



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년02월24일

(11) 등록번호 10-1597061

(24) 등록일자 2016년02월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 39/14 (2006.01) B01D 39/00 (2006.01)

B01D 46/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7005227(분할)

(22) 출원일자(국제) 2007년10월30일

심사청구일자 2014년02월27일

(85) 번역문제출일자 2014년02월27일

(65) 공개번호 10-2014-0035535

(43) 공개일자 2014년03월21일

(62) 원출원 특허 10-2009-7008797

원출원일자(국제) 2007년10월30일

심사청구일자 2012년10월11일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/082921

(87) 국제공개번호 WO 2008/055126

국제공개일자 2008년05월08일

(30) 우선권주장

60/863,448 2006년10월30일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP57077019 A

JP05184648 A

JP62193631 A

(73) 특허권자

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

우드, 토마스 이.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

탄, 충슈

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 1 항

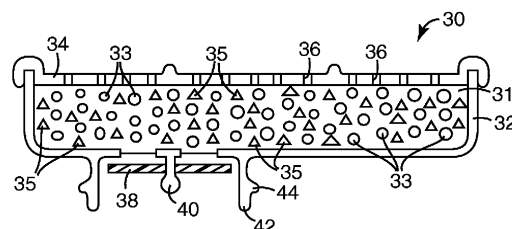
심사관 : 한재섭

(54) 발명의 명칭 아민 민감성 함침제 및 아민 민감성 기재와의 상용성이 향상된 시아노-함유 오염물을 제거하
는 데 효과적인 여과제를 포함하는 필터 매체 제조방법

(57) 요약

본 발명은 아민 작용성 재료를 전이금속과 예비 반응시켜 아민-금속 배위 착물을 형성함으로써 얻어지는 함침제
를 함유하는 필터 매체에 관한 것이다. 착화된 아민은 아민 민감성 공-함침제 또는 아민 민감성 기재와 훨씬 더
상용성이 있다. 또한, 아민이 착화된 하더라도, 함침제는 시아노-함유 증기 및 아민이 여과 효능을 갖는 다른
오염물의 제거에 대해 높은 활성을 유지한다. 따라서, 유리하게는 필터 매체는 금속계 촉매를 지나치게 억제하
거나 피독하는 바람직하지 못한 효과 없이 금속계 촉매(예를 들어, 백금, 금 또는 다른 활성 전이금속을 포함하
는 촉매)의 존재 하에 시아노-함유 증기 또는 다른 아민-표적 오염물을 공기 및 다른 유해한 기체로부터 제거하
는 데 사용될 수 있다. 아민-함유 배위 착물은 또한 이와 달리 착화되지 않은 동일한 아민 재료에 비해 일렉트
릭 특성을 갖는 기재와 더욱 상용성이 있다.

대표도 - 도7



(72) 발명자

브레이, 래리 에이.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

팬슬러, 듀안 디.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

허버티, 존 에스.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 활성탄을 포함하고, 구리 또는 아연이 내부에 함침된 지지 기재를 제공하는 단계;
- b) 단계 (a) 후에 비-벌크 접촉 기술(non-bulk contact technique)을 사용하여 아민 작물을, 상기 활성탄을 포함하고, 구리 또는 아연이 내부에 함침된 지지 기재 상에 적용하는 단계
- 를 포함하는 공기 필터 매체 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 적어도 아민 리간드 및 전이금속 함유 화학종을 포함하는 예비 형성된 작물이 기재 상에 함침된 필터 매체에 관한 것이다. 아민-함유 작물은 다르게는 아민 민감성인 재료와 매우 상용성이 있다.

배경 기술

- [0002] 표면적이 확장된 기재 입자, 예를 들어, 활성탄, 알루미늄, 제올라이트 등은 공기로부터 광범위한 오염물을 제거할 수 있기 때문에 공기 여과(air filtration)에 널리 사용된다. 이들 재료의 고도로 다공성인 구조는 여과 용도에 매우 적합한 표면적이 큰 매체를 생성한다. 활성탄의 경우, 다공성은 제조 중의 "활성화" 단계 동안의 제어된 산화로 인한 것이다. 활성탄은 수십 년간 공기 여과에 사용되어 왔다.
- [0003] 직접 흡착에 의해 카본이 공기로부터 오염물을 제거하는 능력은 기체 분자와 카본 표면 사이의 분자 규모의 상호작용(molecular-scale interaction)에 좌우된다. 이러한 상호작용의 정도는 카본의 물리적 및 화학적 표면 특성, 기체 화합물의 분자 모양 및 크기, 여과될 기체 스트림 중의 기체 화합물의 농도, 카본 상(carbon bed)에서의 체류 시간, 온도, 압력 및 다른 화학물질의 존재를 포함하는 인자들에 좌우될 수 있다. 경험적으로, 단일 오염물에 대해서는, 흡착의 정도는 일차적으로 비등점에 좌우된다. 일반적으로, 비등점이 높을수록, 카본이 화학물질을 제거하는 용량이 커진다.
- [0004] 따라서, 카본은 그 자체로는 보다 낮은 비등점의 기체 또는 증기를 공기로부터 제거하는 용량이 크지 않다. 화학물질을 카본에 혼입하여 보다 낮은 비등점의 기체 또는 증기에 대한 여과 능력을 제공하는 처리법이 고안되었다. 이러한 처리법은 일반적으로 "함침" 방법이라고 알려져 있으며, 처리의 결과는 "함침된" 카본이다. 함침된 카본의 예가 미국 특허 제3,436,352호, 제4,443,354호, 제4,801,311호, 제5,113,856호 및 제5,344,626호에 기재 및 도시되어 있다.
- [0005] 이번 세기가 지나면서, 활성탄 함침이 진보하여 광범위한 상이한 오염물을 공기 및 다른 기체로부터 제거하는데 다양한 함침제를 이용할 수 있게 되었다. 군사적 용도에 사용되는 필터 매체 입자의 유형과 산업 용도에 사용되는 필터 매체 입자의 유형은 일반적으로 구별되었다. 군사적 요건에 의하면, 필터 매체 입자는 일정 범위의 화학물질들을 제거할 수 있을 필요가 있으며, 따라서 다성분 함침 제형이 고안되었다. 산업적으로는, 위험 요소(hazard)의 특성이 사전에 알려져 있는 경우, 알려진 위험 요소에 적합한 필터를 선택하는 것이 일상적이었다. 결과적으로, 특정 유형의 화학물질 또는 특정 부류의 화학물질에 대한 능력을 갖는 필터가 산업 용도로 개발되었다.
- [0006] 시간에 지남에 따라, 시판 중인 장비의 디자인이 필수적인 성능 요건을 충족시킬 수 있다는 것을 보장하기 위해 승인 시스템과 함께 호흡기 보호 장비의 선택 및 사용에 대한 규제 체계(regulatory structure)가 발전되었다. 이러한 승인 시스템은 국제적 범위에 걸친 산업적 용도로 생성되었다. 여기에는 유럽 및 세계 다른 곳에서 광범위하게 채택되는 유럽 규격 시스템(European Norm system)이 포함된다. 다른 예로는 미국, 캐나다 및 다른 나라들에서 채택된 미국 국립 직업 안전 건강 연구소(National Institute for Occupational Safety and Health) 승인 요건이 있다. 군사적 요건에 있어서는, 북대서양 조약 기구에 의해 일부 국제적으로 합의된 표준이 있지만, 성능 명세는 각 나라의 필요에 의해 결정된다.

- [0007] 카본 처리에 대한 초기 미국 특허는 1차 세계대전 전투에서 활동하는 병사를 보호하기 위해 개발되었다. 조슈아 씨. 웨첼(Joshua C. Whetzel) 및 알.이. 윌슨(R.E. Wilson)의 특허(미국 특허 제1,519,470, 1924년)는 구리 염을 사용하여 이어서 금속 또는 산화물로 분해하고 입상 활성탄을 함침시키는 것을 설명하고 있다. 이러한 기술은 "웨틀라이제이션"(Whetlerization)으로, 카본 제품은 "웨틀라이트"(Whetlerite)로 알려지게 되었다. 시간이 지남에 따라 이러한 기술의 변형들이 개발되었다 - 예를 들어, 하기의 특허 미국 특허 제2,920,050호, 미국 특허 제2,920,051호, 독일 특허 제1,098,579호, 프랑스 특허 제1,605,363호, 일본 특허 제7384,984호, 및 체코 특허 제149,995호를 참고하라.
- [0008] 2차 세계대전 동안, 함침된 카본의 사용에 대한 상당한 기술적 연구가 이루어졌다. 이러한 분야에서 미국의 연구가 문헌["Military Problems with Aerosols and Nonpersistent Gases", Chapter 4: "Impregnation of Charcoal", by Grabenstetter, R.J., and Blacet, F.E., Division 10 Report of US National Defense Research Committee (1946) pp.40-87]에 요약되어 있다. 이 보고서는 많은 함침제 제형에 대한 심도있는 보고 (in depth coverage)를 제공한다.
- [0009] 영국은 다소 상이한 함침 방법을 추구하였는데, 이에 의하면 산화구리를 탄화 및 활성화 전에 석탄과 혼합하여 활성탄이 그 구조 전체에 분포되는 금속 구리를 함유하도록 하였다. 이러한 재료는 2차 세계대전의 UK 필터 카본(filter carbon)의 기초가 되었다.
- [0010] 카본이 염화시안(CN)을 제거하는 능력은 아민 피리딘의 적용에 의해 또는 별도로 6가 크롬으로 함침시킴으로써 향상되었다. 피리딘 함침제와 조합되는 카본의 이러한 형태가 1970년대에 제조된 일부 군용 호흡기 필터에 사용되었다. 6가 이온 형태의 크롬은 잠재적인 폐암 발암물질로서 확인되었기 때문에, 최근에 그리고 1970년대 초반으로 거슬러 올라간 시기에 착수된 과제는 함침제로서 크로메이트 염(chromate salt)을 사용하지 않거나 또는 그 수준을 감소시킨 제형을 조사하였다.
- [0011] 한편, 더 최근의 연구는 함침된 카본에 대한 유기 화합물의 첨가가 습윤 에이징(wet aging) 후에 관찰되는 염화시안에 대한 활성의 손실을 어떻게 최소화할 수 있는지를 연구하였다. 미국, 영국, 프랑스 및 다른 나라들에서 다양한 아민을 사용한 실험이 착수되었다. 염화시안에 대한 습윤 에이징 성능을 향상시키는 것으로 밝혀진 이러한 재료 중 하나가 트라이에틸렌다이아민(TEDA, DABCO, 또는 1,4-다이아자바이사이클로-2,2,2-옥탄과 같은 다른 명칭으로도 또한 알려져 있음)이다. 카본에 함침시, TEDA는 고도로 친핵성이며 자체적으로 염화시안에 대한 보호가 가능한 것으로 밝혀졌다. 이론적으로는 TEDA가 염화시안과 직접 반응하고/하거나 염화시안의 가수분해를 촉매할 수 있을 것이라고 제안한다. TEDA는 또한 공기 및 다른 기체로부터 메틸 브로마이드 및 메틸 요오다이드를 제거하는 데 아주 효과적이다. TEDA는 카본에 강하게 흡착되며, 안정하며, 낮은 수준에서 효과적이다. TEDA는 실온에서 고체이나 쉽게 승화된다.
- [0012] 최근, 군대의 전통적인 역할은 다소 예상가능한 전장의 전투로부터 평화-조성 및 평화-유지 역할 및 비상 대응 시 민간 당국(civilian authorities)을 지원하는 역할을 포함하는 것으로 변화되었다. 이러한 활동은 우발적인 또는 고의적인 화학물질의 방출에 대응하는 것을 포함할 수 있다. 이러한 사건은 전통적으로 군사적 위협과 관련되었던 화학물질을 포함할 수 있거나 또는 산업계에 통상 사용되는 위험한 화학물질을 포함할 수 있다. 이러한 위험 요소에 대한 대응은 궁극적으로 아마도 민간 당국 및 군사 당국 모두와 관련될 것이며 군사적 성능 요건뿐 아니라 산업적 승인을 충족시키는 보호 시스템이 아마도 필요할 것이다.
- [0013] 여과제 보호 시스템은 화학물질 방출 지점에서 다소 떨어진 곳에서 다양한 과업을 수행하는 병사에게 적합하다. 이러한 경우에, 위험 요소에 신속하게 지체 없이 대응할 수 있는 것이 가장 바람직하다. 그러나, 종래에는 적합한 필터를 선택하기 위하여 위협물(threat)을 우선 확인해야 할 필요가 있을 수 있으므로 지연은 불가피할 수도 있을 것이다. 가능성 있는 광범위한 위험 요소에 대응할 수 있도록, 많은 상이한 유형의 필터의 목록 물품(inventory)을 가지고 다녀야 할 필요가 있었다. 많은 상이한 위험 요소에 대한 보호를 제공할 수 있는 일 필터 유형을 갖는 것이 훨씬 더 바람직할 것이다. 이러한 다목적 필터는 바람직하게는 산업적 및 군사적 요구 둘 모두를 충족시킬 것이다.
- [0014] 추가적으로, 건물, 광산, 차량, 산업, 민간, 군사, 해운 및 항공 설비에서 화재에 의해 발생하는 독성 연소물 또는 다른 유해 생성물에 대한 보호에 대한 요구가 오랫동안 있어왔다. 일산화탄소는, 특히, 유기 재료의 불완전 연소에 의해 형성되는 독성 기체이다. 일산화탄소는 혈액 헤모글로빈과 결합하여, 신체 세포들에 산소를 운반하는 데 효과가 없는 카르복시헤모글로빈을 형성한다. 1-2 체적% (10,000 내지 20,000 ppm)의 CO를 함유하는 공기의 흡입은 수분 이내에 사망을 야기할 것이다. 미국 국립 직업 안전 건강 연구소(NIOSH)에 의하면 1200

ppm을 초과하는 CO 농도는 생명 및 건강에 즉각적으로 위험한 것으로 간주된다.

