明书导言部分提到的美国系列申请号 09/181,186，现已批准为美国专利 6 276 045，后者相当于美国系列号 09/002,539，现已批准为美国专利 6 277 340。后两个申请提供了一种装置的描述，在此全文引入作为制作部件 26、做成皱折 32 和在板
25 片材料中的涡流发生器的参考文献。皱折是由相邻的侧壁 34、36、38、40 等形成的。皱折划定基 42 和脊 44 的界线。侧壁优选倾斜成约 90° 的角（图 8）。基和脊在直线方向上延伸。

图 4 中的部件 24 的皱折凹沟轴线的取向，是与图 1 中的气流方向
30 F 各自交错布置其角度的。多个皱折形成气体流通的凹沟。这些凹沟在部件边部和外壳 20 的周边处是可以相互间液气相通的。流型角可如以上表 1 所列以所要求的最小压降为前提根据给定的器具定为任何要求值。按图 2 中方向 21 进入外壳 20 的气体，进入到部件 2 的凹沟中，

然后先改变方向 α 角，随后再在相邻部件中改变 2α ，为此交替地改变流动方向。这样就在气流中造成涡流。该涡流在部件两侧造成压差，结果使流体流穿过 MEC 多孔板片材料的孔隙。

5 在图 6、7 和 8 中，任选的涡流发生器 46 和 48 是三角形的，并从部件 26 板片材料的平面折起。发生器 46 和 48 是交错地从板片材料平面向不同方向伸出的，这从图 8 可以看得最清楚。皱折的宽度为 w 。涡流发生器可提供出额外的湍流从而进一步促使流体流穿过 MEC 材料的孔隙，因为孔隙两面存在着压差。

10

在图 9 中，另一个实施方案中的结构式填料体 102 是由金属纤维或陶瓷纤维或两种纤维的多孔筛 MEC 材料制成的，它包括有一排同样的填料部件 104、106、108 和 110 等，这排部件又是图 11 中大排 103 的一部分。该填料体结构示出的是新颖外形的涡流发生器。虽然在图 15 11 中示出了 9 个部件，但这是为说明用的，在实践中，根据给定的器具可用比此数多或少的部件。再者，这些部件是按正方形排列的，这也是作为优选实施方案供说明用的，在实践中，根据给定器具的需要，可在平面图上排成长方形、圆形或任何其它要求的形状。

20 部件被装入塔形外壳 112 内，其横断面为正方形。另外场合下的外壳（未示出）可如下面描述的实施方案的示例那样是长方形或圆形的。每个部件 104、106、108 和 110 是用图 13 中的同样的基板坯件 114 做成的，如上所述，这种坯件的材料优选为合成的多孔纤维。该材料优选用本说明书在上面所描述的材料来制造，或者用已作为参考文献引入本说明书的、在前言部分提到过的美国专利所描述的材料来制造。 25 造。

坯件 114 是构成图 11 中每块部件的整个大坯件的一个片断，并代表着它的一部分。整个坯件（图未示）将作为说明用模型局部坯件 114 的同样重复并扩展到图的右方（根据给定的器具还可进一步从图的顶部纵向扩展到底部）。

30 在图 13 中，基板坯件 114 上包括有多个可选用的穿透的切口，用实线表示。折叠线则用虚线 116、118、120、160 等等来代表。相同的小翼 124 和相同的通孔 126 的第一排 122 由翼 124 和孔 126 组成，这

些小翼和孔布置在每对交替的相邻折叠线之间,例如线 116 和 118、120 和 121 等等。小翼 124 最终如何做成涡流发生器将在下面描述。孔 126 靠近小翼 124 的尖端处,并位于一条形成凹沟的折叠线上,斜边 130 就是从该线起始的。图中,带撇或不带撇或带多个撇的相同参考数字
5 都代表相同的部分。

每个小翼 124 都具有与形成凹沟的折叠线(如线 118)共同延伸的第一边 128。小翼 124 的第二边 130 从第二根凹沟折叠线如线 116 处起始与折叠线 116 和 118 倾斜往下走,至翼片尖部末端 132 终止。边 128 和 130 的一端在沿着平面 133 的小翼折叠线 160 处终止。尖端 132
10 有一个边与边 128 共同延伸,两个边都是直的并与凹沟折叠线如 118 处于同一线上。边 128 和 130 都是从共同的横断平面 133 上起始,122 排的所有小翼 124 的两个边也都是这样。尖端 132 的形状是可以任选的,优选为方形或长方形,其目的下面将加描述,但根据给定的器具也可做成其它形状。孔 126 稍大于尖端 132,以便小翼 124 的尖端 132
15 可伸入其中,其状态以后再讲。122 排所有的小翼 124 和孔都成一条与平面 133 平行的直线。

小翼 124 和孔 126 的其它的排 127 和 129 都排成直线与 122 排平行,并在指定组的折叠线如线 116 和 118 之间在同一列如列 134 内排成直线。小翼 124 和孔 126 在折叠线 116 和 118 之间在列 134 内排成
20 直线。所示出的坯件 114 具有相当于列 134 的交替的列 136、138 等等,列 134 的小翼 124 和孔 126 与相应排 127 和 129 的小翼和孔是成直线排列的。根据给定的器具,可做出更多或更少的这样的排和列。

小翼 124 和孔 126 的排 122、127 和 129 与排 140、142 和 144 交替。排 140、142 和 144 中的小翼 124 和孔 126 系位于交替的列 146、
25 148、150、139、143 和 147。由此可见,坯件上有多个小翼 124 和孔 126 的排和列,如图所示,一组列和排中的小翼和孔与其余的列和排中的小翼和孔在垂直位置和水平位置上互相交替的。

在图 10 和 10a 中,与所有的部件一样,部件 104 是借助于沿折叠线 116、118、120、121 等等(图 13)交替地向相反方向弯曲而做成的。这样就把坯件 114 做成凹沟化的准皱折结构。该结构优选在平面图上具有正方形的凹沟 154、156、158 等等。这些凹沟交替地朝向相反的方向 159(图 12)。因此,凹沟 154、158 等等朝向图的底部,而
30

凹沟 156、161、163 等等则朝向相反方向，向着图的顶部。

在图 12 中，代表性部件 162 中具有凹沟 164、166、168、170，各有相应的中间连壁 172、174、176 和 178 等等，在图的平面上从左向右伸展，相隔正常的距离。凹沟 166 上有侧壁 180 和 182，而凹沟 5 168 上有侧壁 182 和 184，壁 182 是凹沟 166 和 168 的共用壁。部件 162 还有其它相同的凹沟，见图 11。填料体 102 的所有部件都相似地做成具有相同的凹沟。

在做成凹沟之前或做凹沟的同时，图 13 中的小翼 124 都被从坯料 114 的平面弯曲升起，做成涡流发生器，弯折线是平面 133 上的同一条 10 直线折叠线 160。

122 排上的小翼 124 在 134、136、138 等交替的列上是向相反的方向折起离开图的平面。因此，列 134、138 和 145 上的小翼是折向同一方向、例如离开画面向着读者。列 136 和 141 上的小翼则是折向相反方向离开画面远离读者。排 127 和 129 的小翼与排 122 的小翼是在 15 同一列上的，也用同样的弯曲顺序，以使指定列中的小翼都折成平行的方向。

相邻的交替列 146、148、150 等中的下一排 140 的小翼 124'，都在与平面 133 平行的相应的一条直线上的折叠线 186 处，平行地往同一方向面向读者折起。它们与列 134、138 等等中的小翼也都是平行的。

20 下一排 127 的小翼 124'' 都是在它们相关的折叠线处离开画面折起，其方向与排 127 的小翼 124' 相同，例如向着读者。这些小翼与排 140 的小翼是平行的。

排 142 的小翼 124''' 是在它们的折叠线 188 处离开画面折起，其方向与排 127 和 140 的小翼相反，例如远离读者。象列 136 和 141 的小翼一样，这些小翼都是平行的并折向同一方向。排 129 的小翼与同一列中的排 122 和 127 的小翼都是折向同一方向，重复这样的折叠。排 144 的小翼与排 142 和 140 的小翼同样折叠，向着读者。

在图 9 和 10 中，部件 104 在凹沟 154 中具有一组小翼 124₁、124₁'、124₁''、124₁'''、121 和 123。小翼 124₁、124₁'和 121 都是伸向同一方向，例如，从凹沟 154 的连接壁 190 进入凹沟 154。小翼 124₁'和 123 30 都从同一侧壁如侧壁 192 伸出。但小翼 124₁'''却从对面的侧壁 194 伸入凹沟 154。在图 9 和 19 中，在平面图上沿着凹沟 154 的长度从图的

顶部到底部的小翼，遮挡着垂直的凹沟，从而给流体造成一条单独的总体垂直的曲折通道。任何凹沟都没有沿其长度的开放连续的垂直直线通道。

- 5 在下一个面向相反的凹沟 156 中的小翼，与凹沟 154 中的小翼，成镜像取向状态，这从图 10 中可以看的最清楚。

- 从图 12 中可以最清楚地看到垂直直线通道被小翼堵塞遮挡而曲折的情况。代表性部件 162 上的凹沟 166 中有着最上部的小翼 124₁、第二个较低的小翼 124₁'，随后还有一个较低的小翼 124₂"和 121₂。图 13 上某些排，例如排 144 上邻近列中的小翼具有与代表性凹沟 166 中的小翼，例如 123 和 123₁ 具有相同的定向。如图 12 所示，每个小翼的一部分都覆盖着凹沟中另一小翼的一部分。在平面图上，凹沟 166 在垂直于图平面的方向上已全部被小翼堵塞，全部凹沟也都是这样。因此，沿着凹沟 166（或图 10 中的凹沟 154、156、158 等等）的长度不存在垂直直线的流体通道。同时，在指定凹沟内的每个小翼都有一个边邻近并邻接着侧壁或连接壁。
- 10
- 15

- 每个孔 126 都接纳着一个对应小翼的尖端 132。例如，在图 12 中，小翼 124₁ 的尖端 132₁ 穿过孔 126 伸入相邻部件 1102 的相邻凹沟 196 中。小翼 124₁' 的尖端 132₁' 伸入部件 102 的相邻凹沟 198 中。小翼 124₂" 的尖端 132₂" 伸入部件 162 的相邻凹沟 1100 中。所有小翼其尖端都是这样穿过凹沟中对应的孔 126 而进入下一个相邻的凹沟中。
- 20