- [0015] CO는 많은 화재 사망의 원인이 된다. 이는 또한 한정된 공간에서 폭발물이 사용되거나 또는 광부들이 신선한 공기의 공급 없이 폐쇄된 공간에 갇히게 되는 광산 작업 시에 직면하게 된다. CO는 또한 가솔린 또는 디젤 동력식 내연기관의 배기 가스에 존재한다. 불량하게 작동되는 엔진, 기계, 가열 기구, 환기 기구, 공조 기구, 및 다른 기구가 또한 CO를 배출하여, 건물 및 차량 내의 공기를 오염시킬 수 있다. 결과적으로, 사람이 이 기체에 직면할 수 있는 이러한 환경 및 다른 환경에서 CO에 대한 보호가 강하게 요구된다.
- [0016] 소방관 및 다른 응급 대응 요원은 CO에 대한 보호를 제공하기 위해 실린더 내의 압축 공기 또는 산소를 사용하는 자급식 호흡기(self-contained respirator)를 구비하고 있다. 이러한 장치는 무겁고, 체적이 크며, 고가인 경향이 있으며, 효과적인 사용을 위해 전문적인 훈련이 필요하다. 일반적으로 이러한 장치를 일정 지역의 모든 사람이 구비하는 것은 실현 불가능하다.
- [0017] 건물, 공공 장소, 차량 등에서의 화재 또는 다른 갑작스런 예상치 못한 일산화탄소의 방출은 사람들이 위험한 농도의 상기 기체를 함유하는 지역으로부터 신속하게 탈출할 것을 요할 것이다. 이러한 상황에서는, 일산화탄소에 대해 보호할 수 있는 매체를 구비한 사용하기 쉽고 경량인 호흡기 또는 마스크가 바람직할 수 있다.
- [0018] CO에 대한 보호는 또한 승용차, 트럭, 철도 차량, 해운 선박 또는 다른 수송 선박의 객실(cabin) 환경에 또한 유리할 것이다. 심하게 혼잡한 많은 교통 지역에서 및 터널에서, 방출된 배기가스의 축적으로부터 CO 수준이 상승될 수 있다. 전형적으로, 직면하게 되는 CO 수준은 보통 200 미만 내지 300 ppm이지만, 이러한 CO 수준조차도 운전자 및 승객에게 두통, 현기증 및 구역질을 야기할 수 있다. 차량 내 사람들에게 깨끗한 공기를 제공하기 위해서는 차량 필터를 통과하는 기체의 분량(volume)이 크고 유량이 많아야 할 필요가 있다. 이러한 처리량의 관점에서, 객실 유입 공기의 필터 측매 상에서의 체류 시간은 짧으며, 이는 전형적으로는 0.05초 미만이고 심지어는 0.03초 미만이다. 따라서, 이러한 조건 하에서 CO를 또한 제거할 수 있는 필터 시스템을 갖는 것이 바람직하다.
- [0019] CO는 비등점이 낮고 임계 온도가 높아서, CO가 실온에서 존재하는 경우 물리적 흡착에 의한 제거가 특히 어렵다. 활성탄 흡착제에 기초한 종래의 기체 마스크 캐니스터(canister) 및 필터는 일산화탄소에 대한 실질적인 물질로서는 상대적으로 유용하지 않았다.
- [0020] 이산화탄소로의 측매 산화가 개별적인 호흡기 보호에 필요한 높은 농도 및 유속의 공기로부터 일산화탄소를 제거하기 위한 한 가지 실현 가능한 방법이다. 그러나, 대부분의 CO 산화 촉매는 150°C 이상의 온도에서만 활성이다. CO₂로의 산화가 열역학적으로 선호된다고 하더라도 이는 사실이다. 아주 적은 수의 CO 산화 촉매가 실온 이하에서 활성이다. CO에 대한 호흡기 보호에 유용한 촉매는 바람직하게는 낮은 온도에서 기능한다.
- [0021] 환원가능한 산화물 지지체 상의 고도로 미분된 금의 나노아일랜드(nanoisland)가 저온에서 CO 산화에 대해 매우 활성인 것으로 관찰되었다. 주변 온도 내지 주변 온도 미만의 온도에서, 최상의 금 촉매는 알려진 대부분의 활성 촉진된 백금족 금속 촉매보다 CO 산화에 대해 상당히 더 활성이다. 금은 또한 백금보다 상당히 더 저렴하다. 그러나, 촉매 활성 금은 상업적으로 더 광범위하게 사용되어 온 백금족 금속 촉매와 상당히 상이하다. 지지된 백금족 금속 촉매를 제조하는 데 사용되는 표준 기술은 금에 적용될 때 비활성 CO 산화 촉매를 제공한다. 따라서, 미분된 금을 지지체 상에 침착하기 위해 상이한 기술이 개발되었다. 그렇다고 하더라도, 고도로 활성인 금 촉매를 재현가능하게 제조하는 것은 어려웠다. 작은 실험실 규모 제조로부터 대규모 배치(batch)로의 규모 증대가 또한 어려운 것으로 입증되었다.
- [0022] 이러한 기술적 과제는 금 촉매의 산업적 응용을 방해하였다. 이는 유감스러운 일인데, 그 이유는 그렇지 않으면 주변 온도 및 주변 온도 미만의 온도에서 CO 산화에 대한 금 촉매의 높은 활성 및 높은 수증기 농도에 대한 내성(tolerance)으로 인해 호흡기 보호 필터에 그리고 CO 산화가 바람직한 다른 용도에 사용하는 데 있어서 금 촉매가 강력한 후보이기 때문이다.
- [0023] 이중 촉매 시스템 및 촉매 활성 금을 사용하는 관련 방법론은 대리인 관리 번호가 58905US003이고, 래리 브레이(Larry Brey) 등의 명의로, 2004년 9월 23일 출원된 발명의 명칭이 "물리적 기상 증착을 사용하여 촉매를 지지체 매체 상에 침착하는 때에 특히 촉매 시스템을 제조하는 데 유용한 촉매, 활성화제, 지지체 매체 및 관련 방법론"(CATALYSTS, ACTIVATING AGENTS, SUPPORT MEDIA, AND RELATED METHODOLOGIES USEFUL FOR MAKING CATALYST SYSTEMS ESPECIALLY WHEN THE CATALYST IS DEPOSITED ONTO THE SUPPORT MEDIA USING PHYSICAL VAPOR DEPOSITION)인 본 출원과 공개류 중인 본 출원인의 미국 특허 출원 제10/948,012호에 설명되어 있으며, 이는 모든 점에서 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다. 특히, 이 공개류 중인 특허 출원은 비교적 큰 알루미늄

입자(호스트 재료라고 함)의 표면을 적어도 부분적으로 코팅하는 비교적 미세한 티타니아 입자(게스트 재료라고 함)로부터 유도된 복합 지지체 상에 촉매 활성 금속을 제공하는 것을 설명한다. 이러한 복합 시스템은 CO 산화와 관련하여 탁월한 촉매 성능을 제공한다. CO뿐만 아니라 다른 공기 중 오염물에 대해서도 보호를 제공하는 호흡기 보호 시스템에 이러한 촉매를 사용하는 것이 또한 바람직하다.

[0024]

금 촉매 시스템은 브레이 등에 의해 2004년 09월 23일 출원된 발명의 명칭이 "물리적 기상 증착을 사용하여 촉매를 지지체 매체 상에 침착하는 때 특히 촉매 시스템을 제조하는 데 유용한 촉매, 활성화제, 지지체 매체 및 관련 방법론"인 본 출원과 공개류 중인 본 출원인의 미국 특허 출원 제10/948,012호; 브래디(Brady) 등에 의해 2005년 12월 30일 출원된 발명의 명칭이 "이종, 복합, 탄소질 촉매 시스템 및 촉매 활성 금속을 사용하는 방법"(HETEROGENEOUS, COMPOSITE, CARBONACEOUS CATALYST SYSTEM AND METHODS THAT USE CATALYTICALLY ACTIVE GOLD)인 미국 특허 출원 제11/275,416호; 토마스 아이. 인슬리(Thomas I. Insley)에 의해 2006년 2월 28일 출원된 발명의 명칭이 "촉매 활성 금속을 사용하는 압력 강하가 낮은 고효율 촉매 시스템"(LOW PRESSURE DROP, HIGHLY ACTIVE CATALYST SYSTEMS USING CATALYTICALLY ACTIVE GOLD)인 미국 가특허 출원 제60/777,859호; 토마스 아이. 인슬리에 의해 2006년 3월 2일 출원된 발명의 명칭이 "촉매 활성 금속을 사용하는 압력 강하가 낮은 고효율 촉매 시스템"인 미국 가특허 출원 제60/778,663호; 래리 에이. 브레이에 의해 2006년 2월 15일 출원된 발명의 명칭이 "촉매 활성 금속을 사용하는 수소와 관련된 일산화탄소의 선택적 산화"(SELECTIVE OXIDATION OF CARBON MONOXIDE RELATIVE TO HYDROGEN USING CATALYTICALLY ACTIVE GOLD)인 미국 가특허 출원 제60/773,866호; 및 래리 에이. 브레이에 의해 2006년 2월 15일 출원된 발명의 명칭이 "열처리된 나노다공성 지지체 상에 지지된 촉매 활성 금"(CATALYTICALLY ACTIVE GOLD SUPPORTED ON THERMALLY TREATED NANOPOROUS SUPPORTS)인 미국 가특허 출원 제60/774,045호에 설명되어 있으며, 이들은 모든 점에서 각각 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0025]

지지체 상의 촉매 활성 금속, 특히 금뿐만 아니라 아민 함침된 다른 필터 매체 둘 모두를 포함하는 필터 시스템을 제공하는 것이 아주 바람직할 것이다. 예를 들어, 필터 시스템이 아민 함침된 필터 매체와 지지체 상의 촉매 활성 금속 둘 모두를 포함한다면, 그 필터 시스템은 시아노-함유 기체 등에 대해서 뿐만 아니라 마찬가지로 CO에 대해서도 보호를 제공할 수 있을 것이다. 유감스럽게도, 트라이에틸렌다이아민 또는 "TEDA"와 같은 아민은 금속계 촉매에 대해서는 매우 강력한 유해 성분(poison)이다. TEDA를 함유하는 카본 상이 CO 산화 촉매의 존재 하에 에이징되는 경우 TEDA가 촉매 기능을 상당히 열화시키는 것으로 밝혀졌다. 게다가, TEDA는 또한 고성능 일렉트릭 필터 재료의 여과 효율을 극적으로 저하시키는 것으로도 나타났다. 따라서, 필터 시스템의 아민-민감성 성분의 열화 없이 염화시안 등에 대하여 효과적으로 보호하는 제제를 개발하는 것이 매우 중요하게 되었다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0026]

본 발명은 아민 작용성 재료와 전이금속을 예비 반응시켜 아민-금속 배위 착물을 형성함으로써 얻어지는 함침제를 함유하는 필터 매체에 관한 것이다. 이어서, 예비 형성된 착물을 하나 이상의 원하는 지지 기체 상에 함침시킨다. 착화된 아민은 필터 시스템에 또한 존재할 수 있는 아민 민감성 성분과 훨씬 더 상용성이 있다. 따라서, 유리하게는 필터 매체는 금속계 촉매를 과도하게 억제하거나 피독하지 않으면서 금속계 촉매(예를 들어, 백금, 금 또는 활성 전이금속을 포함하는 촉매)의 존재 하에 공기로부터 시아노-함유 증기 또는 다른 아민-표적 오염물을 제거하는 데 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 필터 시스템의 수분 함량은 필터 시스템 중에 존재할 수 있는 촉매(들)의 효능을 더 보호하도록 최소화될 수 있다. 아민-함유 배위 착물은 또한 이와 달리 착물을 형성하지 않는 동일한 아민 재료에 비해 일렉트릭 필터 매체와 더 상용성이 있게 된다.

[0027]

추가적으로, 아민 작용기가 전이금속과의 착화를 위한 배위 부위(들)로서 기능함에도 불구하고, 함침제는 시아노-함유 증기 및 아민이 여과 효능을 갖는 다른 오염물의 제거에 있어 높은 활성을 유지한다. 착화된 아민의 활성은 기체를 염기(예를 들어, 수산화물 또는 탄산염 등)에 접촉시킴으로써 향상될 수 있다. 염기 처리는 바람직하게는 예비 형성된 착물의 함침 전에 일어날 수 있다.

[0028]

이러한 재료를 사용하면, 장기간의 저장 수명 및 열적 내구성을 유지하면서 CO 기체뿐만 아니라 시안화수소, 염화시안, 메틸 브로마이드, 메틸 요오다이드 등을 제거할 수 있는 여과 시스템을 생성할 수 있다. 이러한 재료는 스모크 후드(smoke hood) 또는 대피용 후드(escape hood)에 사용하기 위한 여과 매체의 생성에 사용될 것이다. 이러한 재료는 또한 집단적 및 개인적 보호 둘 모두에 사용할 수 있다.

[0029]

일 태양에서, 본 발명은 필터 매체를 형성하는 방법에 관한 것이다. 아민 작용성 재료와 전이금속을 포함하는

화학종의 반응 생성물이 제공된다. 적어도 하나의 염기가 기재와 접촉하게 된다. 기재를 적어도 하나의 염기와 접촉시킨 후, 반응 생성물을 기재 상에 함침시킨다. 다른 태양에서, 본 발명은 생성된 필터 매체를 사용하여 유체 스트림을 여과하는 방법에 관한 것이다.

[0030] 다른 태양에서, 본 발명은 필터 시스템에 관한 것이다. 시스템은 아민 작물을 포함하는 성분들로부터 유도된 함침제를 포함하는 제1 필터 매체를 포함한다. 시스템은 또한 촉매를 포함하는 제2 필터 매체를 포함한다.

[0031] 용어

[0032] 하기에 설명된 용어는 다음의 의미를 갖는 것으로 정의된다:

[0033] 용어 "아민 작용성 재료"는 고립 전자쌍(lone pair of electrons)을 보유한 적어도 하나의 질소를 포함하는 재료를 의미한다. 더 바람직하게는, 용어 "아민 작용성 재료"는 3개의 부분 - 이 중 적어도 하나의 부분은 수소가 아민 - 에 결합된 질소를 포함하는 유기 재료를 의미한다. 질소에 결합된 하나 초과이 이러한 부분은 고리 구조의 공동 구성원(co-member)일 수 있다.

[0034] 용어 "염기"는 양성자(예를 들어, 수소 이온)와 조합하여 새로운 화합물을 형성할 수 있는 임의의 재료, 예를 들어 임의의 분자 또는 이온 물질을 의미한다. 수용성 염기는 수용액 중에서 7.1 내지 14 범위의 pH를 생성한다. 용어 "필터 매체"는 이를 통과하는 유체로부터 적어도 하나의 오염물을 제거할 수 있는 유체, 예컨대 공기 투과성 구조체를 의미한다.

[0035] 용어 "여과 효능"은, 일반적으로 함침제와 관련하여, 함침제를 포함하는 필터 매체가 지정된 오염물을 기체 조성물로부터 제거하는 용량이 이와 달리 함침제가 없는 동일한 매체에 비해 더 크다는 것을 의미한다. 바람직한 실시 형태에서, 여과 효능은 함침제가 미국에서의 NIOSH 표준 및/또는 유럽에서의 CEN 표준과 같은 원하는 정부 규정에 따라 지정된 오염물에 대한 여과 보호를 제공할 수 있음을 의미한다. 함침제는 그 자체로 또는 하나 이상의 다른 함침제(들)과 조합되어 사용될 때 이러한 여과 효능을 가질 수 있다.

[0036] 용어 "함침"은 재료가 물리적으로, 화학적으로 및/또는 이온적으로 고체 또는 반고체 상에 및/또는 내에 제공되도록 하는 것을 의미한다. 바람직한 실시 형태에서, 함침은 유체가 고체의 기공(pore)을 통과할 수 있도록 하고/하거나 고체의 표면을 코팅할 수 있도록 하는 방식으로 다공성 및/또는 텍스처화된 고체를 유체와 접촉시키는 것을 포함한다.

[0037] 용어 "반응 생성물"은 아민 작용성 재료와 전이금속염의 직접 접촉 및 친밀 혼합을 야기하고 아민 작용성 재료와의 반응 후에 적어도 일부의 전이금속을 추가로 포함함으로써 제조된 일차 화학 화합물을 의미한다.

[0038] 용어 "화학종"은 화학적으로 구별되는 원자, 이온 분자, 라디칼 또는 다른 화합물을 의미한다.

[0039] 용어 "기재"는 유체 스트림을 정제하는 것을 돕기 위해 사용되는 적어도 하나의 화학제를 지지하는 데 사용되는 고체 또는 반고체, 보통 고체 입자 또는 과립을 의미한다. 기재는 또한 기공 및/또는 표면 텍스처를 포함하여 고체의 표면적 특성을 향상시키는 것이 바람직하다.

[0040] 용어 "전이금속"은 코발트, 구리, 아연, 텅스텐, 몰리브덴, 은, 니켈, 망간, 철, 이들의 조합 등을 포함하는 주기율표의 전이금속으로부터 선택된 금속을 의미한다.

도면의 간단한 설명

[0041] 도 1은 (하기에 설명된) 시험 절차를 사용하여 시험할 때 필터 매체 샘플의 염화시안에 대한 보호 능력을 나타내는 그래프.

도 2는 (하기에 설명된) 시험 절차 1을 사용하여 시험할 때 열 에이징 후의 필터 매체 샘플의 염화시안에 대한 보호 능력을 나타내는 그래프.

도 3은 필터 매체 샘플과의 열 에이징 후에 CO 산화 촉매가 CO를 촉매하는 능력을 나타내는 그래프.

도 4는 (하기에 설명된) 시험 절차 1을 사용할 때 그리고 아민-금속 작물을 기재 상에 함침시키는 방법이 달라지는 경우 필터 매체 샘플의 염화시안에 대한 보호 능력을 나타내는 그래프.

도 5는 (하기에 설명된) 시험 절차 1을 사용할 때 그리고 아민과 전이금속의 상이한 비율의 수성 반응 혼합물을 함침제로서 사용하는 경우 필터 매체 샘플의 염화시안에 대한 보호 능력을 나타내는 그래프.

도 6은 (하기에 설명된) 시험 절차 1을 사용하여 시험할 때 필터 매체 샘플의 염화시안에 대한 보호 능력을 나

타내는 그래프.

도 7은 본 발명의 원리를 구체화한 본 발명의 예시적인 대체 가능한 필터 엘리먼트의 부분 단면 개략도.

도 8은 도 7의 필터 엘리먼트를 사용하는 예시적인 개인 보호용 호흡 장치의 사시도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0042] 하기에 설명한 본 발명의 실시 형태는 총망라하고자 하는 것도 아니고 하기의 상세한 설명에 개시된 정확한 형태로 본 발명을 제한하고자 하는 것도 아니다. 오히려, 이 실시 형태는 당업자가 본 발명의 이론 및 실시를 인식하고 이해할 수 있도록 선택되고 설명된다.
- [0043] 본 발명의 필터 시스템은 일반적으로 제1 기재 상에 지지된 아민 작용기를 포함하는 적어도 제1 필터 매체 및 선택적으로 적어도 하나의 추가 필터 매체를 포함한다. 적어도 하나의 선택적인 추가 필터 매체를 포함하는 이러한 실시 형태에서, 이러한 임의의 추가 필터 매체는 하나 이상의 관점에서 제1 필터 매체와 상이할 수 있다. 예를 들어, 추가 필터 매체는 제1 필터 매체에 비해 상이한 기재, 하나 이상의 상이한 여과제, 및/또는 하나 이상의 상이한 활성화제 또는 처리제를 포함할 수 있다. 필터 시스템이 제1 필터 매체 및 적어도 하나의 추가 필터 매체를 포함하는 경우, 상이한 필터 매체가 동일한 필터 상(filter bed)에서 섞일 수 있고/있거나 상이한 필터 상에 제공될 수 있다. 매체가 상이한 상에 존재하는 경우, 이 매체는 시스템을 통해 흐르는 공기 또는 다른 기체의 유동에 대하여 순차적이거나 또는 평행하게 하는 것과 같은 다양한 방식으로 제공될 수 있다.
- [0044] 더욱 상세하게는, 본 발명의 제1 필터 매체는 일반적으로 기재 내로 또는 기재 상으로 혼입된 아민 작용기를 포함한다. 대표적인 실시 형태에서, 기재는 전이금속을 포함하는 화학종에 배워진 하나 이상의 리간드 - 적어도 하나의 리간드(들)는 아민 작용성 재료임 - 를 포함하는 배위 작용기로 함침되거나, 또는 이와 달리 배위 작용기를 포함하도록 처리된 표면적이 확장된 기재의 형태이다.
- [0045] 일부 배위 작용기는 원위치에서(in situ) 기재 상에 형성될 수 있지만, 적어도 일부의 배위 작용기는 예비 형성되고 이어서 기재 내에 함침된다. 아민 작용성 재료를 예비 형성된 배위 작용기의 구성 요소로서 기재 상에 도입하면, 이러한 촉매가 동일한 기재 상에 또는 아민-함유 작용기를 포함하는 기재와 혼합된, 그 상류의, 그 하류의, 또는 그에 평행한 다른 기재 상에 존재하는 경우와 같이 아민 자체가 필터 시스템에 존재하는 금속 촉매에 대해 달리 가졌을 수도 있는 피독 효과(poisoning effect)를 유리하게는 극적으로 저하시킨다. 아민-함유 배위 작용기는 또한 작용기가 예비 형성될 때 일렉트릭 매체와 더욱 상용성이 있게 된다.
- [0046] 예를 들어, TEDA와 금속염의 착화는, 금속염으로 예비-함침된 기재에 TEDA를 첨가하여 원위치에서 소정의 정도로 일어날 수 있지만, 원위치 공정(in situ process)에서는 원하는 만큼 많은 TEDA와 착화되지 않는다. 결과적으로, 기재 상의 TEDA가 너무 많이 착화되지 않기가 쉬울 것이다. 이러한 TEDA는 자유롭게 탈착되어 아민-민감성 함침제 및/또는 아민-민감성 기재의 활성을 피독하거나 또는 달리 손상시킨다. 본 발명의 실시에서, 가장 안정하고 활성이 큰 시스템은 본질적으로 전체적으로 금속 함유 화학종과 착화된 TEDA를 포함하는데, 임의의 자유 TEDA는 빼내지거나(driven off), 이와 달리 제거 또는 소모된다. 본 발명자들은 함침 전에 과량의 TEDA를 금속염과 예비 반응시킴으로써 이것이 가장 쉽게 달성된다는 것을 밝혀냈다. TEDA 작용기를 기재 상으로 함침시킨 후에, 열처리 등과 같은 적합한 기술에 의해 반응하지 않은 TEDA를 빼낸다.
- [0047] 놀랍게도, 예비 형성된 작용기 형태의 아민을 제공하면 다른 재료와의 상용성이 극적으로 향상될 뿐만 아니라 착화후 시아노-함유 기체의 제거에 대한 착화된 아민의 활성이 상당한 정도로 유지된다. 시아노-함유 기체에 대한 보호 외에도, 착화된 아민은 또한 메틸 요오다이드, 메틸 브로마이드 등을 포함하는 다른 기체에 대한 효과적인 보호를 제공할 것이다.
- [0048] 일부 실시 형태에서, 착화된 TEDA를 포함하는 것과 같이, 착화된 아민의 활성은 착화되지 않은 아민에 비하여 훨씬 증가된다. 다이아민 작용성인 TEDA는 아민 부분들 중 하나 또는 둘 모두가 금속과의 배위 부위로서 기능함에 따라 적어도 하나의 아민기의 반응성이 손실될 것으로 예상되므로 이러한 활성의 증가는 예상치 못한 것이다. 따라서, 아민 질소 상의 고립 전자쌍을 통한 아민과 금속의 착화로 인해 배워진 아민 부분의 활성의 손실이 야기될 것으로 예상된다. 따라서, 작용기를 형성함으로써, TEDA가 염화시안 및 다른 오염물에 대해 보호할 수 있는 능력을 갖게 하는 것으로 여겨지는 TEDA의 특징인 아민의 친핵성 고립 전자쌍의 적어도 절반이 배위에 관여한다. 그러나, 대표적인 실시 형태에서, 본 발명자들은 TEDA 및 구리, 아연 및 코발트로부터 각각 형성된 배위 작용기가 염화시안에 대한 보호를 제공하는 제제로서의 고도의 활성을 유지하며 지지된 금속 촉매 및 일렉트릭 기재와의 향상된 상용성을 나타낸다는 것을 밝혀냈다. TEDA 작용기의 활성은 또한 TEDA 작용기를 포함하는 기재가

바람직하게는 함침 전에 염기로 처리되는 경우에 향상된다.

[0049] 착화된 아민의 향상된 상용성은 적어도 부분적으로는 착화를 통한 TEDA 휘발성의 저하의 결과로서 나타나는 것으로 여겨진다. 제1 필터 매체의 중요한 특성은 이러한 재료 중의 휘발성의 자유 TEDA (즉, 착화되지 않은 TEDA)의 양이 매우 적다는 점이다. 공기 중에서 130℃로 5시간 동안 샘플을 가열한 후 중량 손실을 측정하고 TEDA의 손실로 인한 중량 손실의 양을 계산함으로써 휘발성의 자유 TEDA의 양을 중량 측정에 의해 측정할 수 있다. 본 발명의 재료는 이러한 조건 하에서 전체 TEDA의 2% 미만의 중량 손실 및 흔히 전체 TEDA의 1% 미만의 중량 손실을 나타낸다. 이러한 실험에서는 TEDA와 함께 물이 손실될 수 있기 때문에, 이러한 실험에서 TEDA의 손실로 인한 중량 손실의 퍼센트는 콜드 핑거(cold finger), 예를 들어 밀폐 용기 내에서 냉수(10℃ 미만의 물)로 냉각된 것 상에 재료를 포획하여, 콜드 핑거를 샘플에 근접하게 유지하고 콜드 핑거를 실험 동안 10℃ 미만으로 유지하면서 TEDA-금속 착물-지지체 재료를 포함하는 용기의 부분을 130℃로 가열하여, 증발에 의해 손실되는 재료 중의 TEDA의 함량을 분석함으로써 결정한다. 콜드 핑거 상에 포획된 재료 중의 TEDA의 퍼센트를 표준 분석 절차로 분석하여 TEDA의 손실로 인한 중량 손실 퍼센트를 결정할 수 있다. 이어서, 이 퍼센트를 중량 측정 실험에서의 총 중량 손실과 곱하여 TEDA의 손실로 인한 중량 손실을 결정한다. 이어서, TEDA의 손실로 인한 중량 손실을 평가할 샘플 중에 있는 TEDA의 총 중량으로 나눔으로써 이러한 처리에서 손실되는 총 TEDA의 퍼센트를 계산한다.

[0050] 매우 다양한 아민 작용성 함침제를 단독으로 또는 조합하여 유익하게는 배위 착물 내에 혼입할 수 있다. 적합한 아민은 일차, 이차 또는 삼차일 수 있다. 이차 또는 삼차 아민은 메틸 요오다이드와 같은 화학종에 대해 더 우수한 보호를 제공하는 경향이 있다. 바람직한 아민은 실온, 즉 약 25℃, 0.1 Mpa (1 atm)에서 고체 또는 액체이다. 바람직한 아민은 CK, 메틸 브로마이드 및/또는 메틸 요오다이드에 대해 여과 효능을 갖는다. 적합한 아민의 대표적인 예에는 트라이에틸아민 (TEA) 또는 퀴누클리딘 (QUIN)과 같은 아민; 트라이에틸렌다이아민(TEDA)과 같은 다이아민; 피리딘, 피리딘-4-카르복실산(P4CA)과 같은 피리딘 카르복실산, 이들의 조합 등이 포함된다. 물론, TEDA가 바람직하다.

[0051] 본 발명의 실시에서, 전이금속, 또는 전이금속들의 조합을 포함하는 광범위한 화학종이 아민 리간드(들)로 배위될 수 있다. 적합한 전이금속의 대표적인 예에는 코발트, 구리, 아연, 텅스텐, 몰리브덴, 은, 니켈, 망간, 철, 이들의 조합 등이 포함된다. 많은 이러한 전이금속은 자체적으로 여과 효능을 가지며, 따라서 배위 껍질(coordination shell)의 일부로서 뿐만 아니라 여과제로서 이중의 역할을 한다.

[0052] 제1 필터 매체에 포함된 아민 착물 외에도, 하나 이상의 추가 여과제를 또한 제1 필터 매체에 및/또는 필터 시스템에 사용될 수 있는 하나 이상의 추가 필터 매체에 사용할 수 있다. 착화된 아민의 향상된 상용성 특성 때문에, 선택적인 추가 여과제의 바람직한 실시 형태는 하나 이상의 촉매를 포함할 수 있다. 이러한 촉매의 예에는 백금, 은, 금, 니켈, 팔라듐, 로듐, 루테튬, 오스뮴, 구리, 이리듐, 이들의 조합 등과 같은 금속 촉매가 포함된다.

[0053] 촉매 활성 금이 여과 시스템의 바람직한 촉매 성분이다. 통상적으로, 아민이 금의 촉매 활성을 피독하는 경향이 있기 때문에 금 촉매는 극히 아민 민감성이다. 기체상 아민의 흡착에 의해 피독이 야기될 수 있기 때문에, 이러한 피독 효과는 아민 및 금이 시스템에 포함된 동일한 또는 상이한 기재 상에 있는지의 여부와 관계없이 일어나는 경향이 있다. 그러나, 금은 착화된 아민에 극적으로 덜 민감하며, 따라서 두 재료는 동일한 여과 시스템 내에서 아주 기능성이다. 그러므로, 본 발명의 바람직한 여과 시스템은 착화된 아민 및 촉매 활성 금과 같은 촉매를 포함한다. 본 발명의 이러한 바람직한 실시 형태에서는 금속 촉매가 선택적인 제2 필터 매체 상에 혼입되는데, 촉매는 적합한 기재 상에 지지된다. 이러한 제2 필터 매체는 아민 착물을 포함하는 제1 필터 매체와 섞이거나 또는 그와는 별도의 필터 상에 제공될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 적합한 일 실시 형태는 제1 필터 매체를 포함하는 필터 상의 상류에 있는 별도의 필터 상에 제2 필터 매체를 제공한다. 금의 촉매 활성에 도움을 주는 것을 돕기 위하여, 금을 지지하는 기재는 바람직하게는 나노다공성이며, 모두가 모든 점에서 각각 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함되는 본 명세서에 언급된 본 출원과 공개류 중인 본 출원인의 출원들에 설명된 바와 같이 금은 물리적 증착 기술을 사용하여 기재 상에 침착된다.

[0054] 매우 다양한 다른 여과제는 또한 본 발명의 여과 시스템에 유용한 함침제일 수 있다. 이들 추가 여과제는 아민 착물을 포함하는 제1 필터 매체 및/또는 하나 이상의 선택적인 추가 필터 매체에 혼입될 수 있다. 이러한 다른 여과제의 예에는 하나 이상의 금속, 금속 합금, 금속간 화합물 조성물(intermetallic composition), 및/또는 하나 이상의 Cu, Zn, Mo, Cr, Ag, Ni, V, W, Y, Co를 포함하는 화합물, 이들의 조합 등이 포함된다. 그러나, Cr의 6가 형태는 잠재적인 발암물질로서 확인되었기 때문에, 본 발명의 촉매 시스템은 바람직하게는 검출가능한

양의 Cr (VI)를 전혀 포함하지 않으며, 더 바람직하게는 다른 형태의 Cr, 예컨대 Cr (IV)이 Cr (VI)로 산화될 수 있다는 위험성 때문에 검출가능한 양의 임의의 원자가 상태의 Cr을 전혀 포함하지 않는다. 금속은 전형적으로 염으로서 함침되며, 일부 함침 모드 동안 다른 형태, 예컨대 아마도 산화물로 변환될 수 있다. 유리하게는, 이러한 전이금속의 존재는 또한 배위 착물 함침제를 형성하기 위해 과량의 아민을 사용한 결과 존재할 수 있는 자유 아민과 착물을 형성하는 데 도움이 될 수 있다.

[0055] 각각의 다양한 전이금속이 특정 공기 오염물에 대한 보호를 제공하는 경향이 있기 때문에, 필터 시스템에 혼입할 하나 이상의 전이금속 화합물의 선택은 원하는 범위의 여과 능력에 좌우된다. 예를 들어, Cr, Mo, V, 및 Y 또는 W는 독립적으로 Cu 함침제와 조합하여 사용될 때 공기 스트림으로부터 염화시안 및 시안화수소와 같은 기체를 여과하는 것을 돕는다. 대표적인 촉매 시스템 입자는 Mo, V, W 및/또는 Cr를 포함하는 하나 이상의 함침제를 0.1 내지 10 중량% 포함할 수 있다. Cr의 잠재적인 독성으로 인하여, Mo, V 및/또는 W 재료의 사용이 바람직하다. 본 명세서 및 첨부한 청구의 범위의 전체에서, 함침제와 관련한 중량%는 달리 언급되지 않는다면 함침된 입자의 총 중량을 기준으로 한다.

[0056] Cu는 공기 스트림으로부터 HCN, H₂S, 산성 기체 등과 같은 많은 기체들을 여과하는 데 도움이 되는 경향이 있다. 대표적인 필터 매체 입자는 Cu를 포함하는 하나 이상의 함침제를 0.1 내지 15 중량% 포함할 수 있다.

[0057] 다양한 형태의 Zn이 공기 스트림으로부터 HCN, 염화시안, 시아노겐, 및 NH₃를 여과하는 데 도움이 되는 경향이 있다. 본 발명의 대표적인 필터 매체 입자는 Zn을 포함하는 하나 이상의 함침제를 1 내지 20 중량% 포함할 수 있다.

[0058] Ag는 공기 스트림으로부터 비소 기체를 여과하는 데 도움이 되는 경향이 있다. Ag는 촉매적으로 기능하며, 일반적으로 여과 작업 동안 소모되지 않는다. 따라서, 필터 매체 입자는 하나 이상의 Ag-함유 함침제를 비교적 작은 촉매량, 예를 들어 약 0.01 내지 1, 바람직하게는 0.1 중량% 포함할 수 있다.

[0059] Ni 및 Co는 각각 독립적으로 공기 스트림으로부터 HCN 및 NH₃를 여과하는 데 도움이 된다. 대표적인 필터 매체 입자는 하나 이상의 Ni 함유 함침제 및/또는 Co 함유 함침제를 0.1 내지 15 중량% 포함할 수 있다.