- 从中间连接壁伸出的小翼，如图 12 中的小翼 124₁，是连接在部件 162 的壁 174 上的，它伸向并穿过相邻填料体部件的连接壁、如部件 1102 上的壁 197 上的孔 162。但部件 1102 上却没有一个小翼伸入或伸向部件 162 的凹沟。因此，每块部件上的小翼基本上是用来与能提供要求的曲折流体通道的部件上的凹沟进行合作。每块部件上的小翼与相邻部件的凹沟基本上是独立无关的，虽然连接壁小翼的尖端象前述那样是与相邻部件的连接壁和凹沟相结合的。
- 25

- 图 13 中邻接外壳 112 的凹沟上那些紧挨外壳的壁上的小翼 124 和尖端 132 是不从坯件 114 的平面折起的。因此，图 11 中结构排 103 边上的小翼是不伸出结构之外的，以使不与外壳 112 的内壁相抵触。同样的情况，如图 11 中所示，结构 103 的边部表面上的小翼也不弯折伸出这些表面的平面之外。这些边部表面上的孔 126 也没有必要。
- 30

可任选采用尖端 132 和孔 126 来向相关凹沟的对边提供液体滴

流,以提高整个填料体结构与流体的接触。同样,对本发明来说,是否采用涡流发生器、交互流通孔等等也是可以任选的。

孔 126 可在结构排 103 垂直轴线的横向上为凹沟之间提供流体流通。当然,把小翼折起离开板片材料的平面所形成的结构部件板片材料上的孔洞提供着凹沟之间横向上的主要流体流通。这些孔洞和孔 126 可在每个内部凹沟的所有四个壁上都制作。

图 11 中结构排 103 的许多部件,例如部件 104、106、108、110 等等,优选将顶 和底 端面上的凹沟的角加以点焊以连结在一起。焊接是可任选的,因为这些部件可把尺寸做得与塔形外壳 112 (图 11) 配合得很紧,可借助于摩擦力或其它工具(图中未示)如扣件等来固结在外壳上。这些部件还可先用任何传统的系固装置或固结手段连结在一起。

应当理解,一个凹沟中小翼的数量和它们的相对取向都是作为实例给出的。例如,在凹沟 154 中,只有一个小翼,例如小翼 124,是从侧壁 194 伸入凹沟 154 的。实际上,可从任一侧壁伸出一个以上的小翼进入每个凹沟。同样,小翼的取向顺序,例如,哪个小翼从指定的壁上以纵向顺序伸出,也是作为举例,因为按规定的需要也可用其它的取向。

再则,排 103 中的部件和填料体排凹沟的垂直长度,在实践中也可与所示出的不同。凹沟的长度取决于给定器具的相关因素,而给定器具又取决于流体类型、流体容积、流量率、粘度和其它为实现要求的工艺过程所需要的有关参数,前面已更详细地讨论过了。图 9~13 的结构在前述已全文引入作为参考文献的 PCT 申请 PCT/US98/27699 中有进一步的描述。

在图 14、15 和 16 中,一种催化剂载体结构或热交换模数填料体 2028,根据给定的器具,是同轴地放入管筒 2020 内,其长度为管筒 2020 的长度。填料体 2028 每个都是由单张的金属或其它纤维制的多孔筛材料组成的。纤维材料也可以是陶瓷的、玻璃的、碳的纤维或它们的任何结合物。模数填料体 2028 优选紧挨着管筒 2020 的腔放入(或离开小间距)。

有代表性的模数填料体 2028 包括有单张的多孔筛材料。图 16 中的筛材料在填料体 2028 的 2034 一边在折叠线 2030、2031、2032 等等地方折叠,而在管筒 2020 的对面 2036 一边则在折叠线 2030'、2031'

和 2032' 等等地方折叠。折叠线 2030、2030' 在它们之间办公室出平板筛材料的平直区段 2038。折叠线 2031、2031' 构成筛材料的另一个相邻的平直区段 2040。平直区段 2038 和 2040 在它们之间构成，供流体在图 14 中的标称方向 2044 上流动的流体流凹沟 2042。流体流在管筒中的实际方向是复杂的，这是由于下面将要描述的湍流的关系，并且相对于由方向 2044 所定义的管筒纵轴斜着横着流动。

平直区段 2038 和 2040 之间的区域，举例说在折叠线 2030' 和 2031' 之间构成一个近似长方形的中部管筒交界面 2046，它紧挨在管筒 2020 的内表面上。平直区段 2038 和 2048 代表着填料体 2028 中其它平直区段的取向，它们之间是平行的，并与填料体中其它平直区段平行。其结果是有了一个平行平直区段的排 2048，每个平直区段在折叠线处终止，构成与相邻平直区段折叠线间的交界面。中部交界面如交界面 2046 全部紧挨在管筒 2020 的内壁上，优选是具有导热关系。平直区段 2038 和 2040 等等内部连接成一个用折叠线和中间交界面（如交界面 2046）分隔开的单块结构。

平直区段如 2038、2040 和 2060 排起来构成相应的流体凹沟如 2042，这些凹沟在图 16 中 2050 方向上的横向宽度都是相同的。每个凹沟中都放置有发生涡流的叶片 2052、2054 和 2056，例如在凹沟 2058 中。叶片相对于穿过管筒 2020 的流体流方向 2044 都倾斜 45° ，但也可以是别的倾斜角。叶片改变碰撞到叶片上的流体的方向，横向冲到管筒 2020 的内壁表面上，以优化向管筒的传热。叶片 2052、2054 和 2056 仅是附着在平直区段上的几个叶片。在管筒 2020 的轴向流体流方向 2044 上还有与叶片 2053、2054 和 2056 相似的叶片在垂直方向上排成一条直线。交界面与叶片（例如图 16 中填料体边部的叶片 2057 和 2059）都与管筒 2020 的内表面有着热传导接触。因此，模数填料体 2028 是一种折叠成手风琴样式的锯齿结构，它带有由平直区段和中间交界面构成的差不多矩形的凹沟。中间交界面对有些平直区段是有角度的，以配合管筒 2020 内表面的相应曲线，如图 14 所示。

叶片 2052、2054、2056 等等的外形和布局，联系图 17 和 18 可得到最清楚的说明。在图 17 和 18 中，叶片的取向是不同的，但叶片的尺寸对指定的管筒内径来说是相同的，因为对指定的管筒说来，叶片的相对取向并无决定意义，在相应的管筒中，所有模件的取向优选是

同一方向。但是，根据给定的器具，在管筒中对一套指定的模块来说，叶片的取向可对管的纵轴成约 45° ，但也可取不同的角度。

在图 17 中，坯件 2063 中的三个相同的矩形坯件 2062、2062' 是用线筛制成的，筛的材料下面将加描述。代表性的坯板 2062' 是一个长条的矩形板，是纤维筛材料做的板，它有两条相同的平行纵边 64 和两条相同的平行横边 2066。在坯件 2063 上，实线代表穿透的切口。该坯件 2062' 上有多个排成直线的区段 2068、2070 和 2072 等等。这些区段具有不同的长度 L ， L 是相应于该区段（见图 16）横跨管筒 2020 内径上的尺寸的。在每个这样的区段之间有交界面，如交界面 2074、2076 和 2078。如图 16 所示，交界面是在管筒 2020 相对的两侧交替着的。叶片由图 18 中坯板 20104 中的切口 2088 构成，它与坯板和区段的长度方向成 45° ，在图中自左至右伸展。

从图 18 可以最清楚地看出，在坯件 20104 上有代表性的区段 2086 中，叶片如 2080、2082 和 2084 是相同的，并由穿透性切口 2088 构成。叶片 2090 和 2092 比叶片 2080、2082 和 2084 要短，因为它们位于区段的角上，成镜像位置的区段 86 上对角线对面角上的叶片 2094 和 2096 与叶片 2090 和 2092 情况相同，但根据给定的器具两者也可以不相同。

切口 2088 有直线部份 2088' 和切口一端的拐角切口 以及 与切口 2088' 连接的 U 形切口 2098。有代表性的叶片 2084 具有一条用虚线表示的折叠线。在其它区段上，叶片的折叠线没有用虚线画出，但用意是包括有的。坯件 20104 上所有中央区域（除两个端部区段如区段 20102）的折叠线都与折叠线 20100 平行。

各区段都被两条折叠线分隔开，例如折叠线 20106 和 20108 系在区段 2086 和 20102 之间分隔着。区段 20106 和 20108 在它们之间构成中间分界面 20110。另一个中间分界面 20112 是处于相关区段 20118 和 2086 的折叠线 20114 和 20116 之间，等等。

端部区段 20102 的叶片是有别于中间区段的叶片的。端部区域 20102 的叶片 20120、20122、20124 等等的横向宽度较小，并具有弯曲的外部边缘 20128。这些叶片直接紧挨在管筒内表面上，因此具有与管筒 2020 的弯曲内表面的曲率相配的曲率。这些端部区段叶片的位置相当于例如图 16 中横数填料件 2028 的叶片 2054、2057。应当理解，这些附图都是没有比例尺的简图，其本质是用来说明原理，而不是提

供填料体和管筒 2020 中不同部件的确切尺寸关系。

由于图 14-16 中不同模数填料体 2028 的叶片通常是与管筒 2020 的纵轴倾斜 45° ，因此这些叶片都是把流体导向管筒的内表面以使从区段内部向管筒的传热达到最大。这些叶片还造成局部压降即湍流，湍流可使流体流穿过制作模数填料体 2028 的基板材料的筛孔的流量达到最大。筛材料当其两相对表面间的压降相同或很小时，由于其孔的尺寸很小，通常是不会穿透流过流体流的。

区段中筛材料上的孔的大小和间距，优选可结合叶片式湍流发生器来任意选择，以获得要求的大容量混合和穿过结构式填料体筛孔的压降，虽然对本实施方案来说，这样的孔和发生器并不是必不可少的。