[0060] 전이금속을 함유하는 하나 이상의 여과제 외에도, 다른 종류의 여과제를 또한 함침제로서 제1 필터 매체 및/또는 본 발명의 하나 이상의 선택적인 추가 필터 매체에 사용할 수 있다. 예를 들어, 함침 용액 중의 암모니아 또는 암모늄염은 필터 시스템의 제조시 전이금속 화합물의 용해도를 향상시키는 데 도움이 될 뿐만 아니라, 나머지 흡착된 양은 또한 공기 또는 기체 스트림으로부터 산성 기체를 제거하는 데 도움이 된다. 설페이트염은 필터 매체의 사용시 pH를 조절하는 데 도움이 되는 것으로 여겨진다. 황산암모늄은, 예컨대 카본과 같은 기재 상에 함침되고 145°C에서 건조되는 경우, 산성 황산염을 형성한다. 산성 황산염은 암모니아와 반응하기에 충분하게 산성이어서 공기 또는 다른 기체의 유동으로부터 암모니아를 제거하는 것을 용이하게 한다. 함침 및 건조를 통해, 형성되는 염기성 산화물/수산화물 함침제를 손상시키지 않으면서 건조 공정시 강한 산성의 암모늄염이 카본에 함침된다. 그 결과, 생성된 함침된 카본을 포함하는 카트리지의 암모니아 사용 수명(ammonia service life)이 향상된다. 대표적인 필터 매체 입자는 0.1 내지 10, 바람직하게는 2.5 내지 4.5 중량%의 황산염을 포함할 수 있다.

[0061] 물은 본 발명의 다양한 태양 중의 필터 시스템의 원하는 함침제일 수 있거나 또는 아닐 수도 있다. 예를 들어, 금속 촉매, 특히 촉매 활성 금속을 포함하는 실시 형태에 있어서, 수분은 촉매의 활성을 약화시킬 수 있다. 결과적으로, 금속 촉매를 포함하는 이들 실시 형태에서는 필터 시스템에 존재하는 물의 양을 최소화하는 것이 바람직하다. 이러한 실시 형태에서, 필터 시스템은 시스템에 포함된 필터 매체 100 중량부당 2 중량부 미만의 물, 더 바람직하게는 약 1 중량부 미만의 물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0062] 그러나, 수분은 유리하게는 공기 스트림으로부터 산성 기체를 제거하는 데 도움이 된다. 결과적으로, 금속 촉매를 포함하지 않는 본 발명의 이들 실시 형태에서는, 필터 시스템은 이 필터 시스템에 포함된 필터 매체 100 중량부당 최대 약 15 중량%, 바람직하게는 약 2 내지 12 중량%의 물을 포함할 수 있다.

[0063] 글리콜은 물과 유사한 여과 효능을 제공하는 것으로 알려져 있다. 따라서, 금속 촉매를 포함하고 물 함량을 최소화하는 것이 바람직한 실시 형태에서, 필터 시스템은 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 이들의 조합 등과 같은 하나 이상의 글리콜을 추가로 포함할 수 있다. 일반적으로, 글리콜을 지지하는 기재 100 중량부당 약 0.1 내지 약 25 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량부의 하나 이상의 글리콜을 사용하는 것이 적합할 것이다.

[0064] 매우 다양한 기재를 제1 필터 매체, 및 존재한다면 선택적인 하나 이상의 추가 필터 매체에 독립적으로 사용할

수 있다. 바람직한 기재는 표면이 충분히 뒤엉키고(convoluted), 텍스처화되고/되거나 다공성인 확장된 표면적을 가져서, 이 기재가 제1 필터 매체의 경우에 본 명세서에 설명된 적어도 아민-함유 배위 착물을 포함하는 하나 이상의 함침제의 적어도 약 0.5 중량%, 바람직하게는 적어도 약 3 중량%, 더 바람직하게는 적어도 약 5 중량% 이상으로 함침될 수 있다.

[0065] 제1 필터 매체 및/또는 임의의 추가 필터 매체에 사용되는 기재(들)는 독립적으로 임의의 광범위한 형태를 가질 수 있다. 예에는 직포 또는 부직포; 접합, 융합 또는 소결된 블록; 표면적이 확장된 입자; 여과 매체 어레이(filtration media array), 예를 들어 미국 특허 제6,752,889호 및 토마스 인슬리의 명의로 2006년 3월 2일 출원된 발명의 명칭이 "촉매 활성 금속을 사용하는 압력 강하가 낮은 고효율 촉매 시스템"인 본 출원과 공개류 중인 본 출원인의 미국 가특허 출원 제60/778,663호, 및 토마스 아이. 인슬리에 의해 2006년 3월 2일 출원된 발명의 명칭이 "촉매 활성 금속을 사용하는 압력 강하가 낮은 고효율 촉매 시스템"인 미국 가특허 출원 제60/778,663호(이들은 각각 전체적으로 모든 점에서 본 명세서에 참고로 포함됨)에 설명된 것들 또는 미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 상표명 쓰리엠 하이 에어 플로우(3M High Air Flow (HAF)) 필터로 구매가능한 것들; 이들의 조합 등이 포함된다.

[0066] 입자 형태의 기재가 바람직하다. 표면적이 확장된 적합한 입자는 BET 비표면적이 적어도 약 85 m²/g, 더 전형적으로 적어도 약 300 m²/g 내지 2000 m²/g, 및 바람직하게는 약 900 m²/g 내지 약 1500 m²/g이 되는 경향이 있다. 본 발명의 실시에서, 입자의 BET 비표면적은 ISO 9277:1995에 설명된 절차로 결정할 수 있으며, 이는 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0067] 일부 실시 형태에서, 기재 입자는 비교적 미세한 게스트 매체가 더 큰 호스트 구조 상에 지지되는 게스트/호스트 구조를 가질 수 있다. 대표적인 한 가지 방법에서, 면적이 확장된 기재는 미세한 게스트 입자를 더 거친 입자, 섬유, 허니콤 재료, 이들의 조합 등과 같은 더 큰 호스트 재료 상에 흡착 또는 부착시킴으로써 제조된다. 게스트/호스트 구조를 갖는 입자 형태의 기재는 브레이 등에 의해 2004년 9월 23일 출원된 발명의 명칭이 "물리적 기상 증착을 사용하여 촉매를 지지체 매체 상에 침착할 때에 특허 촉매 시스템을 제조하는 데 유용한 촉매, 활성화제, 지지체 매체 및 관련 방법론"인 본 출원과 공개류 중인 본 출원인의 미국 특허 출원 제10/948,012호; 브래디 등에 의해 2005년 12월 30일 출원된 발명의 명칭이 "이중, 복합, 탄소질 촉매 시스템 및 촉매 활성 금속을 사용하는 방법"인 미국 특허 출원 제11/275,416호; 래리 에이. 브레이에 의해 2006년 2월 15일 출원된 발명의 명칭이 "촉매 활성 금속을 사용하는 수소와 관련된 일산화탄소의 선택적 산화"인 미국 가특허 출원 제60/773,866호에 설명되며, 이들은 모든 점에서 각각 전체가 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0068] 나노미립자 호스트 재료의 예에는 직물 또는 부직물 매체, 멤브레인, 섬유, 판, 여과 매체 어레이, 예를 들어 미국 특허 제6,752,889호; 토마스 아이. 인슬리에 의해 2006년 2월 28일 출원된 발명의 명칭이 "촉매 활성 금속을 사용하는 압력 강하가 낮은 고효율 촉매 시스템"인 본 출원과 공개류 중인 본 출원인의 미국 가특허 출원 제60/777,859호; 토마스 아이. 인슬리에 의해 2006년 3월 2일 출원된 발명의 명칭이 "촉매 활성 금속을 사용하는 압력 강하가 낮은 고효율 촉매 시스템"인 미국 가특허 출원 제60/778,663호; 또는 미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 상표명 쓰리엠 하이 에어 플로우(HAF) 필터로 구매가능한 것들이 포함된다. 이들 매체는 일반적으로 매체의 일 측으로부터 타 측으로 연장하는 복수의 개방 경로 또는 유동 채널을 포함한다. 바람직하게는, 어레이는 미립자 매체를 채널의 표면 상에 유지시키는 데 도움이 되는 일렉트릿 특성을 갖는다. 함침된 입자가 이들 채널의 표면을 단지 코팅만 하여 공기 스트림이 통과하는 채널을 통한 큰 개방 체적이 남겨진다고 하더라도, 어레이를 통과하는 공기 스트림은 사실상 압력 강하가 전혀 없이 여과될 것으로 예상된다.

[0069] 제1 필터 매체 및/또는 임의의 추가 필터 매체에 유용한 기재는 독립적으로 본 발명의 실시에서 매우 다양한 재료로 제조될 수 있다. 대표적인 예에는 종이, 목재, 중합체 및 다른 합성 재료, 탄소질 재료, 실리카질(silicaceous) 재료(예를 들어, 실리카), 금속, 금속의 화합물, 이들의 조합 등이 포함된다.

[0070] 대표적인 금속 산화물(또는 황화물 또는 질화물)에는 마그네슘, 알루미늄, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 갈륨, 게르마늄, 스트론튬, 이트륨, 지르코늄, 니오븀, 몰리브덴, 테크네튬, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 은, 카드뮴, 인듐, 철, 주석, 안티몬, 바륨, 란탄, 하프늄, 탈륨, 텅스텐, 레늄, 오스뮴, 이리듐 및 백금 중 하나 이상의 산화물(또는 황화물 또는 질화물)이 포함된다. 탄소질 물질의 예에는 활성탄 및 그래파이트가 포함된다. 적합한 활성탄 입자는 석탄, 코코넛, 이탄(peat), 임의의 공급원(들)으로부터의 임의의 활성탄(들), 이들 중 둘 이상의 조합 등을 포함하는 매우 다양한 공급원(들)으로부터 얻을 수 있다.

[0071] 필터 시스템에 사용되는 제1 필터 매체 및/또는 임의의 추가 필터 매체의 하나 이상의 구성 요소는 시스템의 하

나 이상의 태양의 성능을 향상시키는 하나 이상의 처리를 선택적으로 받을 수 있다. 일례로, 아민 착물을 지지하는 데 사용되는 기재를 적어도 하나의 염기로 활성화시켜 염화시안에 대한 아민 착물의 여과 효율을 향상시키는 것이 매우 유익하다. 기재가 아민 착물을 기재 상에 함침시키기 전에, 도중에 및/또는 후에 염기(들)로 활성화될 수 있지만, 기재를 염기(들)로 먼저 활성화하는 것이 바람직하다. 매우 다양한 하나 이상의 염기를 제1 필터 매체에 사용되는 기재를 활성화하는 데 사용할 수 있다. 적합한 염기의 예에는 수산화물 및 탄산염 염기, 예를 들어 KOH, NaOH, Ba(OH)₂, Li(OH), K₂CO₃, NaHCO₃, Na₂CO₃, 알칼리-금속 카르복실레이트염, 예컨대 아세트산칼륨 및 아세트산나트륨, 이들의 조합 등이 포함된다. 이들 중, 아세트산칼륨 (KO₂C₂H₃), NaHCO₃, KOH 및 K₂CO₃가 바람직하다.

[0072] 다공성 매체 중의 염기의 존재는 시아노-함유 오염물의 제거를 위한 아민-전이금속 착물, 예를 들어 전이금속-TEDA 착물의 향상된 활성을 제공한다. 이러한 향상된 활성은 동일한 양의 아민-전이금속 착물을 함유하나 염기가 첨가되지 않은 샘플에 비해 염기와 조합된, 아민-전이금속 착물을 함유하는 샘플에 대해 측정될 때 시아노-함유 오염물, 예를 들어 염화시안의 파과(breakthrough)에 이르는 시간이 연장되는 것으로 입증된다. 따라서, 아민-전이금속 착물당 제거할 수 있는 시아노-함유 오염물의 양이 염기와 염기의 조합에 의해 증가된다.

[0073] 일반적으로, 기재는 함침 공정을 통해 선택된 염기에 의해서 활성화된다. 이러한 공정은 염기 용액으로 기재의 기공을 습윤 및 투과시키는 것과 같은 방법으로 기재를 염기성 화합물을 포함하는 용액과 접촉시키는 것을 포함한다. 이러한 공정에서 염기를 활성화할 기재 상에 또는 내로 균일하게 분포시키기 위해 가능한 한 균일하게 기재가 습윤되는 것이 바람직하다. 이러한 습윤 공정은 염기 용액 중에 기재를 완전히 침지한 다음 여과에 의해 염기 용액으로부터 습윤된 기재를 분리하는 것을 포함할 수 있거나, 또는 최소량의 염기 용액을 사용하고 모든 용액이 기재 표면 상으로 그리고 기공 내로 이동하도록 초기 습윤 공정을 포함할 수 있다.

[0074] 기재를 낮은 농도의 염기, 예를 들어 0.1 M 염기 용액 또는 훨씬 더 묽은 용액으로 함침시킴으로써 향상된 활성을 나타낼 수 있지만, 염기가 1 M 이상의 세기로 함침되는 경우 바람직한 효과가 나타난다. 일반적으로, 염기 농도를 1 M 초과로 상승시키면 많은 실시 형태에서 1 M 염기로 함침된 샘플에 비해 추가 향상된 활성이 거의 제공되지 않는다. 따라서, 대부분의 경우에, 0.75 M 내지 약 1.25 M의 농도의 염기 용액으로 함침시키는 것이 바람직하다.

[0075] 기재를 염기 용액으로 함침시킨 후, 기재를 건조시켜 캐리어 액체(carrier liquid)를 제거하고 염기를 기재의 표면 상에 그리고 기공 내에 침착한다.

[0076] 기재 입자 상에 함침시, 임의의 함침제(들)의 초기 형태는 제조 도중 화학적으로 변형되거나 변경되지 않을 수도 있다. 예를 들어, 제조 공정이 용액 함침 후에 열 건조 처리를 포함하는 경우, 하나 이상의 함침제가 다른 화합물로 화학적으로 변환될 수 있다. 예를 들어, 일부 또는 전부의 구리염이 산화구리, 수산화구리, 탄산구리, 또는 금속성 구리, 또는 열처리의 결과로서의 다른 구리 화합물로 변환될 수 있다. 다른 예로서, 황산암모늄염은 유리하게는 원위치에서 암모늄 바이설페이트로 변환되어 암모니아와 같은 염기성 오염물에 대한 여과 보호를 제공하는 데 도움이 되는 것으로 여겨진다.

[0077] 예비 형성되고 착화된 아민 및 다른 공-함침제 또는 제제(존재한다면)를 제조한 후 표면적이 확장된 기재 상에 함침시키는 데는 다양한 기술을 사용할 수 있다. 이러한 기술에는, 예를 들어 용액 함침, 분무, 유동 상 방법(로(Ro) 등의 미국 특허 제5,792,720호) 및 저압 승화 방법(리앙(Liang) 등의 미국 특허 제5,145,820호)이 포함된다. 착물의 낮은 휘발성 때문에, 용액 함침 또는 분무와 같은 유체 함침 기술이 흔히 더 실용적이다. 임의의 통상적인 용액 함침 방법을 사용할 수 있다. 용액 함침 기술을 사용하여 다른 함침제를 기재 상에 공-함침시키고자 할 경우, 배위 착물은 다른 함침제의 용액 함침 전에, 도중에 및/또는 후에 기재 상에 공-함침될 수 있다. 승화, 물리적 기상 증착, 화학적 기상 증착 등과 같은 다른 비-습윤 함침 기술에 의해 하나 이상의 다른 공-함침제가 기재 상에 함침되는 경우, 배위 착물 및 존재한다면 다른 공-함침제의 습윤 함침이 우선 발생하는 것이 바람직하다. 이러한 처리에 대한 대표적인 기술이 본 명세서의 배경 기술 섹션에서 인용된 특허 및 문헌 서류를 포함하는 문헌에 널리 설명되어 있다.

[0078] 배위 착물을 기재 상에 함침시키기 위한 대표적인 용액 함침 기술에 따르면, 배위 착물을 함유하는 수성 조성물이 제공된다. 본 발명의 배위 착물은 많은 방법으로 제공될 수 있다. 한 가지 적합한 방법에 따르면, 원하는 여과 효율을 제공하는 하나 이상의 아민 또는 아민 전구체를 함유하는 제1 수성 조성물을 제조한다. 아민이 수용성이라면 용해되도록 충분한 물이 존재하는 것이 바람직하지만, 물에 대한 아민 또는 아민 전구체의 사용량은 중요하지 않다. 아민 또는 아민 전구체가 완전히 용해되지 않는 경우, 아민 또는 전구체가 혼합에 의해 조성물

중에 쉽게 분산될 수 있도록 충분한 물을 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 수성 TEDA를 형성하는 경우, 물 100 중량부당 약 0.5 내지 약 20 중량부의 TEDA를 사용하는 것이 적합할 것이다. 물은 탈이온화되고/되거나 증류될 수 있다. 아민 (및/또는 아민 전구체) 및 물 외에도, 제1 수성 조성물은 선택적으로 하나 이상의 추가 성분을 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 용액은 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜과 같은 글리콜을 최대 약 25 중량% 수준으로 함유할 수 있다.

[0079] 제2 수성 조성물은 또한 하나 이상의 전이금속 공급원을 물에 용해시킴으로써 제조한다. 전이금속염은 이러한 목적으로는 편리한 공급원이다. 제2 조성물 중의 금속의 농도는 광범위하게 달라질 수 있다. 그러나, 제2 조성물 중의 금속의 농도가 너무 낮다면, 전이금속이 TEDA와 결합하기에 불충분하게 존재할 수 있거나, 또는 전이금속- TEDA 착물이 시아노-함유 오염물을 제거하기에 충분한 활성을 유도하기에 불충분하게 존재할 것이다. 한편, 금속의 농도가 너무 높으면, 생성된 전이금속-TEDA 착물 함유 용액이 너무 점성여서 다공성 기재 내로 균일하게 침투시킬 수 없을 수 있다. 예를 들어, 코발트, 구리 및/또는 아연 염의 수용액을 형성하는 경우, 물 100 중량부당 약 1 내지 약 15 중량부의 금속염을 사용하는 것이 적합할 것이다. 이는 일반적으로 약 0.04 몰/ℓ 내지 약 0.55 몰/ℓ 범위의 물 농도에 상응한다.

[0080] 전이금속염은 전형적으로 상기에 설명한 것들과 같은 하나 이상의 적합한 전이금속 및 하나 이상의 적합한 반대음이온(counter anion)을 포함한다. 광범위한 음이온을 사용할 수 있다. 적합한 1가 음이온이 바람직하며, 이는 아세테이트, 카르보네이트, 클로라이드, 이들의 조합 등과 같은 화학종을 포함한다. 클로라이드를 사용하는 경우, 클로라이드는 금과 같은 촉매 활성 금속을 지지하는 동일한 기재 상에 사용하지 않는 것이 바람직하다. 니트레이트 음이온을 일부 실시 형태에서 사용할 수 있으나, 안정성 문제로 인하여 니트레이트 재료가 탄소질 기재 상에 지지되는 경우의 다른 실시 형태에서는 니트레이트 음이온을 사용하지 않는 것이 바람직하다.

[0081] 전이금속염 및 물 외에, 제2 수성 조성물은 선택적으로 하나 이상의 추가 성분들을 또한 포함할 수 있다. 예를 들어, 수성 조성물은 또한 지지체 파립의 표면 상에 흡착되어 파립 외부의 표면적을 증가시킬 수 있는, 금속 산화물, 옥시수산화물(oxy-hydroxide), 수산화물 또는 콜로이드성 카본의 콜로이드 또는 분산물을 포함할 수 있다. 적합한 금속 산화물, 수산화물 및 산화물에는 규소, 알루미늄, 티타늄, 지르코늄, 철, 코발트, 니켈, 망간, 구리, 아연, 칼슘, 몰리브덴, 텅스텐 등과 같은 금속을 포함하는 것들이 포함된다.

[0082] 이어서, 제1 및 제2 조성물을 아민 작용성 리간드(들)가 전이금속(들)과 착물을 형성할 수 있도록 혼합하여 합한다. 일부 실시 형태에서, 제1 및 제2 조성물을 합하는 것은 제1 조성물을 제2 조성물에 적가함으로써 달성될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 및 제2 조성물을 합하는 것은 제2 조성물을 제1 조성물에 적가함으로써 달성될 수 있다. 추가적으로, 일부 실시 형태에서, 두 반응물을 모두 일정한 비율로 공유되는 관 또는 반응기에 도입하여 시약들이 원하는 반응물 비로 함께 섞일 수 있게 함으로써 두 용액을 연속 공정으로 혼합하여 제1 및 제2 조성물을 반응시킬 수 있다.

[0083] 일부 실시 방식에서, 더 높은 산화 상태의 금속을 형성하도록 금속 착물을 산화하기 위해 과산화수소와 같은 시약을 반응 혼합물에 첨가하는 것이 바람직할 수 있다. 사용시, 두 조성물을 합하고 혼합하기 전에, 선택적인 과산화물을 제1 및 제2 조성물 중 하나 또는 둘 모두에 혼합하여 첨가할 수 있다. 대안적으로, 두 조성물을 합하면서 과산화물을 첨가할 수 있다. 다른 대안으로서, 조성물들을 합한 후에 과산화물을 첨가할 수 있다.

[0084] 금속 착물을 원하는 산화 상태로 완전히 산화시키는 데 도움이 되도록 광범위한 선택적인 과산화물 농도를 사용할 수 있다. 일반적인 지침으로서, 전체 과산화물 용액 100 중량부당 약 1 내지 약 30 중량부의 과산화물을 사용하는 것이 적합할 것이다.

[0085] 제1 및 제2 조성물 사이의 반응의 생성물은 흔히 침전물 및 상청액을 포함하는 혼합물일 것이다. 흔히, 침전물 및 상청액은 유색일 것이다. 과량의 TEDA가 아연, 구리 및/또는 코발트의 아세테이트 염과 반응하는 경우에 침전물이 신속하게 침전되는 것으로 관찰되었다. 일부 실시 형태에서, 더욱 활성인 배위 착물 생성물은 전형적으로 상청액 중에 있는 것으로 밝혀졌다. 이러한 실시 형태에서, 상청액을 침전물로부터 분리한 다음 원하는 기재 상에 착물을 함침시키는 데 사용할 수 있다. 여과, 디칸팅(decanting) 등을 포함하는 임의의 적합한 기술을 이러한 분리에 사용할 수 있다.

[0086] 아민 대 전이금속을 포함하는 화학종의 몰비는 광범위하게 달라질 수 있다. 예를 들어, 이러한 비는 약 0.1:10 내지 10:0.1, 더 바람직하게는 1:10 내지 10:1의 범위일 수 있다. 예시적인 일 실시 형태에서, Co(II) 염 1 몰당 약 1.7 몰의 TEDA를 사용하는 것이 적합한 것으로 밝혀졌다. 화학량론적으로 과량인 아민 리간드를 사용하는 경우, 생성된 필터 매체에 존재하게 될 자유 아민의 양을 최소화하는 것이 바람직하다. 따라서, 착화 반응

을 완료한 후의 일부 시점에서, 과량의 아민을 원하는 배위 착물 생성물로부터 분리한 다음 재활용하거나 또는 폐기할 수 있다. 예를 들어, 과량의 TEDA를 사용하여 TEDA와 전이금속, 예를 들어 아연, 구리 및/또는 코발트 사이의 배위 착물을 제조할 수 있다. TEDA와 같은 아민의 휘발성의 관점에서, 과량의 TEDA는 착물-함침된 기재(들)의 건조 중에 쉽게 회수된다. 함침된 기재에서 빼내진 자유 TEDA는 건조 장치의 배기 경로에 존재할 수 있는 예를 들어 콜드 핑거 등에 포획될 수 있다. 이어서, 회수된 TEDA를 추가적인 착화 반응에 사용할 수 있다. 이러한 방식으로, TEDA의 낭비가 거의 없이 필터 매체가 제조된다.

[0087] 바이덴테이트(bidentate) TEDA의 경우와 같이 리간드가 폴리덴테이트(polydentate)인 경우에, 반응 생성물은 리간드의 하나 이상의 배위 부위가 전이금속에 배위될 수 있는 배위 착물을 포함할 수 있다. 일부 TEDA는 배위 부위 둘 모두를 통해 전이금속에 배위될 수 있는 반면에, 다른 TEDA는 단지 하나의 부위를 통해 배위되는 것으로 여겨진다. 그러나, 수성 아민 및/또는 그 전구체(들)를 수성 전이금속염(들)과 섞을 때 형성되는 배위 착물 반응 생성물은 많은 경우에 착화된 화학종의 혼합물일 수 있다. 추가적으로, 배위 착물의 배위 껍질은 아민 외에도 다른 리간드를 포함할 수 있다. 이러한 다른 리간드에는 전이금속이 어느 정도 수화되는 경우 예컨대 물이 포함된다. 다른 예로서, 금속염의 음이온의 적어도 하나의 유닛이 또한 배위 껍질의 일부일 수 있다.

[0088] 생성된 조성물은 그대로 사용할 수 있다. 그러나, 상청액이 침전물보다 더 활성인 착물 화학종을 포함하는 경향이 있는 것으로 밝혀졌다. 결과적으로, 용액 함침을 위해 상청액만을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 상청액과 침전물은 여과, 디캔팅 등에 의해 쉽게 분리된다.

[0089] 이어서, 배위 착물을 포함하는 수성 조성물을 일정하게 교반하면서 기재의 샘플에 서서히 첨가한다. 기재가 용액으로 포화된 것으로 나타날 때까지 이를 계속한다. 전형적으로, 기재의 포화 시점이 더욱 쉽게 관찰되도록 기재를 처음에 건조시킨다. 이어서, 습윤 기재를 적합한 온도로 적합한 시간 동안 건조시킨다. 예를 들어, 함침된 기재를 약 50℃ 내지 약 250℃, 바람직하게는 약 80℃ 내지 약 180℃ 범위의 온도에서 약 1분 내지 150 시간, 더 바람직하게는 적어도 약 10분 내지 약 100 시간 범위의 시간 동안 건조시키는 것이 적합할 것이다. 이어서, 함침된 기재를 냉각시킨다. 선택적으로, 용액 함침, 건조 및 냉각을 1회 이상 반복하여 추가량의 착화된 아민을 기재 상에 함침시킬 수 있다. 건조 시간 및 온도는 필요하다면 연장되어, 임의의 착화되지 않은 자유 아민을 빼내는 것을 확실히 하는 데 도움이 될 수 있다. 빼내진 과량의 아민을 회수한 다음 원하는 대로 재활용하거나 또는 폐기할 수 있다.

[0090] 일부 방식의 실시에서, 착화된 아민을 함유하는 수성 매체가 또한 비-벌크 접촉 적용 기술을 사용하여 기재에 적용될 수 있다. 본 발명의 실시에서, "비-벌크 접촉" 또는 "비-침지 접촉"은 착물을 함유하는 유체가 벌크 흡착을 통하는 것 이외의 형태로 기재에 함침적으로 접촉하게 된다는 것을 의미한다. 비-벌크 접촉 또는 비-침지 접촉의 예는 착물을 함유하는 유체를 하나 이상의 스트림, 분무, 액적, 미스트(mist), 포그(fog), 이들의 조합 등으로서 기재에 접촉시키는 것을 포함한다.

[0091] 본 발명의 실시와 대조적으로, 함침제를 포함하는 유체의 "벌크 흡수" 또는 "침지 접촉"은 함침될 기재가 유체를 포함하는 액체 조(liquid bath)에 직접적으로 접촉하게 되는 접촉을 말한다. 바람직하게는, 다공성 고체 재료에 의한 벌크 흡수는 고체의 외부 표면(들)이 흡수 중에 고체로부터 옮겨진 공기를 초과하는 체적을 갖는 액체의 큰 저장소와 연통되는 조건 하에 다공성의 고체 매트릭스 내로의 액체의 투과를 그 특징으로 한다.

[0092] 비-벌크 접촉 기술은 하나 이상의 다른 함침제를 이미 포함하거나 또는 이후에 포함하도록 처리될 기재 상에 착물을 적용하는 데 유리하게 사용될 수 있다. 착물을 다른 공-함침제와 동시에 기재 상에 공-함침시키는 것이 항상 바람직할 수는 없기 때문에 넓은 여과 능력을 갖는 필터 시스템을 형성하는 것이 유리한 방법이다. 추가적으로, 일부 다른 함침제, 예를 들어, 일부 소위 웨틀라이트 함침제(Whetlerite impregnant)의 여과 성능은 이후의 함침 용액(들)에 침지되는 경우 나빠질 수 있다. 분무, 연무화, 미립화 등은 웨틀라이트 함침제가 이후에 침지되는 것을 막고 이들 및 다른 함침제와는 별도로 착물이 지지체 상에 쉽게 함침될 수 있게 한다. 미국 특허 제4,801,311호는 TEDA를 함유하는 용액을 웨틀라이트 함침제를 포함하는 기재 상으로 분무하는 것을 설명하며, 이는 모든 점에서 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0093] 예를 들어, 넓은 여과 능력을 갖는 함침제의 조합을 포함하는 필터 매체의 예가 미국 특허 제7,004,990호, 제6,344,071호, 제5,496,785호, 제5,344,626호, 제4,677,096호 및 제4,636,485호에 설명되며, 이들은 모든 점에서 전체적으로 각각 본 명세서에 참고로 포함된다. 착화된 아민을 분무, 연무화, 미립화 등과 같은 비-침지 기술을 사용하여 이러한 필터 매체 상에 적용하여 각각의 여과 능력을 추가로 향상시킬 수 있다.

[0094] 필터 매체 기재에 포함되는 착화된 아민의 양은 광범위하게 달라질 수 있다. 일반적으로, 너무 적게 사용되는

경우, 생성된 매체의 CK 수명은 원하는 수명 미만일 수 있다. 추가로, 너무 적은 착화된 아민이 사용되는 경우, 다른 종류의 함침제 및/또는 필터 매체 입자와 조합하여 사용될 때 여과 능력(예를 들어, 유기 증기, CK, 및 암모니아 수명)의 상승작용적 증대가 관찰되지 않을 수 있다. 한편, 착화된 아민을 너무 많이 사용하면 공기 또는 다른 기체로부터 유기 증기를 제거하는 필터 매체의 용량을 과도하게 저하시키는 경향이 있을 수 있다. 추가로, 어떤 함침 수준 초과에서는, 더 많은 아민의 사용에 의해 추가적인 이점이 거의 관찰되지 않을 수 있다. 이러한 문제들을 상쇄하여, 더 큰 중량의 함침제가 유용할 수 있지만, 가장 바람직하게는 기재 약 100 중량부당 0.01 내지 약 25 중량부의 착물 수준으로 TEDA-금속 착물을 기재 상에 또는 기재 내에 도입할 수 있다. 일반적으로, 표면적이 큰 지지체의 흡착도를 높은 수준으로 유지하기를 원하기 때문에, 기재 약 100 중량부당 약 2 내지 약 10 중량부, 더 바람직하게는 약 3 내지 약 7 중량부의 범위로 아민-금속 착물을 로딩하는 것이 더 바람직하다.

[0095]

배위 착물 및 선택적으로 하나 이상의 다른 공-함침제가 함침된 생성된 필터 매체가 광범위한 용도에 유용하다. 여과 시스템은 산업 환경에서 발견되는 것과 같은 광범위한 독성 기체 및 증기와, 또한 화학전 제제로서 사용되는 화학물질을 제거하는 개인 호흡기 보호에 대한 일차적인 용도에 특히 적합하다. 여과 시스템은 적용가능한 산업용 필터 승인 사양에서 그리고 국제적으로 인정된 군사용 필터 성능 사양에서 요구되는 성능 수준의 둘 모두를 성공적으로 달성한다. 본 발명은 바람직하게는 비등점이 낮은 독성 기체를 활성탄이 제거하는 능력을 향상시키기 위하여 활성탄에 적용되는 처리에 관한 것이다. 바람직한 용도에서, 생성된 여과 시스템은 개인 및/또는 집단(예를 들어, 건물 또는 자동차) 호흡기 보호 장비와 관련되어 호흡 공기를 여과하는 데 사용된다. 여과 시스템의 넓은 능력으로 인해, 안면 마스크 상에 맞추는 것 또는 전동식 공기 정화 호흡기 시스템 상에 단독으로 또는 다중으로 맞추는 것을 포함하는 매우 다양한 용도로 사용될 수 있는 필터의 구성이 가능하게 된다. 이러한 전동식 시스템 중 하나가 상표명 "브리드-이지"(BREATHE-EASY)로 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링 컴퍼니(3M)로부터 구매가능하다. 그러나, 본 발명의 유용성은 호흡기 보호 장비로 한정되지 않으며, 산업 공정과 관련하여 공기 또는 다른 기체를 정화하는 데에도 사용될 수 있다.