现在，将参照下述实施例对本发明作进一步的描述；但是，本发明的范围不应受限于这些实施。

实施例 1

一种由过渡金属元素氧化物的混合物组成的 NO_x 转化催化剂，用 Biger 球磨机在 4000 转/分的条件下研磨 35 分钟，制成固体重量占 19.6% 的淤浆，平均颗粒尺寸为 2.4 微米。往该淤浆混合物中加入以淤浆中固体重量为基数 2% 的 Nyacol 矾土。用 0.4 毫米厚和 90% 孔隙率的 Hastelloy X 微纤维板片做成蜂窝结构，然后将此结构进行浸涂而涂敷上这种淤浆混合物。凹沟中过多的淤浆用 5 巴压力的气刀处理法加以除去。涂敷前重 6.14 克的结构，在涂敷并在 120°C 下干燥 1 小时后重 7.5 克，因此粘着量为 15.4 重量百分数。该涂敷过的蜂窝随后又涂敷第二次，同样用气刀除去蜂窝凹沟中多余的淤浆。第二次涂敷后蜂窝重 8.40 克，生产出了 26.9 重量百分数的样品。另两个重 6.32 和 8.43 克的蜂窝结构也用本实施例所述的方法涂敷，这两个样品的最终重量百分数为 27.9 和 28.6%。这些样品被用来在模拟废气中作除去 NO_x 的催化评估，显示出是有效的除 NO_x 催化剂。

实施例 2

往实施例 1 的 60 克淤浆混合物中加入 60 克的水，使淤浆中的固体含量稀释剂 9.8 重量百分数。将 5.87 克重的蜂窝涂敷上 19.6 重量百分数的实施例 1 的淤浆，并象实施例 1 所描述的那样进行了干燥。该蜂窝结构然后第二次涂敷上 9.8 重量百分数的淤浆，并象实施例 1 所描述的那样作了气刀处理。第二次涂敷的结果是使承载水平达到

21.2 重量百分数。该样品被用来在模拟废气中作除去 NO_x 的催化评估，显示出是有效的除 NO_x 催化剂。

实施例 3

象实施例 1 所描述的那样对第二批催化剂作球磨 5 分钟。往该淤浆中加入以总淤浆浓度为基数、1 重量百分数的 Povidone (PVP) (由 BASF 生产的一种水溶性聚合物产品)。再往该淤浆中加入以淤浆中的固体含量为基数、5 重量百分数的 Nyacol 矾土溶胶。此时已发现固体含量为 23.1 重量百分数。为两个用实施例 1 所用的微纤维材料制成的蜂窝结构作了该 23.1% 淤浆的浸涂，在 120℃ 下干燥了 0.5 小时并在 500℃ 下煅烧了 1 小时后，制得了含有 20.5 和 19.8 重量百分数固体的涂覆产品。对第三个蜂窝结构是将该 23.1 重量百分数的淤浆稀释到 17.8 重量百分数后再浸涂，该涂覆产品的承载水平为 16.3 重量百分数。这些样品被用来在模拟废气中作除去 NO_x 的催化评估，显示出是有效的除 NO_x 催化剂。

15 实施例 4

制成了一个下列规格的填料体：

反应器尺寸

反应器宽	0.05 m
反应器深	0.05 m
包捆高度	0.09 m
包捆体积	2.25E-04 m ³
包捆数量	2
每捆板数	10
反应器总高	0.18 m
反应器总体积	4.50E-04 m ³
填料体比面积	500 m ² /m ³

填料体材料

纤维直径	12 μm
板片厚度	0.8 mm
孔隙率	90%
材料	316 不锈钢

并用下述方法涂敷催化剂：

- 去 NO_x 催化剂用球磨机研磨到平均颗粒尺寸小于 $5\ \mu\text{m}$ 。该催化剂以 15:85 的重量比与水混合，并在钵球球磨机中进行均质化。加入氨把淤浆的 pH 值调节到 8.5。将淤浆输入到涂敷浴中，该浴包括有两个接在电源正极的电极。包捆中的每个板片都分开进行涂敷。板片垂直放下，平行于每个电极并与每个电极保持等距离，板片接在电源负极上。涂层在 9V 下积淀 30 秒钟。从浴中取出板片后，在空气中在 100°C 下干燥 30 分钟，此后在空气中在 500°C 下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率煅烧 30 分钟。

实施例 5

- 在一次标准的去 NO_x 活性试验中使用了新颖的选择性催化还原 (SCR) 去 NO_x 催化剂结构的性能，其外形如实施例 4 所述，试验条件如下：输入 NO_x 浓度为 500 ppm； NH_3 原料气化学计算值为 1.1；温度为 350°C ；空间速度为 10000 l/h；压降为 1.5 毫巴/m (0.06 psi/ft)。在这些条件下测得该含有 0.16 克钒的催化剂结构的 NO_x 还原效率为 92%。这可比得上外形做成蜂窝 (35 cpsi, 2.3g 钒) 的催化剂在同样条件下得到的 NO_x 去除效率 96%。

就 NO_x 而论，该去 NO_x 反应相信是第一等级的。因此，本实施例的催化剂结构达到了第一等级的“去除率/单位催化剂”可比 NO_x 去除率，它比传统结构要快 11 倍。

实施例 6

- 在本例中，使用了与实施例 2 相同的催化剂的性能来研究在低浓度 NO_x 应用中 NO_x 的去除效率。在反应器上游两个不同的点注入氨以后，在该催化剂结构上处理了含有 27 ppm NO_x 的气流。在第一种情况下最终的输入气流是很好混合的，在第二种情况下， NO_x 和 NH_3 在进入催化剂结构以前混合得很差。这些试验（除 NO_x 和 NH_3 的浓度外，试验在与实施例 5 相同的条件下进行）的结果总结如下表：

	混合良好		混合很差	
	蜂窝	MEC	蜂窝	MEC
NO _x , (ppm)	26.5	27	27	27
去除效率 (%)	84	86	18	87
NO _x , 流出 (ppm)	4	4	22	4
NH ₃ , 流出 (ppm)	3	3	22	3

- 筛状 SCR 去 NO_x 结构能保证未混合好的气流在流出时只含有很低量的 NO_x 和 NH₃。这在传统的系统中是做不到的，在传统系统中为不能很好混合，则其性能会急剧下降。

实施例 7

将筛型 SCR-去 NO_x 皱折结构与标准的直通道固体陶瓷蜂窝在模拟气体燃气轮机排气的条件下进行了比较。两种结构用的是同一种催化剂（在 WO₃/TiO₂ 上加 3%V₂O₅）。两种情况下的压降都是 740~840 Pa/m。

- 10 温度 350℃
 入口 NO 20~30 ppm
 NH₃/NO 0.92~1.0
 试验反应器断面 86×90 mm
 试验反应器长度 740~750 mm
 15 表面速度 6.4 m/s

筛型结构

500 m²/m³ 板片表面积

催化剂承载量=0.19 (催化剂重/催化剂重+筛重)

皱折角度=距水平线 60 度

蜂窝催化剂

882 m²/m³

45.9 cpsi

在下面的试验结果中，比速率常数考虑了 NH₃/NO 输入的差别。

5 $k/SV = -\ln(1-x/r)$

式中 k—比速率常数(1/h)

SV—空间速度(原料气容积/结构容积)

x—NO 转化率

r—NH₃/NO 输入

10 试验结果

催化剂	反应器长 (mm)	NO 输入 (ppm)	NH ₃ /NO	NO 转化率	NH ₃ 逃逸 (ppm)	k (1/h)
蜂窝	740	26	0.92	80.4%	0.7	27800
筛状	750	21	0.95	86.9%	0.7	33153

本实施例清楚地显示出，筛型皱折结构能比同体积的固体陶瓷蜂窝结构除去更多的 NO。

实施例 8

15 在本例中，将陶瓷固体蜂窝结构的顶部 250 mm 除去，一种情况是代之以有催化剂的筛状皱折结构，另一种情况是代之以有同样皱折外形但不带催化剂的金属箔。以此来评估在蜂窝之前改善混合对氨逃逸(未经反应的氨)的影响。

试验结果

催化剂	反应器长 (mm)	NO 输入 (ppm)	NH ₃ /NO	NO 转化率	NH ₃ 逃逸 (ppm)	k (1/h)
60°筛+蜂窝	750	25	0.99	87.7%	0.3	29270
60°箔+蜂窝	750	28	0.95	83.4%	1.25	29201

20 本实施例的试验结果显示，加有催化剂的混料体皱折部件与直通道蜂窝相结合，在转化氨上要比未加催化剂的皱折混料体下接直通道固体陶瓷蜂窝有效得多。此外，将实施例 7 和 8 加以比较可以看出，使用混料体(加催化剂或不加催化剂)皱折结构加上蜂窝在除去 NO_x 方面可比同长度的单是蜂窝更加效。

实施例 9

25% (以固体重量计) 的 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化材料淤浆用球磨方法制成 <1 微米大小。该淤浆材料的固体含量用加入去离子水的方法减到 10%。往该淤浆中加入以淤浆中的固体重量计 2% 的用硝酸稳定了的氧化

5 锆溶胶。此外, 还往该淤浆中加入以淤浆中的固体重量计 1% 的硫酸铵。

用该淤浆涂敷了用高纯度硅石纤维做的板片, 板片尺寸为 2.5 cm × 3.5 cm, 厚 0.8 mm, 空隙容积为 95%。浸涂后在 120℃ 下干燥 1 小时。又用此淤浆作了第二次催化剂浸涂, 又在 120℃ 下干燥 1 小时。干燥后在 350℃ 下煅烧 4 小时。催化材料在硅石纤维板片上的吸收量为 70% (根据涂覆好的板片的最终重量)。将这样制备出来的催化剂作了它还原

10 NO 能力的试验。

试验条件为:

NO 浓度: 410 ppm

NH₃ 浓度: 390 ppm

15 氧浓度: 5%

CO₂ 浓度: 13%

H₂O 浓度: 8%

观测到在温度为 300℃、空间速度为 25000h⁻¹ 下 NO 的转化率为 86%。

20 所有出版物的公开内容, 包括专利和已出版的专利申请的公开内容, 都以同样的范围作为参考文献引入本说明书, 就好像每个出版物都是以特定的和个别的方式引作参考文献一样。

但应当理解, 本发明是不局限于上述具体实施方案的。本发明可以用所具体描述的不同的方式来实现, 但它极处于所附权利要求的范围之内。

25

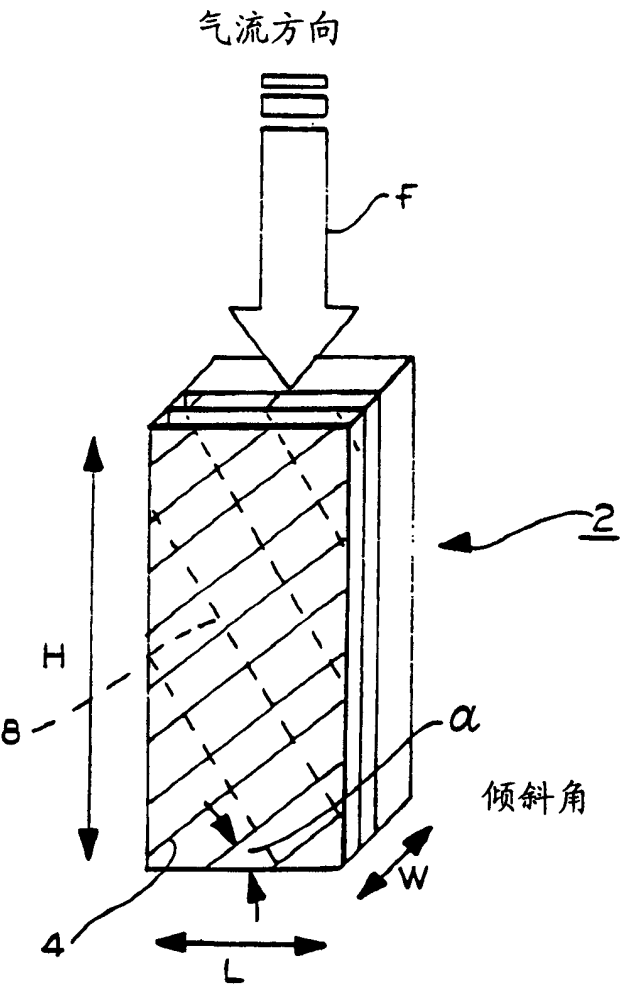
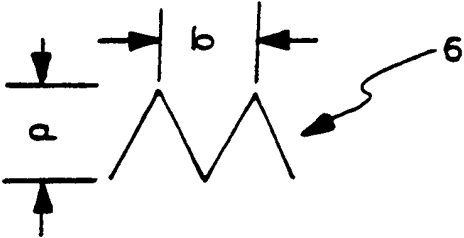