[0096]

예를 들어, 도 7 및 도 8은 본 발명의 원리가 어떻게 개인 보호 장치에 구체화될 수 있는지를 도시한다. 첫째로, 도 7은 본 발명의 원리를 구체화하는 예시적인 교체식 필터 엘리먼트(30)의 부분 단면 개략도를 개략적으로 나타낸다. 필터 엘리먼트는 착화된 아민 함침제 및 선택적으로 하나 이상의 다른 함침제 및/또는 다른 첨가제를 함유하는 필터 매체(33)로 채워질 수 있는 내부(31)를 포함한다.

[0097]

내부(31)는 선택적으로 하나 이상의 추가적인 종류의 필터 매체를 추가로 포함할 수 있다. 설명을 위해, 추가 필터 매체(35)는 브래디 등에 의해 2005년 12월 30일 출원된 발명의 명칭이 "이종, 복합, 탄소질 촉매 시스템 및 촉매 활성 금속을 사용하는 방법"인 미국 특허 제11/275,416호에 설명된 바와 같이 티타니아 상에 침착되고 탄소질 호스트 입자 상에 추가로 지지된 촉매 활성 금속 형태의 CO 산화 촉매를 포함한다. 유리하게는, 필터 매체(33) 상의 착화된 형태의 아민이 CO 산화 촉매를 함유하는 필터 매체(35)와 함께 동일 필터 상에서 CO 산화 촉매의 과도한 피독 없이도 공존할 수 있다.

[0098]

필터 매체(33, 35)는 내부(31)의 동일한 필터 상에서 섞여 있는 것으로 도시된다. 매우 다양한 다른 배치 전략을 또한 사용할 수 있다. 한 가지 대안으로서, 필터 매체(33, 35)는 내부(31)의 별도의 필터 상에, 유입 공기가 상기 상들 중 하나를 먼저 통과하고 이어서 다른 상을 통과하도록, 제공될 수 있다. 이러한 실시 형태에서, CO 산화 촉매를 포함하는 필터 상이 착화된 아민을 포함하는 필터 상의 하류에 있는 경우가 바람직하다. 이는 유입 스트림 중의 유해 성분으로부터 촉매를 보호한다. 대안적으로, 다른 실시 형태에서 CO 산화 촉매는 또한 착화된 아민의 상류에 있을 수 있다. 이는 착화된 아민이 과도하게 CO 촉매에 영향을 줄 수 있는 위험성을 추가로 최소화할 수 있다.

[0099]

내부(31)에 사용되는 필터 매체(33, 35)의 상대적인 양은 광범위하게 달라질 수 있다. 예를 들어, 필터 매체(33) 대 필터 매체(35)의 중량비는 입상 흡착제에 대하여 약 1:20 내지 20:1, 바람직하게는 1:5 내지 5:1의 범위일 수 있다. 섬유 웹에 함유되는 흡착제 및 작은 입자 촉매와 같은 다른 실시 형태의 경우, 필터 매체(33) 대 필터 매체(35)의 중량비는 1:50 내지 50:1의 범위일 수 있다.

[0100]

하우징(32) 및 천공 커버(34)가 필터 매체(33, 35)를 둘러싼다. 주변 공기는 개구(36)를 통해 필터 엘리먼트(30)로 들어와서 필터 매체(33, 35)를 통과하고(그 결과, 공기 중의 잠재적으로 유해한 물질이 필터 매체(33, 35)에 의해 흡착되거나 또는 이와 달리 처리됨), 이어서 지지체(40)에 장착된 흡기 밸브(38)를 거쳐 엘리먼트(30)를 빠져나간다.

[0101]

스피곳(42; spigot) 및 베요넷 플랜지(44, bayonet flange)에 의해서 필터 엘리먼트(30)는 도 8에 도시된 개인

보호를 위한 도식적이고 예시적인 호흡 장치(50)와 같은 호흡기 보호 장치에 교체 가능하게 부착될 수 있다. 장치(50)는 미국 특허 제5,062,421호 및 미국 특허 공개 제2006/0096911호에 도시된 것과 같은 소위 하프 마스크(half mask)이다. 장치(50)는 비교적 얇고 강성의 구조 부재 또는 인서트(54) 주위에 인서트 성형될 수 있는 부드러운 순응성 안면부(52)를 포함한다. 인서트(54)는 호기 밸브(55), 및 장치(50)의 볼 영역 내에 엘리먼트(30)를 제거 가능하게 부착하기 위한 오목한 베요닛 나사 개구(도시되지 않음)를 포함한다. 조절가능한 머리띠(56) 및 목끈(58)에 의해 장치(50)가 착용자의 코 및 입 위에 확실하게 착용될 수 있다.

[0102] 본 발명을 이제 하기 실시예를 참조하여 추가로 설명할 것이다.

[0103] 실시예에 사용되는 시약에는 TEDA, 1,4-다이아자바이사이클로[2.2.2.]옥탄 (미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니, 인크(Aldrich Chemical Company, Inc.)) 및 아세트산아연, $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ (미국 뉴저지주 라웨이 소재의 머크 앤드 컴퍼니, 인크(Merck & Company, Inc.)), 아세트산코발트, $Co(O_2CCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ (미국 뉴욕주 뉴욕 소재의 말린크로트 케미칼 컴퍼니(Mallinckrodt Chemical Company)), 아세트산제2구리, $Cu(O_2CCH_3)_2 \cdot H_2O$ (미국 뉴욕주 뉴욕 소재의 말린크로트 케미칼 컴퍼니), 및 12×20 메시 쿠라레이 GG 카본(Kuraray GG carbon) (일본 오사카 소재의 쿠라레이 케미칼 컴퍼니 리미티드(Kuraray Chemical Company Ltd.))이 포함된다.

[0104] 실시예 1 아연-TEDA 착물의 제조 - 아연 용액을 TEDA 용액에 첨가

[0105] 1.54 g의 TEDA를 30.0 g의 탈이온수에 용해시켜 TEDA 용액을 제조하였다. 이 용액을 고전단 혼합기(미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 이카 워크스, 인크(IKA Works, Inc.)의 이카 울트라 터랙스 T18 혼합기(IKA Ultra Turrax T18 mixer))를 사용하여 빠르게 혼합하면서, 아세트산아연 용액(30.0 g의 탈이온수에 용해된 0.76 g의 $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot 2H_2O$)을 적가하였다. 이러한 첨가 중에 혼합물이 혼탁한 백색 고체를 형성하였다.

[0106] 실시예 2 아연-TEDA 착물의 제조 - TEDA 용액을 아연 용액에 첨가

[0107] 0.76 g의 $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ 를 30.0 g의 탈이온수에 용해시켜 아세트산아연의 용액을 제조하였다. 1.54 g의 TEDA를 30.0 g의 탈이온수에 용해시켜 TEDA 용액을 제조하였다. 아세트산아연 용액을 고전단 혼합기(미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 이카 워크스, 인크의 이카 울트라 터랙스 T18 혼합기)를 사용하여 빠르게 혼합하면서, TEDA 용액을 상기 아세트산아연 용액에 적가하였다. 이러한 첨가 중에 혼합물이 혼탁한 백색 고체를 형성하였다.

[0108] 실시예 3 코발트-TEDA 착물의 제조 - 코발트 용액을 TEDA 용액에 첨가

[0109] 0.57 g의 $Co(O_2CCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ 를 30.0 g의 탈이온수에 용해시켜 아세트산코발트의 용액을 제조하였다. 이 용액을 고전단 혼합기(미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 이카 워크스, 인크의 이카 울트라 터랙스 T18 혼합기)를 사용하여 빠르게 교반하면서 30.0 g의 탈이온수에 용해된 1.54 g의 TEDA의 용액에 적가하였다. 이러한 첨가 중에 용액이 밝은 청색으로 바뀌었고 계속해서 녹색을 띤 청록색으로 바뀌었다. 이 혼합물을 계속 교반하면서, 8 방울의 30% H_2O_2 을 첨가하였다. 과산화수소 첨가시 용액이 짙은 갈색으로 바뀌었고 용액은 침전물이 없는 것처럼 보였다.

[0110] 실시예 4 코발트-TEDA 착물의 제조 - TEDA 용액을 코발트 용액에 첨가

[0111] 1.54 g의 TEDA를 30.0 g의 탈이온수에 용해시켜 TEDA의 수용액을 제조하였다. 0.57 g의 $Co(O_2CCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ 를 30.0 g의 탈이온수에 용해시켜 아세트산코발트의 수용액을 제조하였다. 아세트산코발트 용액을 고전단 혼합기(미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 이카 워크스, 인크의 이카 울트라 터랙스 T18 혼합기)를 사용하여 빠르게 교반하면서, TEDA 용액을 적가하였다. 이러한 첨가 도중 관찰된 색상 변화는 실시예 3에서 관찰된 것과 유사하였다. 이 혼합물을 계속 교반하면서, 8 방울의 30% H_2O_2 을 첨가하였다. 과산화수소 첨가시 용액이 짙은 갈색으로 바뀌었다. 혼합물은 혼합을 정지했을 때 침전된 짙은 고체를 밝은 갈색 용액과 함께 포함하였다.

[0112] 실시예 5 내지 실시예 8 금속-TEDA 착물을 카본에 지지

[0113] 실시예 1 내지 실시예 4에서 형성된 용액을 하기의 방법으로 카본 입자에 함침시켰다. 실시예 1 내지 실시예 4에서 형성된 용액을 일정하게 교반하면서 카본이 포화된 것(용액의 약 $\frac{1}{2}$)으로 나타날 때까지 12×20 메시 쿠

라레이 GG 카본(일본 오사카 소재의 쿠라레이 케미칼 컴퍼니 리미티드)의 샘플; 각각 실시예 1 및 실시예 2로부터의 용액을 사용하는 실시예 5 및 실시예 6을 위한 53 g의 쿠라레이 GG 카본, 및 각각 실시예 3 및 실시예 4로부터의 용액을 사용하는 실시예 7 및 실시예 8을 위한 50 g의 쿠라레이 카본에 적가하였다. 이어서, 처리된 카본을 110℃ 오븐에 넣고 약 20분간 건조시켰다. 이어서, 처리된 카본을 꺼내어 냉각되게 두고, 금속-TEDA 착물 용액의 나머지를 첨가하였다. 다시, 처리된 카본을 오븐에 넣고 다시 건조시켰다. 이 처리된 카본을 마지막으로 130℃에서 72시간 동안 건조시켰다.

[0114] 시험 절차 1: 5 ml의 입상 활성탄 흡착제의 C1CN 챌린지(challenge) 시험 (튜브 시험)

[0115] 토마스 아이. 인슬리에 의해 2006년 2월 28일 출원된 발명의 명칭이 "촉매 활성 금속을 사용하는 압력 강하가 낮은 고효율 촉매 시스템"인 본 출원과 공개류 중인 본 출원인의 미국 가특허 출원 제60/777,859호의 도 4는 공기로부터의 CO를 산화하는 성능을 평가하기 위하여 활성탄 흡착제 샘플이 CO 챌린지를 겪게 하는 데 사용되는 시험 시스템을 도시한다. 공기로부터 C1CN을 제거하는 성능을 평가하기 위하여 본 발명에서는 유사한 시스템을 사용하여 샘플이 C1CN 챌린지를 겪게 하였다. 하기에 설명한 바와 같이 염화시안 분석에 적합한 유량, GC 컬럼 파라미터, 및 보정을 사용하였다. 절차를 개관하면, 고압 압축 공기는 조절기(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠의 쓰리엠 모델 W-2806 에어 필트레이션 앤드 레귤레이션 패널(3M Model W-2806 Air Filtration and Regulation Panel))에 의해서 압력 감소되고, 조절되고, 여과되어 미립자 및 오일을 제거한다. 밸브(미국 사우스캐롤라이나주 소재의 스파르탄버그 소재의 호크 인크.(Hoke Inc.))를 사용하여 원하는 주 기류량을 유량계(미국 인디애나주 미시건 시티 소재의 드와이어 인스트루먼트즈(Dwyer Instruments))로 측정시 0 내지 200 SCFH의 범위로 설정한다. 건조 기체 시험기(아메리칸 미터(American Meter), 모델 DTM-325, 도시하지 않음)를 사용하여 유동계를 보정한다.

[0116] 주 기류는 가열된 증류수 조 위의 헤드스페이스(headspace)를 통과한 다음 250 ml 혼합 플라스크로 들어간다. 혼합 플라스크 내의 상대 습도는 RH 센서(미국 메사추세츠주 월밍턴 소재의 제네럴 이스턴(General Eastern)의 타입 850-252)를 사용하여 모니터링한다. RH 센서는 침수된 가열기로 전력을 전달하여 RH를 설정점으로 유지하는 습도 조절기(미국 코네티컷주 스탬포드 소재의 오메가 엔지니어링(Omega Engineering))으로부터의 PID 컨트롤러 시리즈 CN1201AT)로 전기 신호를 제공한다. 달리 표시되지 않는다면, 상대 습도는 92%로 조절한다.

[0117] 문헌[H. Schröder in Z. anorg. allg. Chem. 297, 296 (1958)]에 설명된 방법을 사용하여 고순도 염화시안을 제조하여 스틸 렉처 병(steel lecture bottle)에 보관하였다. 이 방법은 하기 반응식에 따른다:

[0118]
$$K_2[Zn(CN)_4] + 4 Cl_2 \Rightarrow 4 C1CN + 2 KCl + ZnCl_2$$

[0119] C1CN 중량의 5%로 소듐 파이로포스페이트를 안정화제로서 첨가하였다.

[0120] 염화시안의 렉처 병은 C1CN 증기의 흐름을 제공한다.

[0121] 유동관 042-15-GL을 갖는 알보그(Aalborg) 150 mm PTFE-유리 로타미터(rotameter)를 사용하여 C1CN 체적 유동을 측정한다. 스테인리스 강의 미세 계량 밸브(미국 오하이오주 하이랜드 하이츠 소재의 휘티 컴퍼니(Whitey Co.)의 SS21RS4)를 사용하여 원하는 C1CN 유량을 설정한다.

[0122] 550 ppm C1CN 농도로 32 l/min 및 92% RH에서 합해진 C1CN/공기 혼합물을 상부 및 하부에 29/42 연결부(connection)가 구비된 폴리카르보네이트 상자 내로 유동하게 한다. 초과분을 상자 밖으로 배기하면서 이러한 유동(1.6 l/min)의 일부를 활성탄 흡착제를 포함하는 고정 설비(fixture)를 통해 끌어들이는다.

[0123] 한 단부가 솜가래(cotton plug)로 밀봉되고 이 단부에서 29/42 외측 피팅에 접속되는 길이가 약 8.89 cm (3.5 인치)이고 내경이 1.59 cm (5/8 인치)이고 외경이 1.91 cm (3/4 인치)인 구리관을 포함하는 고정 설비 내에 활성탄 흡착제 샘플을 로딩한다. "활성탄의 겔보기 밀도에 대한 ASTM D2854-96 표준 방법"에 설명된 방법을 사용하여 눈금을 매긴 실린더에 로딩함으로써 5 ml의 체적을 측정한다. 이어서, 5 ml 샘플을 동일한 방법을 사용하여 고정 설비 내에 로딩한다.

[0124] 활성탄 흡착제를 포함하는 고정 설비를 폴리카르보네이트 상자의 하부에서 29/42 내측 피팅에 장착한다. 29/42 피팅의 기부는 나사 가공되어 있어 로타미터 및 니들 밸브를 통해 진공원에 접속된 90° 엘보우 커넥터를 통해 외경이 1.27 cm (1/2 인치)인 관에 연결된다. 이 관은 또한 GC의 샘플링 밸브로 샘플을 끌어당기는 진공원에 접속한다. GC로의 적은 유동(약 50 ml/min)은 카본 상을 통과하는 전체 유동에 비해 무시할 수 있다. 질리브레이터(Gilibrator) 비누방울 유동계를 카본 상을 포함하는 고정 설비의 입구에 놓음으로써 로타미터를 보정한다.

다.

[0125] 시험을 시작하기 위하여, 550 ppm 및 92% RH에서 32 ℓ/min의 정상 유동의 C1CN/공기 혼합물을 폴리카르보네이트 상자 내로 도입한다. 이어서, 니들 밸브를 조절하여 활성탄 상을 통한 유동이 1.6 ℓ/min이 되게 한다.