图 1



a = 皱折高度
b = 齿距

图 1a

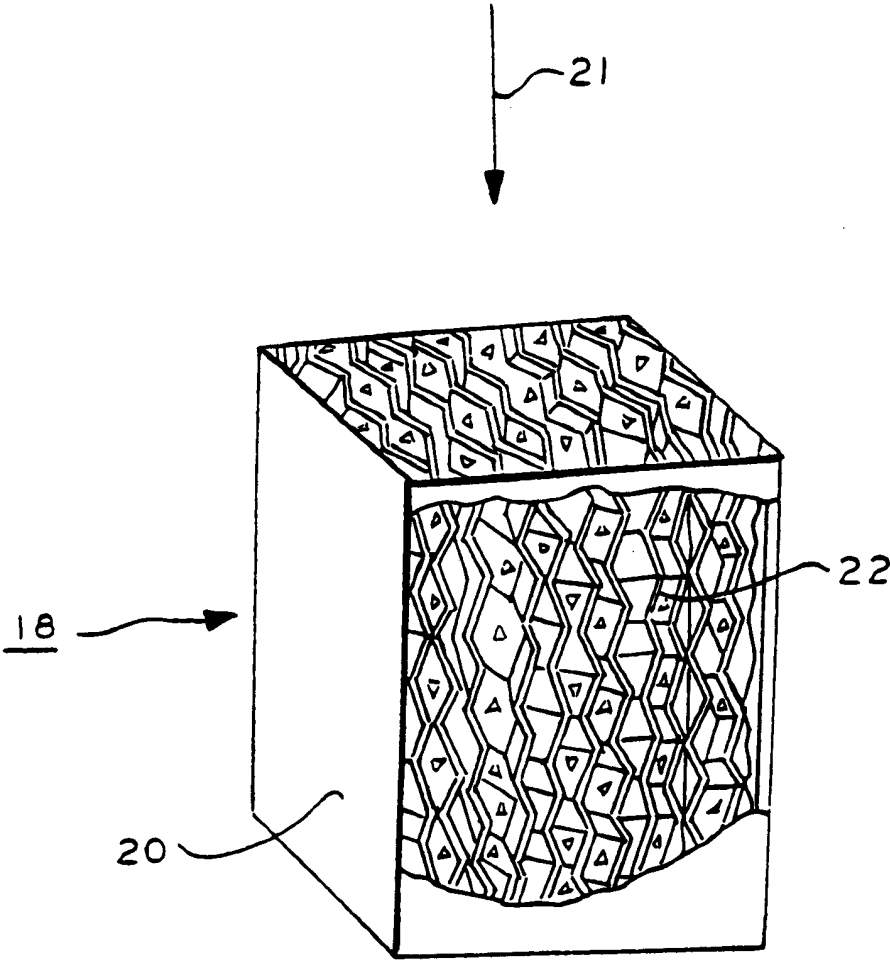


图 2

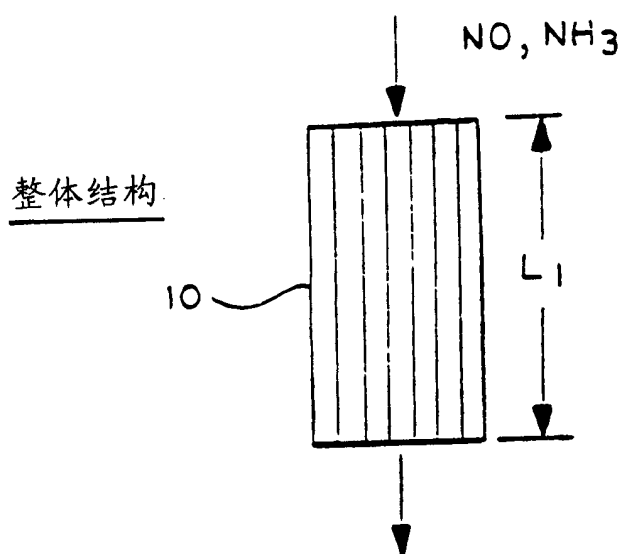


图 3a

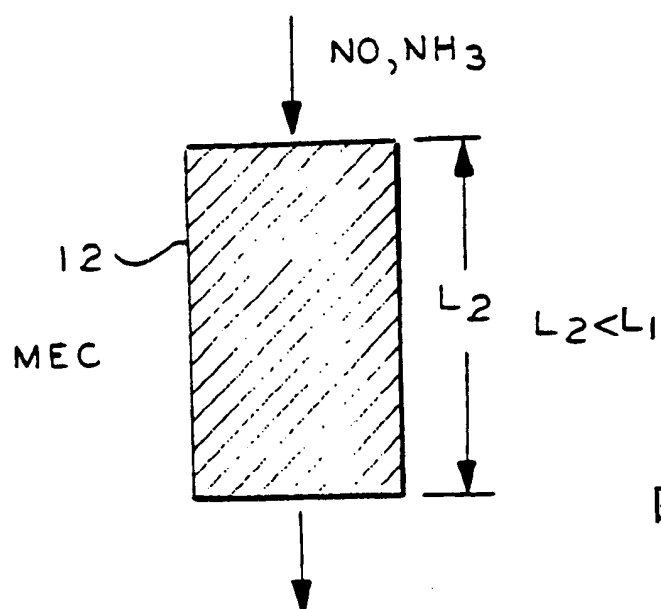


图 3b

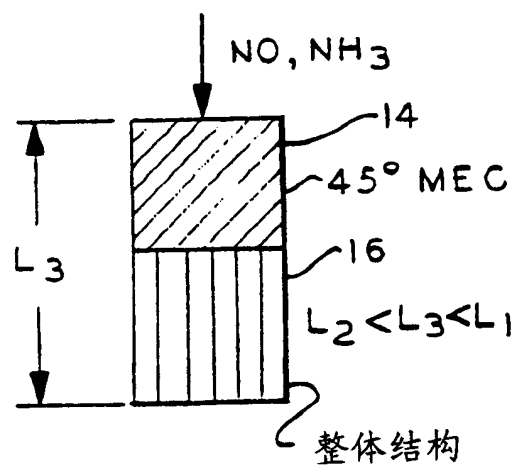


图 3c

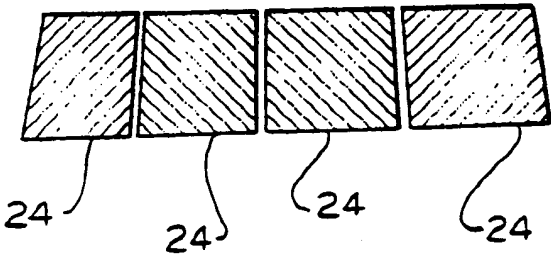


图 4

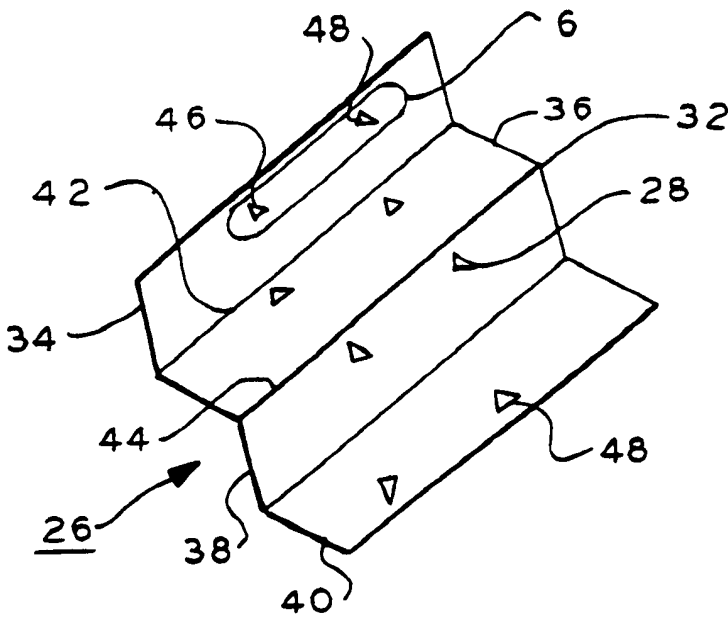


图 5

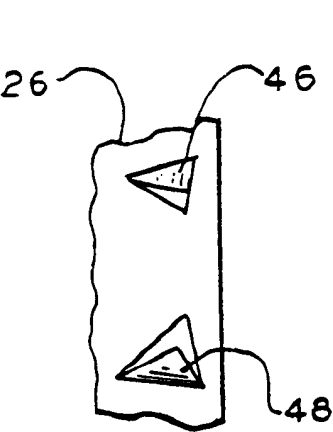


图 6

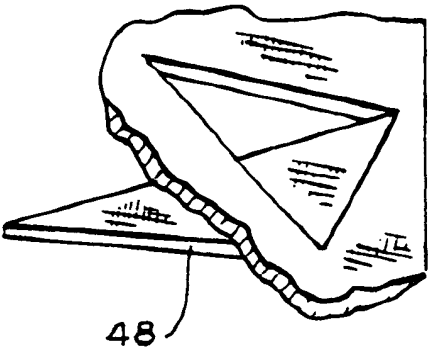


图 7

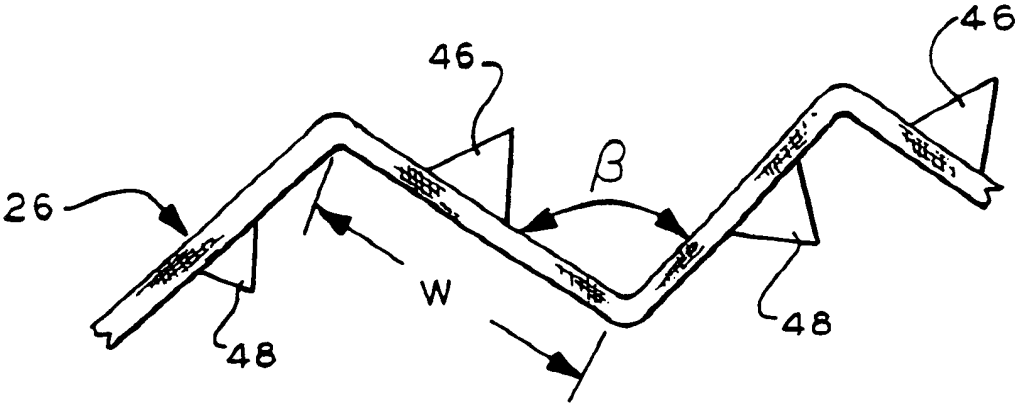


图 8

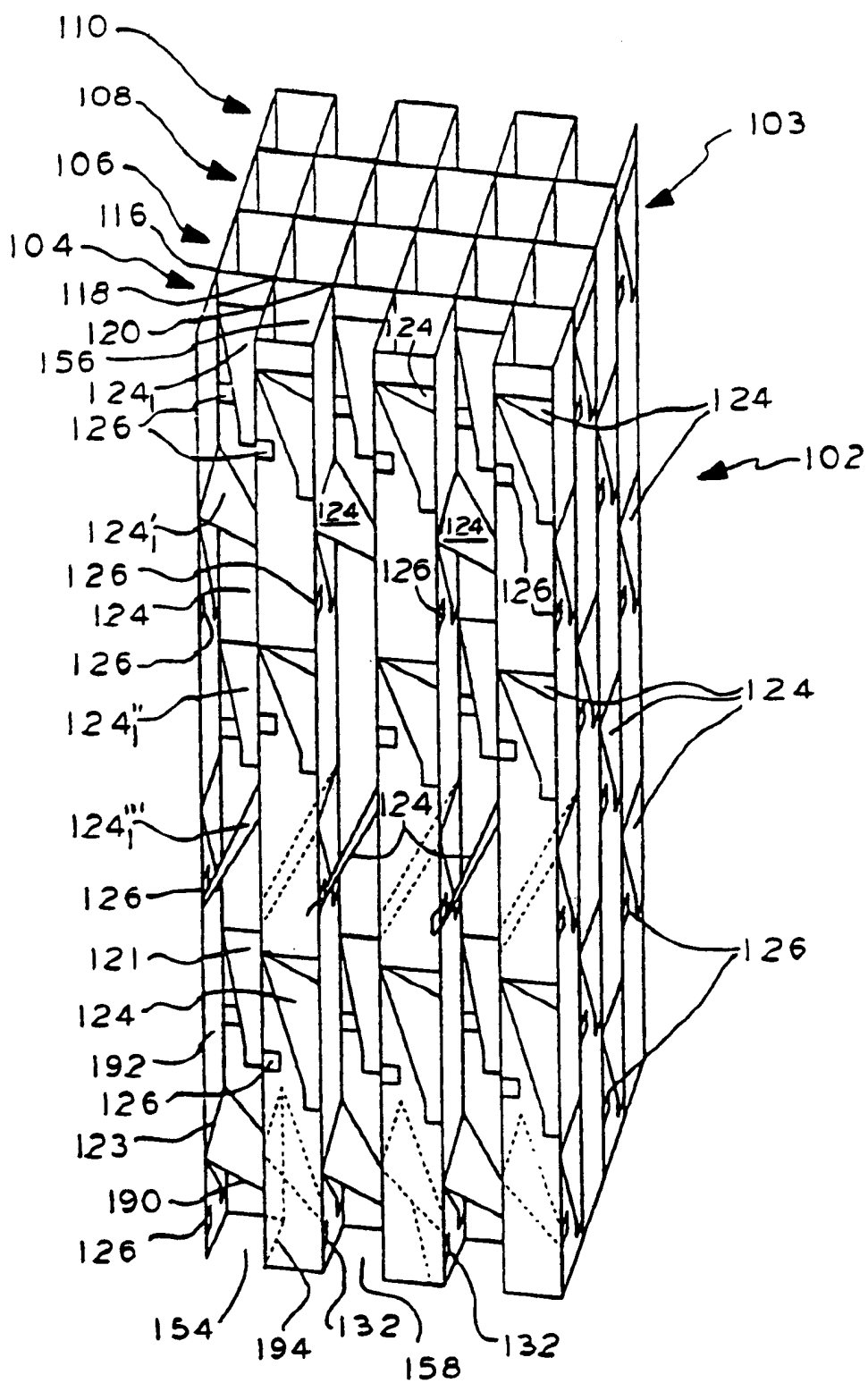


图 9