[0126] 기체 샘플링 밸브 및 수소 불꽃 이온화 검출기가 구비된 SRI 8610C 기체 크로마토그래피 (미국 캘리포니아주 토렌스 소재의 에스알아이 인스트루먼트(SRI Instruments))를 사용하여 흡착제 상을 빠져나가는 C1CN 농도를 측정한다. 진공원은 약 50 ml/min의 샘플을 시험 출구로부터 GC의 기체 샘플링 밸브를 통해 계속 끌어 당긴다. 주기적으로 밸브는 크로모소브(Chromosorb) W-HP 80/100 상의 10% 카르보왁스(Carbowax) 20M의 1.83 m × 0.32 cm (6 ft × 1/8 인치) 컬럼 (미국 일리노이주 디어필드 소재의 알테크 어소시에이츠(Alltech Associates)의 알테크(Alltech) 부품 12106PC) 상에 샘플을 주입한다. C1CN를 공기로부터 분리하고 수소 불꽃 이온화 검출기로 그 농도(검출 가능한 최소 C1CN 농도는 약 0.5 ppm임)를 측정한다. GC는 알려진 체적의 C1CN 증기를 공기로 채워진 39.2 ℓ 스테인리스 강 탱크에 주입함으로써 제조된 공기 혼합물 중의 C1CN를 사용하여 보정한다. 내부 팬이 탱크 내에서 혼합물을 순환시킨다. 진공원이 분석을 위해 혼합물의 샘플을 GC의 기체 샘플링 밸브로 끌어 당긴다. FID의 보정은 0.5 내지 600 ppm C1CN의 전체 범위에 걸쳐 선형적이다.

[0127] 각각의 C1CN 분석에는 약 3분이 걸린다. 분석을 완료한 후에, 다른 샘플을 컬럼 상에 주입하고 분석을 반복한다.

[0128] 기체 스트림으로부터 염화시안을 제거하는 활성에 대한 실시예 5 내지 실시예 8로부터의 샘플의 시험

[0129] 실시예 5 내지 실시예 8에 설명된 바와 같이 제조된 샘플을 시험 절차 1에서 전술한 바와 같이 기체 스트림으로부터 염화시안을 제거하는 능력에 대해 시험하였다. 결과를 도 1에 나타낸다. "실시예 1- TEDA/Zn(Oac)₂"로 표시된 샘플은 실시예 1에 따라 제조된 추가 샘플에 상응한다. 이러한 시험으로부터 알 수 있듯이, 금속-TEDA 착물은 기체 스트림으로부터 C1CN을 효율적으로 제거하는데, 아연을 함유하는 샘플은 이 시험에서 15분을 초과하는 파과 시간으로 C1CN을 제거하는 데 매우 효과적이고, 파과는 시험 고정 설비를 통해 들어오는 C1CN의 매우 느린 증가를 그 특징으로 한다.

[0130] 실시예 9 및 비교예 1 내지 비교예 3 - 활성 나노-금 CO 산화 촉매의 존재 하에서의 금속- TEDA 착물의 열 에이징의 효과 - 나노-금 촉매의 활성에 대한 금속-TEDA 착물의 효과

[0131] 비교예 1 - 쿠라레이 GG 카본의 샘플을 비처리 또는 비변형 형태로 사용하였다.

[0132] 비교예 2 - 칼곤(Calgon) ASZM-TEDA, 즉 3 중량% TEDA뿐만 아니라 구리, 아연, 은 및 폴리브덴 화합물을 포함하는 활성탄의 샘플을 비처리 또는 비변형 형태로 사용하였다. 이것은 군사용 여과에 사용하기 위한 상용 TEDA-함유 카본이다. 이는 기체 스트림으로부터 염화시안을 제거하는 데 효과적이다. 이 샘플은 염화시안(CK)을 제거하는 데 우수한 흡착제이다. 그러나, 금 촉매를 갖는 동일한 시스템에 넣고 예컨대 71℃에서 168시간 동안 에이징시켰을 때, 샘플이 금 촉매를 손상시켰다.

[0133] 비교예 3 - URC-TEDA는 비교를 위해 포함된 다른 TEDA-처리 카본이다. 이 재료는 TEDA를 구리, 황산암모늄 및 암모늄 다이몰리브데이트를 함유하는 활성탄에 침착함으로써 제조한다. 밀폐 용기에서 샘플의 존재 하에 71℃에서 168시간 동안 촉매를 에이징시킨 후의 나노-금 촉매의 CO 산화 활성에 대한 이 샘플의 효과와 관련된 데이터를 도 3에 나타낸다.

[0134] 실시예 9

[0135] 실시예 5 내지 실시예 7의 재료의 샘플을 나노금 CO 산화 촉매의 존재 하에 열적으로 에이징시켜, CO 산화 촉매의 촉매 활성에 대한 이러한 에이징의 효과 및 염화시안을 제거하는 금속-TEDA 착물의 활성에 대한 열 에이징의 효과 둘 모두를 결정하였다. 이러한 시험을 실시하기 위하여, 각각의 실시예 5 내지 실시예 7로부터 25 ml의 TEDA-금속 처리된 카본을 4 온스 병에 따로 넣었다. 촉매 활성 금을 포함하는 CO 산화 촉매의 6 ml 샘플을 20 ml 바이알에 넣고 촉매 샘플을 포함하는 이들 바이알 중 하나를 뚜껑없이 TEDA-금속 처리된 카본 샘플을 포함하는 각각의 4 온스 병에 넣었다. CO 촉매는 쿠라레이 GG 카본 상의 홈비카트(Hombikat) UV100 티타니아 상의 금 이었고, 브래디 등에 의해 2005년 12월 30일 출원된 발명의 명칭이 "이중, 복합, 탄소질 촉매 시스템 및 촉매 활성 금을 사용하는 방법"인 미국 특허 출원 제11/275,416호에 따라 제조하였다. 표준 촉매 샘플을 갖는 20 ml 바이알과 25 ml의 TEDA-금속 처리된 카본 둘 모두를 포함하는 각각의 병을 뚜껑으로 각각 밀봉하였고 71℃로 유지되는 오븐에 168시간 동안 넣었다. 이렇게 하여 TEDA-금속 처리된 카본에 의해 생성된 임의의 증기가 에이징 시간 동안 표준 촉매 샘플과 반응할 수 있었다. 이러한 시간 후, 샘플을 냉각시켰고 병을 열고 시험을 위해 개

별 샘플을 꺼냈다. 시험의 결과를 도 2에 그래프로 표시한다. 열적으로 에이징된 샘플의 시험 결과와 함께, 그래프는 또한 비교를 위해 168시간 동안 열처리되지 않은 모 샘플의 추가적인 시험을 나타낸다. 알 수 있듯이, 쿠라레이 GG 카본의 비처리 샘플은 염화시안의 켈린지에 대한 보호를 나타내지 않았다. 본 발명의 금속-TEDA 재료의 샘플은 염화시안의 제거에 대해 높은 활성을 나타냈고 열적으로 에이징된 후 활성이 본질적으로 전혀 변화되지 않았다는 것을 나타냈다.

[0136] TEDA를 포함하는 각각의 샘플의 존재 하에 CO 촉매를 에이징시킴으로써 발생하는 CO 산화 촉매에 대한 효과를 결정하기 위하여, 이러한 에이징 후, 약 30분의 시간에 걸쳐 CO의 산화를 촉매하는 능력에 의해 촉매의 활성을 측정하였다. 이러한 시험에서 3600 ppm CO 켈린지를 사용하였는데, 이와 함께 유량은 9.6 리터/분이었고, 상대 습도는 90% 초과였으며, 각 경우의 샘플 크기는 5 ml의 촉매였다. 이러한 시험의 결과를 도 3에 표시한다. 임의의 TEDA-함유 샘플에 노출되지 않으면서 에이징된 촉매 샘플은 범례에 "비-에이징 기준 촉매 샘플"로 표시한다. 이러한 재료의 성능을 기준으로 사용하면, URC-TEDA 샘플에 촉매를 168시간 동안 71℃에 노출시키는 것이 촉매 성능의 심각한 열화를 야기한다는 것이 분명하게 나타난다. 비노출 기준 샘플은 촉매 상을 통과한 CO의 산화에 의한 80% 초과 CO 제거율을 나타내는 것으로 시작하였다. URC-TEDA의 존재 하에 에이징된 샘플은 시험의 시작시 10% 미만의 변환을 나타냈다. 따라서, 이러한 열 에이징 시험에서 URC-TEDA에 촉매를 노출시키면 촉매 성능이 88%를 초과하여 감소된다. 이와 뚜렷하게 대조적으로, 금속-TEDA 샘플은 촉매 성능에 거의 영향을 미치지 않으며, 어떤 경우에는 촉매 성능을 실제로 증가시켰다.

[0137] 실시예 10 내지 실시예 14 금속-TEDA 착물을 카본에 첨가하여 아세트산아연을 함유하는 카본에서 금속-TEDA 착물을 사용하는 방법의 효과

[0138] 100.0 g 탈이온수 중의 2.53 g의 아세트산아연 2수화물(zinc acetate dihydrate)의 용액을 빠르게 교반하면서 100.0 g 탈이온수에 용해된 5.13 g의 TEDA의 용액에 첨가함으로써 아연-TEDA 착물을 제조하였다. 이 용액을 용액 1로 부른다. 100.0 g 탈이온수에 용해된 5.13 g의 TEDA의 용액을 빠르게 교반하면서 100.0 g 탈이온수 중의 2.53 g의 아세트산아연 2수화물의 용액에 첨가함으로써 제2 아연-TEDA 착물을 제조하였다. 이것을 용액 2로 부른다.

[0139] 실시예 10

[0140] 쿠라레이 GG 카본의 50 g 샘플을 30.0 g의 용액 2로 함침시키고, 함침된 카본 샘플을 유리 트레이 상에 놓고 오븐 내에서 110℃로 14시간 동안 건조시켰다.

[0141] 실시예 11

[0142] 쿠라레이 GG 카본의 50 g 샘플을 20.0 g의 용액 2로 함침시키고, 함침된 카본 샘플을 유리 트레이 상에 놓고 오븐 내에서 110℃로 2시간 동안 건조시켰다. 건조된 샘플을 오븐에서 꺼내어, 냉각시키고, 용액 2의 10.0 g 샘플로 다시 함침시켰다. 이러한 함침된 카본을 다시 유리 트레이 상에 놓고 110℃에서 약 12시간 동안 건조시켰다.

[0143] 실시예 12

[0144] 쿠라레이 GG 카본의 50 g 샘플을 30.0 g의 용액 1로 함침시키고, 함침된 탄소 샘플을 유리 트레이 상에 놓고 오븐 내에서 110℃로 2시간 동안 건조시켰다. 건조된 샘플을 오븐에서 꺼내어, 냉각시키고, 용액 1의 30.0 g 샘플로 다시 함침시켰다. 이러한 함침된 카본을 다시 유리 트레이 상에 놓고 110℃에서 약 12시간 동안 건조시켰다.

[0145] 실시예 13

[0146] 카본 B(아세트산아연 및 탄산칼슘으로 순차적으로 함침된 후 건조된 활성탄)의 50 g 샘플을 30.0 g의 용액 1로 함침시키고, 함침된 카본 샘플을 유리 트레이 상에 놓고 오븐 내에서 110℃로 2시간 동안 건조시켰다. 건조된 샘플을 오븐에서 꺼내어, 냉각시키고, 용액 1의 30.0 g 샘플로 다시 함침시켰다. 이러한 함침된 카본을 다시 유리 트레이 상에 놓고 110℃에서 약 12시간 동안 건조시켰다.

[0147] 실시예 14

[0148] 카본 B(탄산칼슘 및 아세트산아연으로 순차적으로 함침된 후 건조된 활성탄)의 50 g 샘플을 15.0 g의 용액 1로 함침시키고, 함침된 카본 샘플을 유리 트레이 상에 놓고 오븐 내에서 110℃로 2시간 동안 건조시켰다. 건조된 샘플을 오븐에서 꺼내어, 냉각시키고, 용액 1의 15.0 g 샘플로 다시 함침시켰다. 이러한 함침된 카본을 다시 유리 트레이 상에 놓고 110℃에서 약 12시간 동안 건조시켰다.

- [0149] 실시예 10 내지 실시예 14에서 제조된 샘플의 성능 시험
- [0150] 실시예 10 내지 실시예 14에 설명된 바와 같이 제조된 재료의 성능을 시험 절차 1을 사용하여 시험하였다. 이러한 시험의 결과를 도 4에 그래프로 나타낸다. 금속-TEDA 착물을 함유하는 모든 샘플은 이러한 시험에서 잘 수행되었다. 금속-TEDA 착물을 이러한 함침 전에 아연을 함유하는 카본 B에 함침시키면 훨씬 더 활성인 염화시안 제거제를 얻었다. 이러한 경우에, 실시예 14는 아연-TEDA 착물을 실시예 12의 양의 절반만 함유하였으나, 그 성능은 훨씬 탁월하였다. 용액 1의 과량의 TEDA가 카본 B의 착화되지 않은 아연과 반응하여 추가적인 아연-TEDA 착물이 되고, 바로 그 결과로 더 큰 활성을 얻는 것으로 여겨진다.
- [0151] 실시예 15 내지 실시예 20 금속-TEDA 착물 혼합물의 상이한 부분을 사용하는 효과
- [0152] 이러한 실험을 실시하여 금속-TEDA 착물 혼합물의 가장 활성인 부분이 형성된 고체 중에 있는지 또는 액체 중의 용해성 금속 착물로서 용해되는지를 결정하였다.
- [0153] 실시예 15 내지 실시예 20을 위한 함침 용액의 제조
- [0154] 2.53 g의 $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 100.0 g의 탈이온수에 용해시킴으로써 제조한 아세트산아연의 용액을 빠르게 교반하면서 100.0 g의 탈이온수 중의 5.13 g의 TEDA의 용액에 적가하였다. 사용 전에 용액을 48시간 동안 에이징시켰다. 용액을 여과하여 백색 고체를 얻었다. 여과액을 "여과됨"으로 표시하였다. 여과액의 체적을 측정하고 백색 고체를 이 체적의 탈이온수에 재분산하였다. 이와 같이 분산된 고체 졸을 "재분산됨"으로 표시하였다.
- [0155] 실시예 15
- [0156] 포화될 때까지 스패툴라(spatula)로 일정하게 교반하면서 카본에 용액을 적가함으로써 쿠라레이 GG 카본의 50 g 샘플을 37.17 g의 여과된 용액으로 함침시켰다. 함침된 과립을 110℃로 하룻밤 동안 건조시키고 시험을 위해 밀봉된 병에 넣었다. 처리된 과립을 절차 1에 따라 시험하였다.
- [0157] 실시예 16
- [0158] 포화될 때까지 스패툴라로 일정하게 교반하면서 카본에 졸을 적가함으로써 쿠라레이 GG 카본의 50 g 샘플을 35.9 g의 재분산된 졸로 함침시켰다. 함침된 과립을 110℃로 하룻밤 동안 건조시키고 시험을 위해 밀봉된 병에 넣었다. 처리된 과립을 절차 1에 따라 시험하였다.
- [0159] 실시예 17
- [0160] 포화될 때까지 스패툴라로 일정하게 교반하면서 카본에 용액을 적가함으로써 쿠라레이 GG 카본의 50 g 샘플을 37.23 g의 여과된 용액으로 함침시켰다. 함침된 과립을 110℃로 약 2시간 동안 건조시킨 다음 냉각시키고 동일한 방법으로 36.56 g의 재분산된 용액으로 함침시켰다. 함침된 과립을 110℃로 하룻밤 동안 건조시키고 시험을 위해 밀봉된 병에 넣었다. 처리된 과립을 절차 1에 따라 시험하였다.
- [0161] 실시예 18
- [0162] 포화될 때까지 스패툴라로 일정하게 교반하면서 카본에 용액을 적가함으로써 카본 B의 50 g 샘플을 25.67 g의 여과된 용액으로 함침시켰다. 함침된 과립을 110℃로 하룻밤 동안 건조시키고 시험을 위해 밀봉된 병에 넣었다. 처리된 과립을 절차 1에 따라 시험하였다.
- [0163] 실시예 19
- [0164] 포화될 때까지 스패툴라로 일정하게 교반하면서 카본에 졸을 적가함으로써 카본 B의 50 g 샘플을 25.60 g의 재분산된 졸로 함침시켰다. 함침된 과립을 110℃로 하룻밤 동안 건조시키고 시험을 위해 밀봉된 병에 넣었다. 처리된 과립을 절차 1에 따라 시험하였다.
- [0165] 실시예 20
- [0166] 포화될 때까지 스패툴라로 일정하게 교반하면서 카본에 용액을 적가함으로써 카본 B의 50 g 샘플을 25.63 g의 여과된 용액으로 함침시켰다. 함침된 과립을 110℃로 약 2시간 동안 건조시킨 다음 냉각시키고 동일한 방법으로 25.60 g의 재분산된 용액으로 함침시켰다. 함침된 과립을 110℃로 하룻밤 동안 건조시키고 시험을 위해 밀봉된 병에 넣었다. 처리된 과립을 절차 1에 따라 시험하였다.
- [0167] 실시예 15 내지 실시예 20의 재료의 시험 결과를 도 5에 그래프로 표시한다. 그래프로부터 분명하게 알 수 있

듯이, 여과된 용액은 가장 큰 시아노겐 파괴 능력을 가졌다. 흥미롭게도, 용액 및 재분산된 졸 둘 모두로 함침시키면 실제로 더 낮은 활성 및 더 짧은 파괴 시간이 얻어진다. 활성을 거의 갖지 않는 고체 재료가 여과된 용액의 함침액에 적용되는 경우 용액에서 발견되는 활성제를 차단하여 활성이 더 낮아지게 하는 것이 가능할 수 있다.