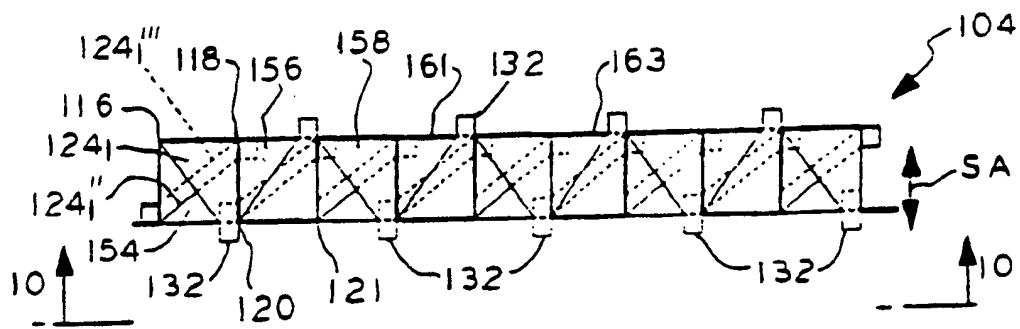


图 10a

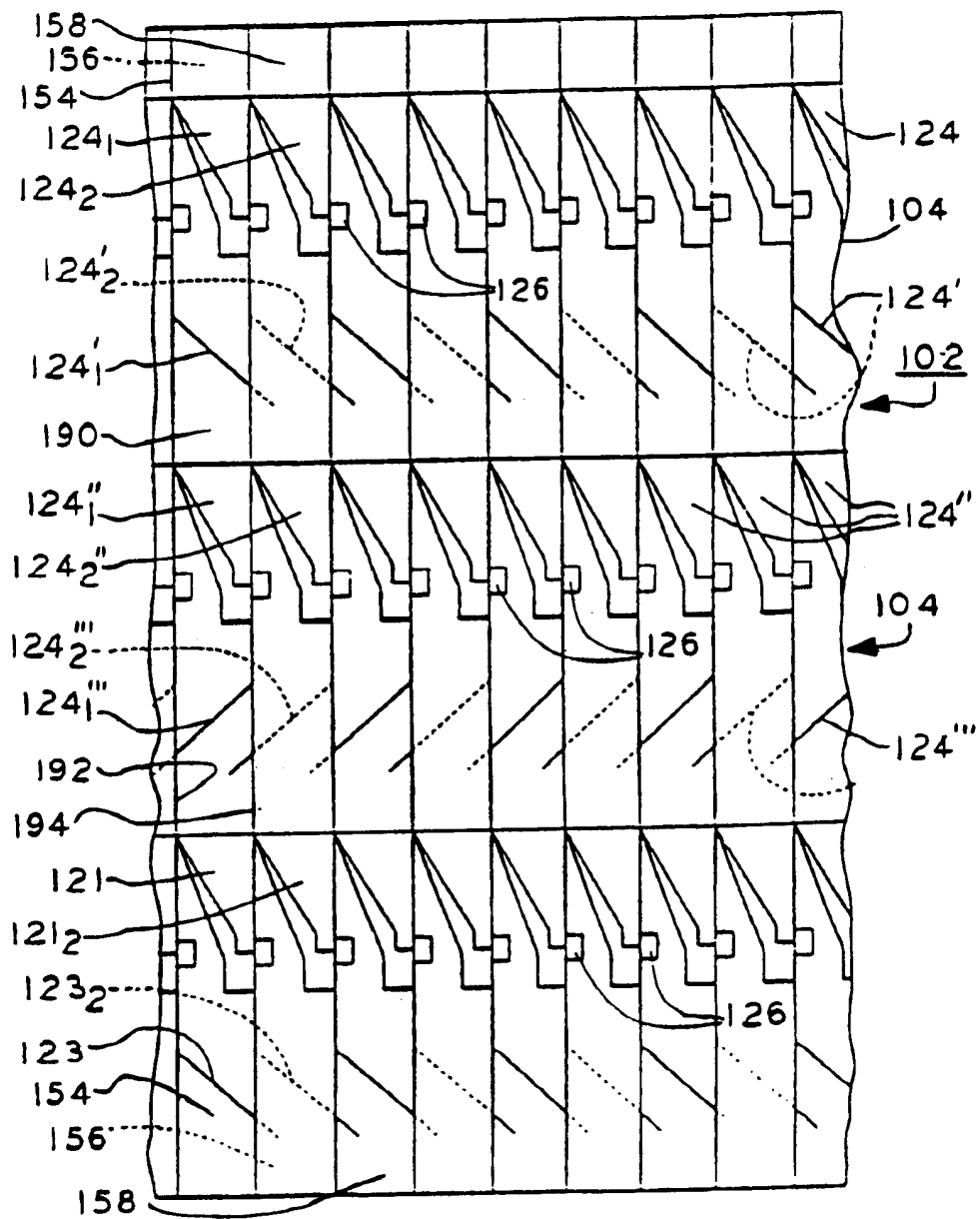


图 10

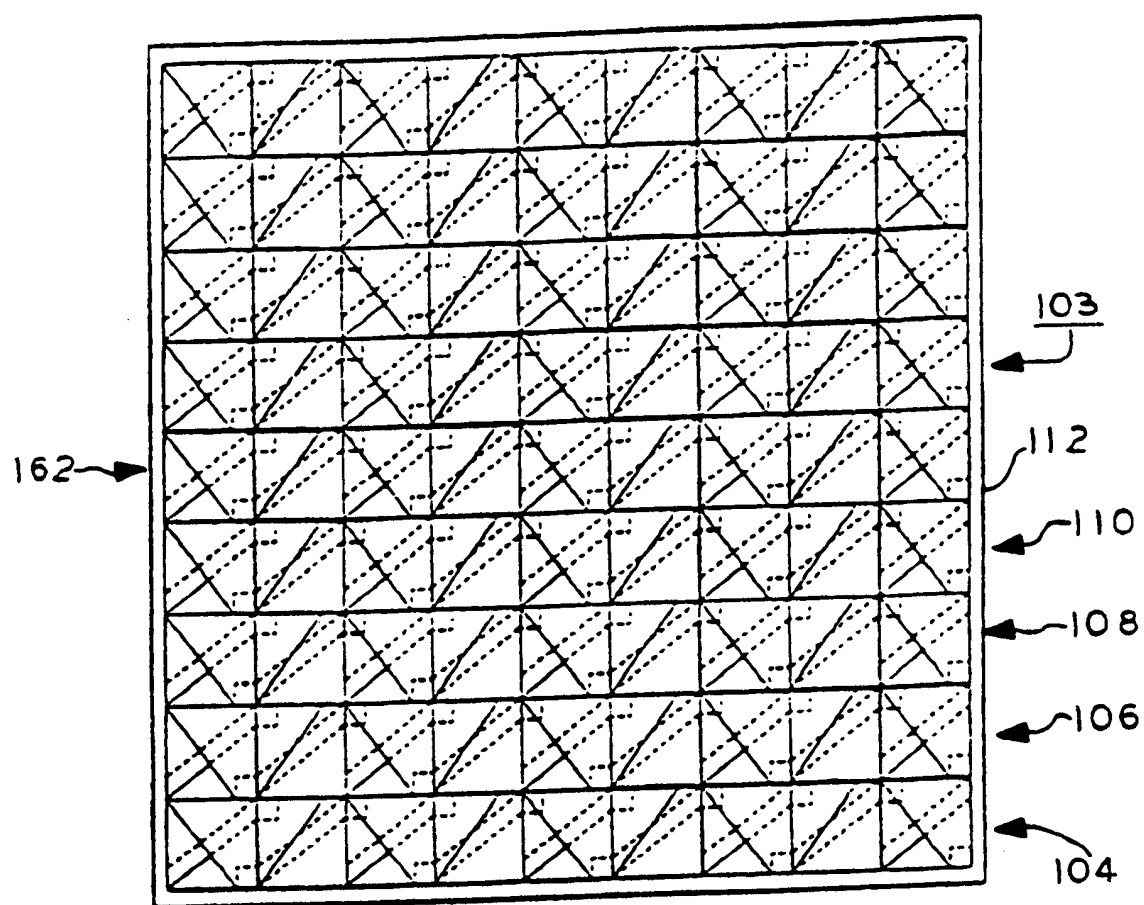


图 11

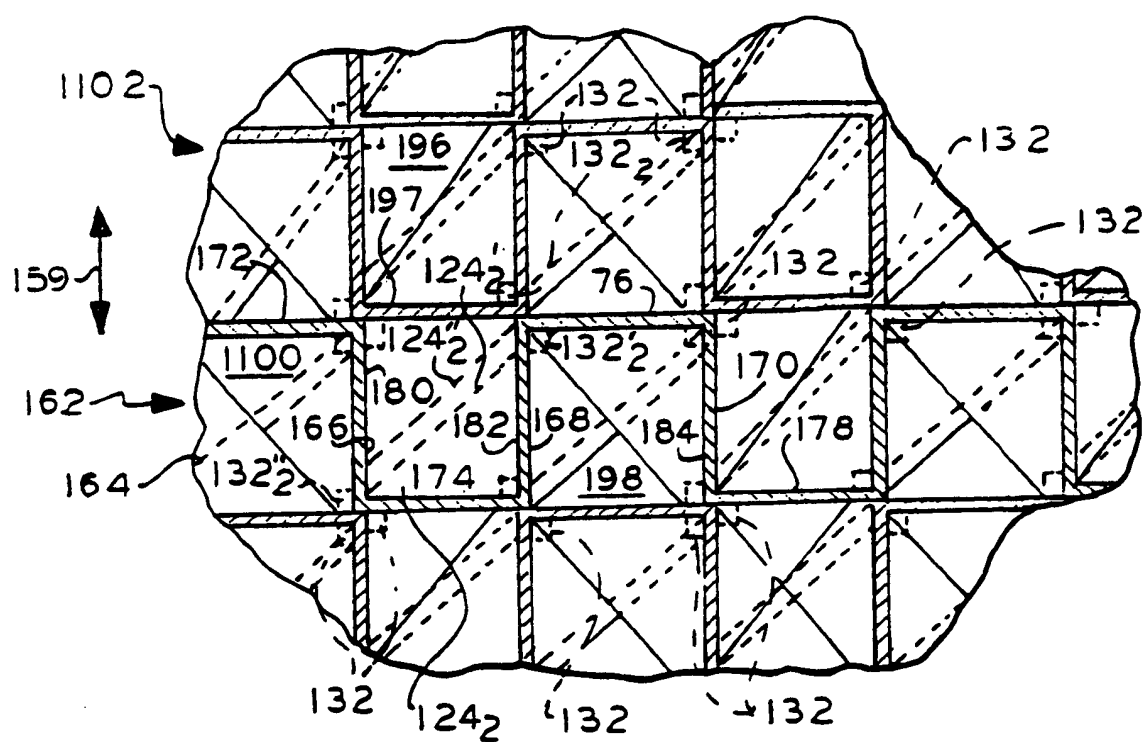


图 12

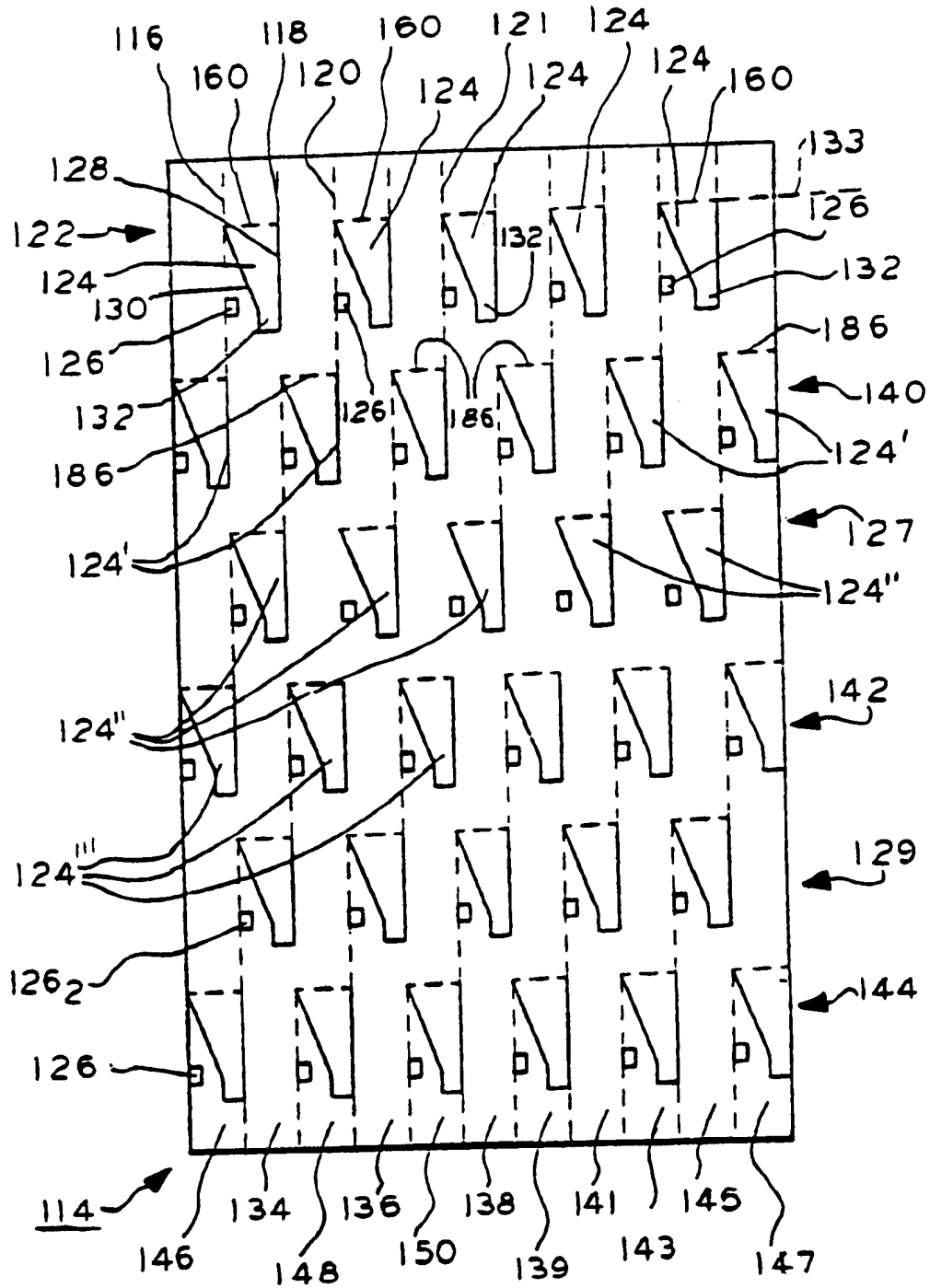


图 13

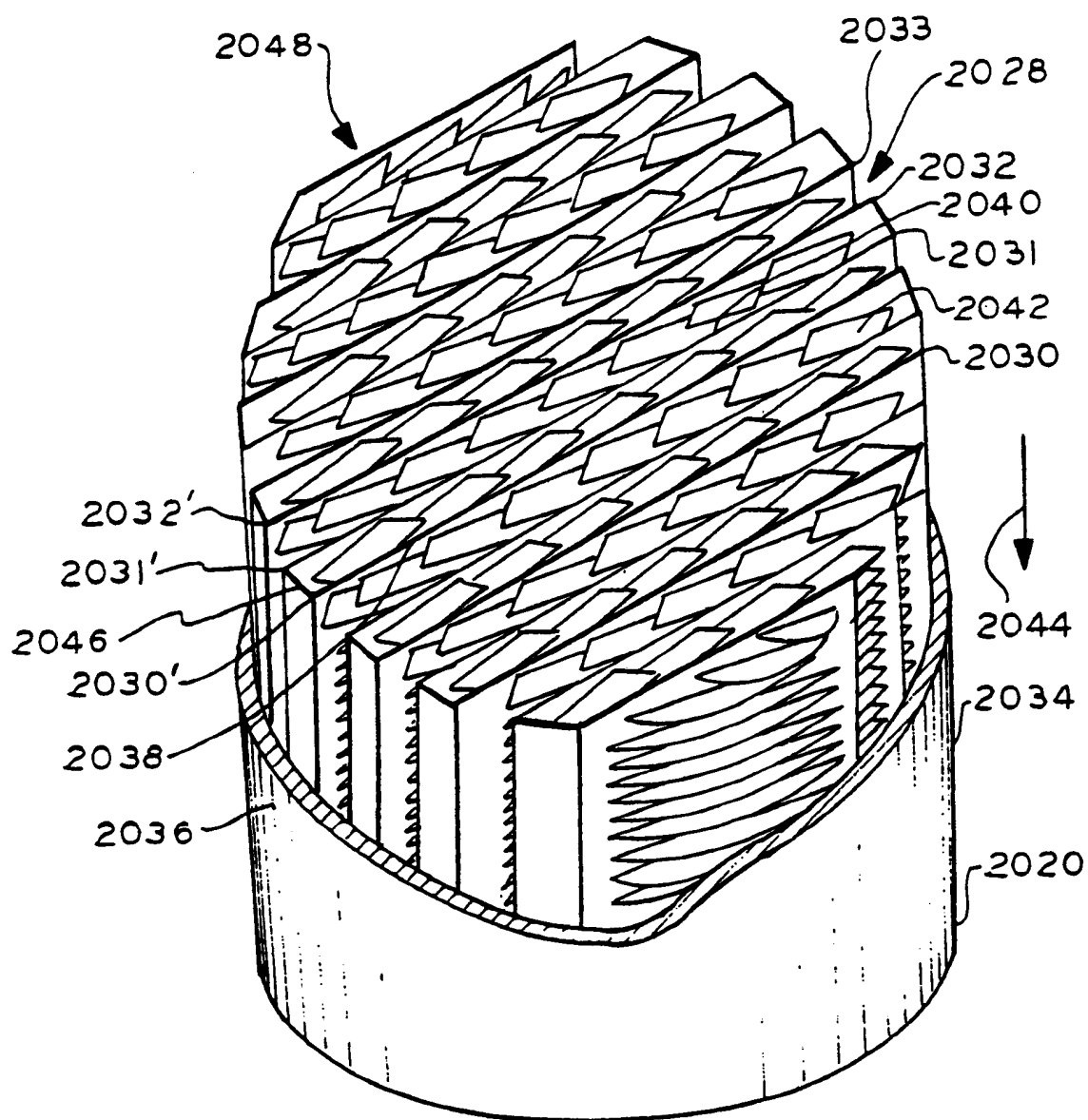


图 14

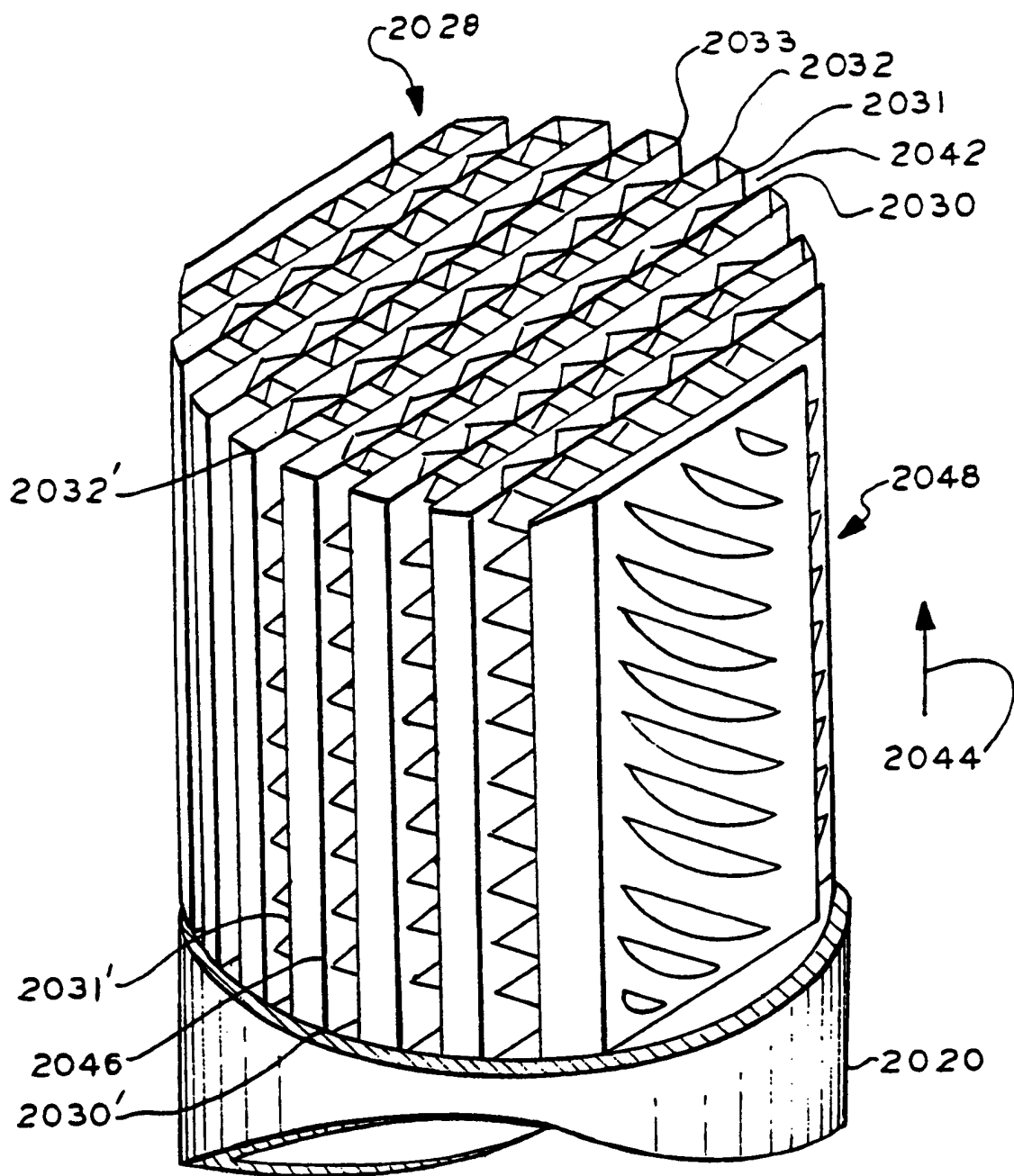


图 15

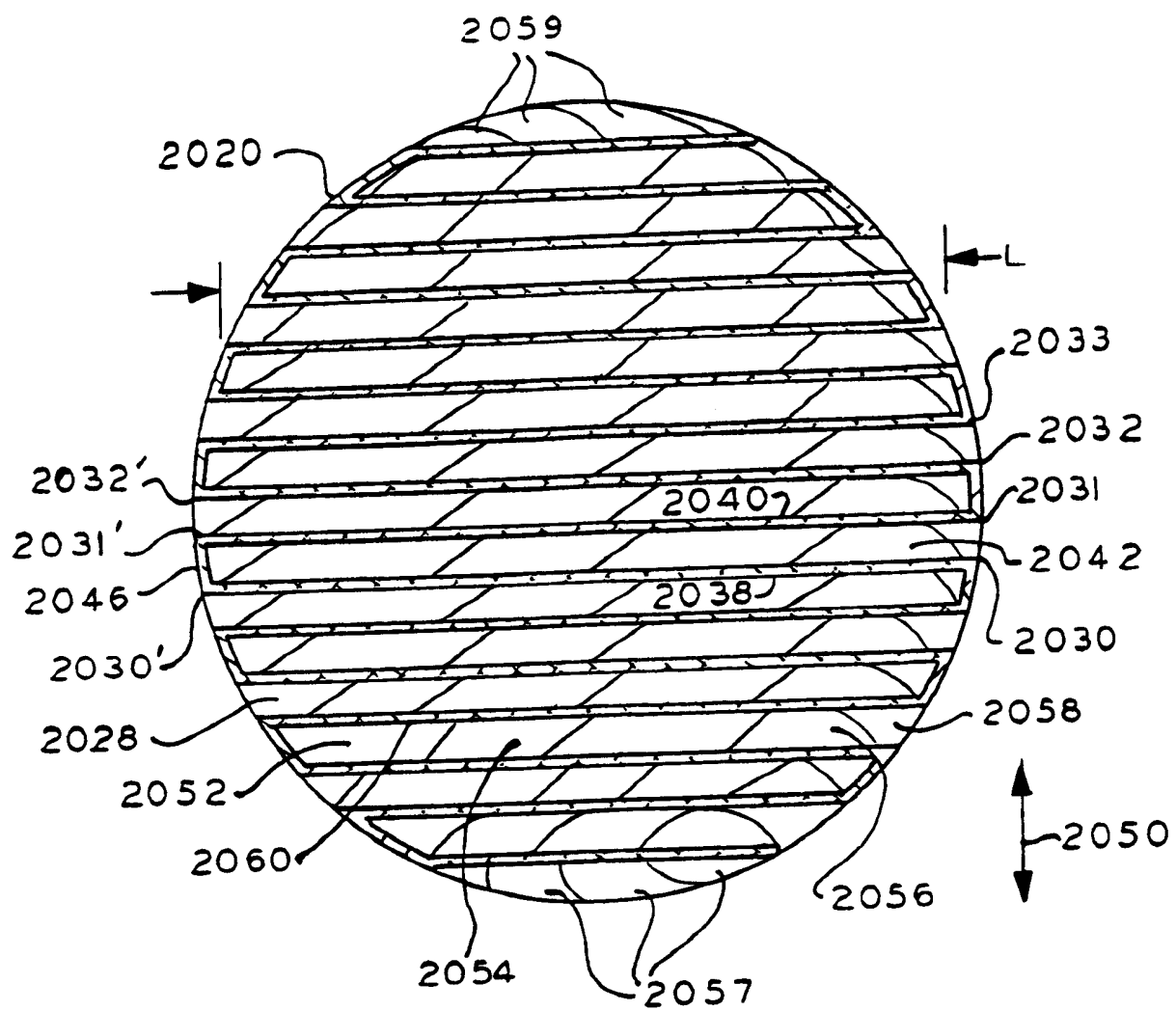


图 16

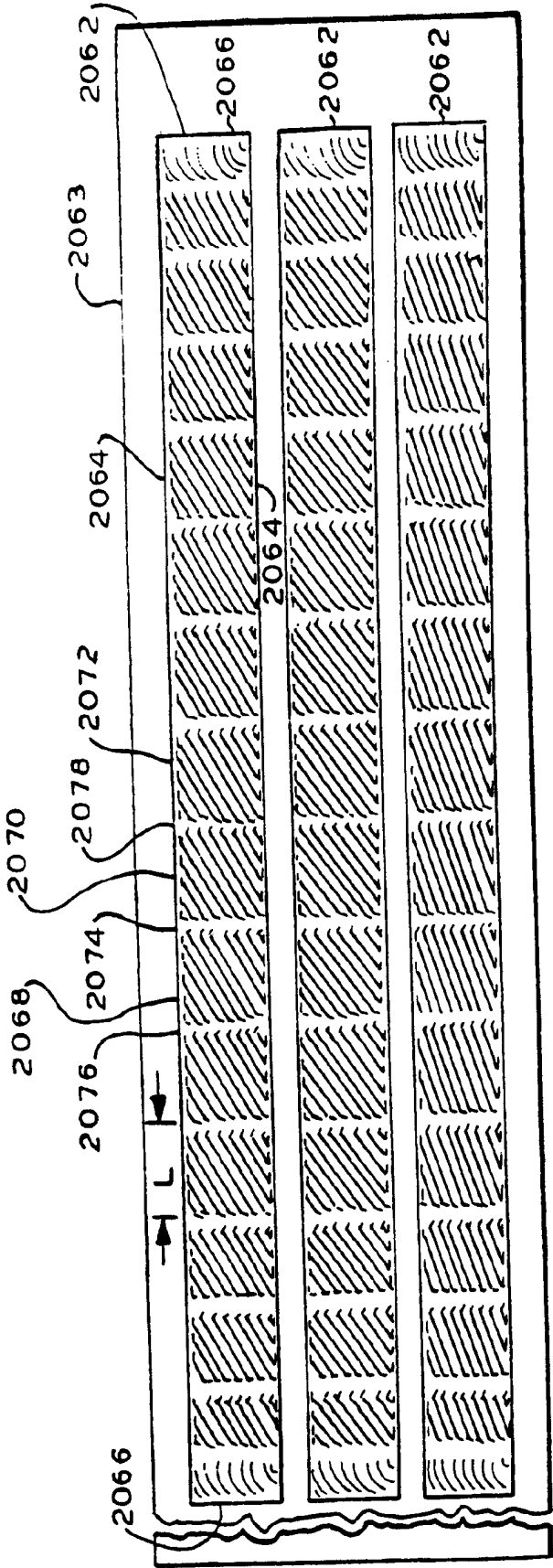


图 17

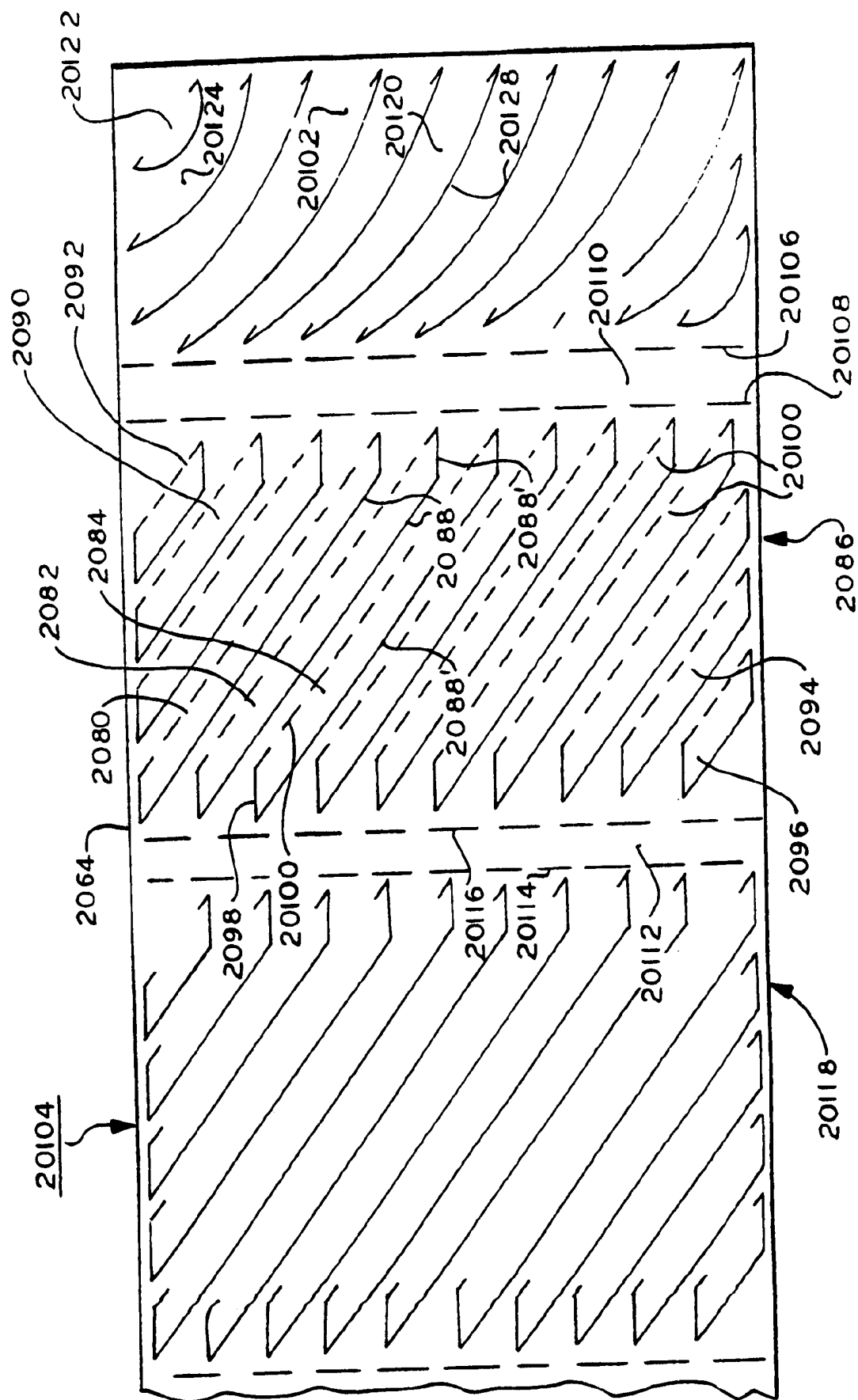


图 18

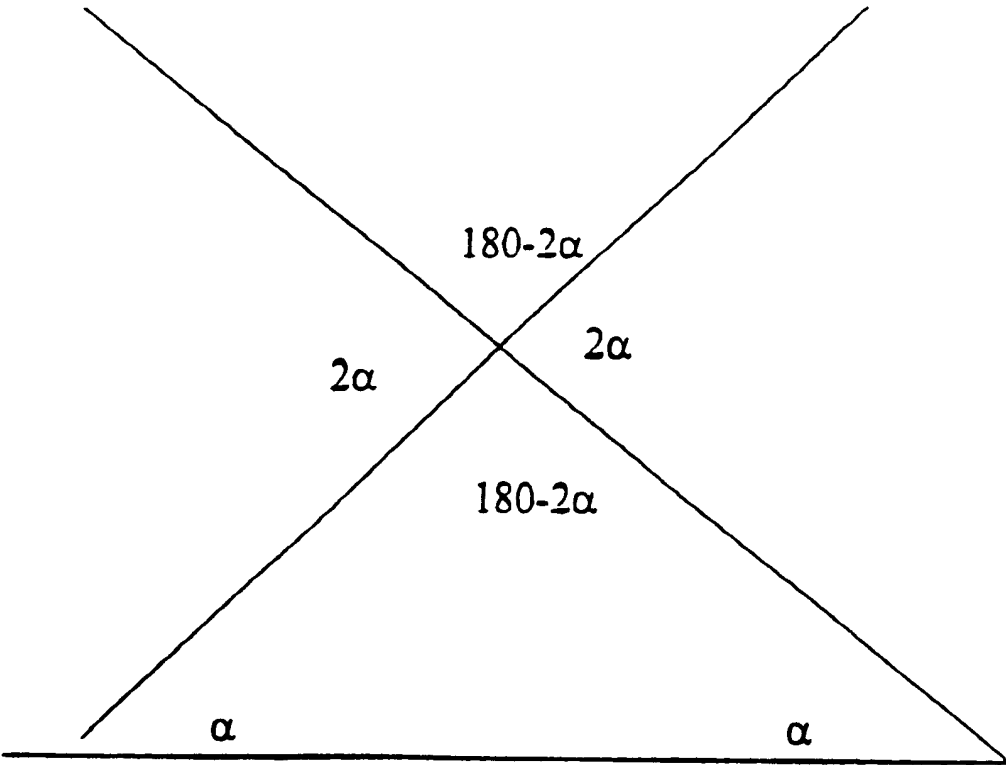


图 19