[0168] 실시예 21 내지 실시예 24 구리-TEDA 착물의 합성 및 용도

[0169] 실시예 21

[0170] 2.28 g의 $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 100 g의 탈이온수 중에 용해시킴으로써 아세트산구리의 용액을 제조하였다. 5.13 g의 TEDA를 100 g의 탈이온수에 용해시킴으로써 TEDA의 용액을 제조하였다. 빠르게 교반하면서 구리 용액을 TEDA 용액에 첨가함으로써 TEDA-구리 착물을 제조하였다. 이러한 첨가 후에 혼합물은 곧 짙은 갈색으로 바뀌었다. TEDA-Cu 용액 1이라고 불리는 이 용액을 사용하여 실시예 21 내지 실시예 24의 샘플을 제조하였다.

[0171] 카본 과립을 스펙툴라로 교반하면서 쿠라레이 GG 카본의 50 g 샘플을 20.0 g의 TEDA-Cu 용액 1로 함침시켰다. 이러한 첨가 후, 함침된 카본 과립을 오븐에서 하룻밤 동안 110°C로 건조시켰다.

[0172] 실시예 22

[0173] 카본 과립을 스펙툴라로 교반하면서 카본 B의 50 g 샘플을 26.9 g의 TEDA-Cu 용액 1로 함침시켰다. 이러한 첨가 후, 함침된 카본 과립을 오븐에서 하룻밤 동안 110°C로 건조시켰다.

[0174] 실시예 23

[0175] 카본 과립을 스펙툴라로 교반하면서 쿠라레이 GG 카본의 50 g 샘플을 20.0 g의 TEDA-Cu 용액 1로 함침시켰다. 이러한 첨가 후, 함침된 카본 과립을 오븐에서 2시간 동안 110°C로 건조시켰다. 건조 후, 샘플을 오븐에서 꺼내고, 냉각시키고, 스펙툴라로 과립을 교반하면서 용액을 과립에 천천히 적가함으로써 추가 20.0 g 분량의 TEDA-Cu 용액 1을 과립에 함침시켰다. 이러한 첨가 후, 2회 함침된 카본 과립을 오븐에서 하룻밤 동안 110°C로 건조시켰다.

[0176] 실시예 24

[0177] 카본 과립을 스펙툴라로 교반하면서 카본 B의 50 g 샘플을 13.5 g의 TEDA-Cu 용액 1로 함침시켰다. 이러한 첨가 후, 함침된 카본 과립을 오븐에서 2시간 동안 110°C로 건조시켰다. 건조 후, 샘플을 오븐에서 꺼내고, 냉각시키고, 스펙툴라로 과립을 교반하면서 용액을 과립에 천천히 적가함으로써 추가 13.5 g 분량의 TEDA-Cu 용액 1을 과립에 함침시켰다. 이러한 첨가 후, 2회 함침된 카본 과립을 오븐에서 하룻밤 동안 110°C로 건조시켰다.

[0178] 비교예 4

[0179] 추가 처리 없이 이러한 재료가 염화시아ンを 제거하는 능력을 갖는지를 결정하기 위해 비처리 카본 B 입자의 샘플을 비교 목적으로 시험하였다.

[0180] 실시예 21 내지 실시예 24 및 비교예 4의 시험 결과

[0181] 도 6에서 알 수 있듯이, 염화시아んの 수준이 증가되기 전의 긴 노출 시간에 의해 반영되는 바와 같이 TEDA-구리 착물은 높은 염화시아ん 제거 활성을 가졌다. 한편, 비처리 카본 B, 즉 비교예 4는 기체 스트림으로부터 염화시아ん을 제거하는 데 있어서 본질적으로 전혀 활성을 나타내지 않았다. 이는 실제로 구리-TEDA 혼합물의 첨가가 주목되는 높은 활성을 제공한다는 것을 나타낸다. 이러한 경우에, TEDA-Cu 용액 1의 체적의 절반으로 카본 B를 2회 함침시킴으로써 1회 함침 단계에서 전체 체적으로 카본 B를 함침시키는 것보다 훨씬 더 활성인 염화시아ん 제거제를 생성하였다. 또한, 추가적으로 함침된 염기를 함유하는 카본, 즉 카본 B는 염기로 추가 함침되지 않은 카본보다 훨씬 더 활성인 염화시아ん 제거제였다.

[0182] 실시예 25 및 실시예 26 TEDA-아연 착물의 존재 하에서의 CO 산화 촉매의 에이징시 수분 함량의 효과

[0183] 실시예 25

[0184] 7.5 g의 TEDA를 92.6 g의 탈이온수에 용해시킴으로써 TEDA 용액 (용액 A)을 제조하였다. 3.7 g의 탈수 아세트산아연을 94.4 g의 탈이온수에 용해시킴으로써 아세트산아연 용액 (용액 B)을 제조하였다. 빠르게 교반하면서 용액 B를 용액 A에 첨가함으로써 TEDA-아연 착물 용액을 제조하였다. 카본 입자를 일정하게 교반하면서 쿠라레이 GG 카본에 용액을 적가함으로써, 12 × 20 메시 쿠라레이 GG 카본의 100 g 샘플을 80 g의 생성된 TEDA-아연

착물 용액으로 함침시켰다. 생성된 TEDA-아연 착물-함침된 샘플을 100℃ 오븐에 넣었다.

[0185] 실시예 26

[0186] 일정 시간 후에, 실시예 25로부터의 건조 TEDA-아연 착물의 샘플을 함침된 카본의 건조 상으로부터 제거하였다. 이 샘플을 2개의 부분으로 나누었다. 이들 중 한 부분의 수분 함량을 샘플의 이 부분을 105℃에서 6시간 동안 가열함으로써 발생된 증량 손실을 측정하여 알아냈다. 에이징(168시간, 71℃) 후 CO 촉매 시험을 다음의 방식으로 수정하는 것을 제외하고는 실시예 9 및 비교예 1 내지 비교예 3에서 앞서 설명한 바와 같이 샘플이 어떻게 촉매 활성화에 영향을 주는지에 대해 샘플의 제2 부분을 시험하였다: 유량은 64 리터/분으로 증가시켰고, 샘플 크기는 15 ml였고, 샘플 체적은 10 ml의 불활성 재료(쿠레이 GG 카본)의 첨가에 의해 이 시험 전에 증가하였다. 촉매 활성화는 시험 23분 후 헬린지 기체의 퍼센트 CO 제거로 나타낸다.

[0187] 실시예 27

[0188] 추가 시간 후에, 실시예 25로부터의 건조 TEDA-아연 착물의 샘플을 함침된 카본의 건조 상으로부터 제거하고 실시예 26에 설명된 바와 같이 시험하였다.

[0189] 비교예 5

[0190] 실시예 26 및 실시예 27에 사용된 CO 기준 촉매의 샘플을 에이징(168시간, 71℃) 후에 그러나 임의의 TEDA-함유 카본 없이 시험하였다. 에이징 후 촉매 활성화는 70.2 %인 것으로 밝혀졌다.

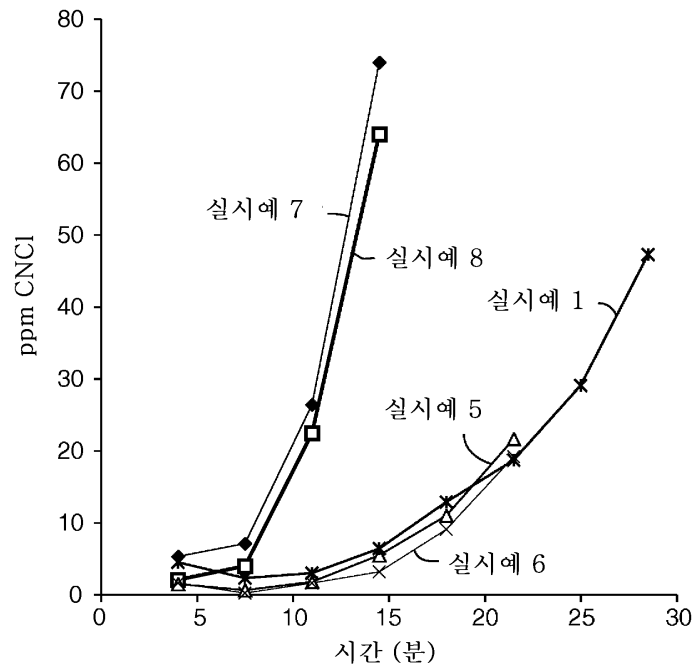
[0191] 실시예 26 및 실시예 27 및 비교예 5의 시험 결과

[0192] 이 실시예 26의 수분 함량은 4.37 중량%로 측정되었고 촉매 활성화는 32.8%인 것으로 밝혀졌다. 추가 건조(실시예 27) 후에, 수분 함량은 1.55 중량%로 측정되었고 촉매 활성화는 61.6 %인 것으로 밝혀졌다. 기준 CO 산화 촉매가 더 잘 건조된 샘플과 함께 에이징되는 경우에 촉매 활성화의 더 낮은 손실에서 알 수 있듯이, CO 산화 촉매가 본 발명의 재료의 존재 하에 에이징되는 경우 건조에 의한 물의 제거가 높은 촉매 활성을 유지하는 데 중요하다.

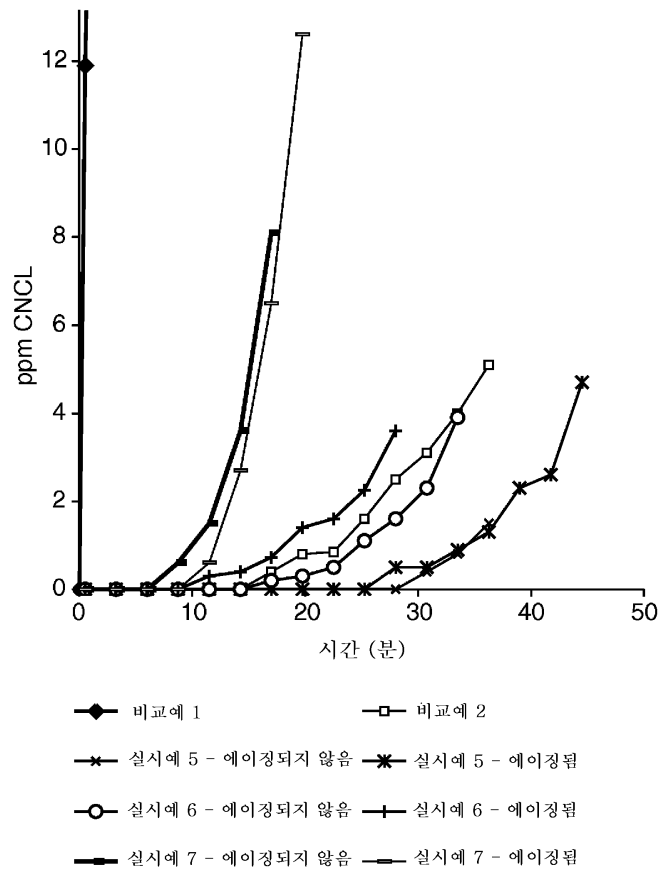
[0193] 본 명세서를 고려하거나 또는 본 명세서에 개시된 본 발명을 실시할 때 본 발명의 다른 실시 형태가 당업자에게 명백할 것이다. 본 명세서에 설명된 원리 및 실시 형태에 대한 다양한 생략, 수정 및 변경은 이하의 청구의 범위에 의해 나타나는 본 발명의 진정한 범주 및 사상을 벗어남이 없이 당업자에 의해 행해질 수 있다.

도면

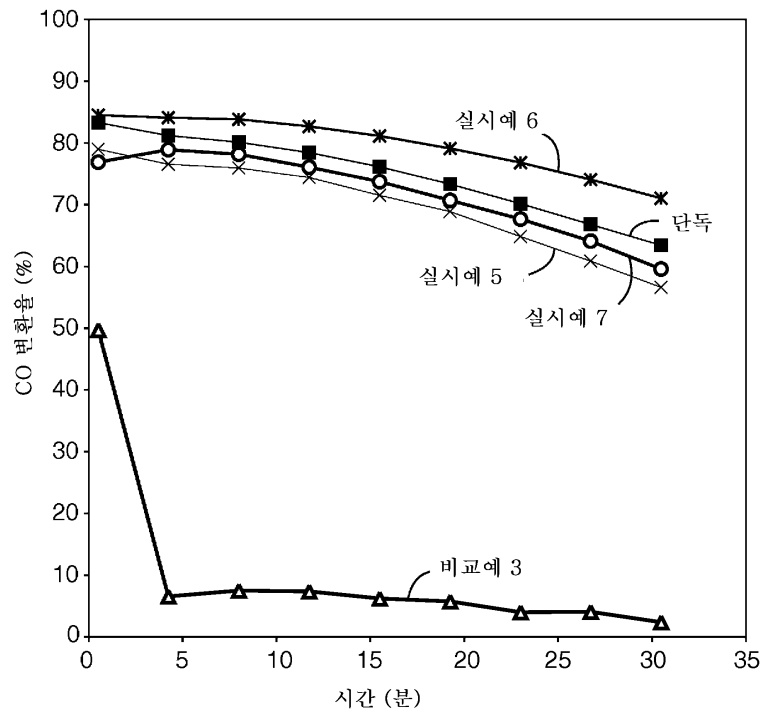
도면1



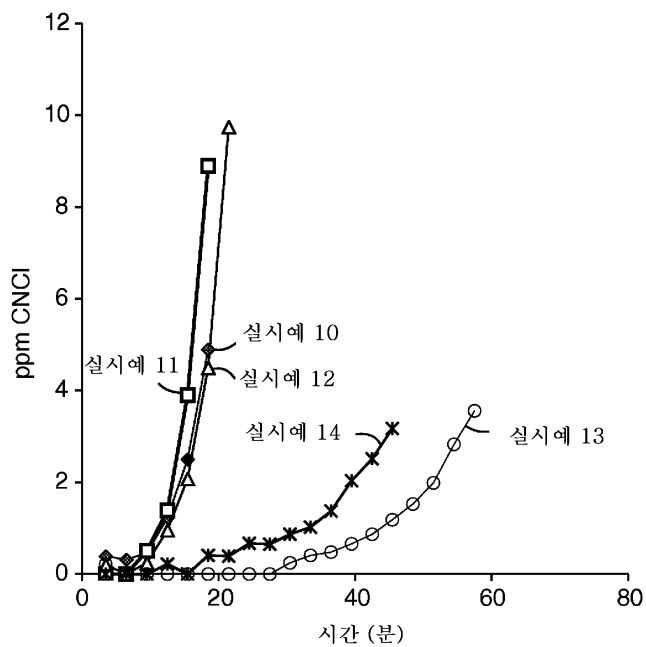
도면2



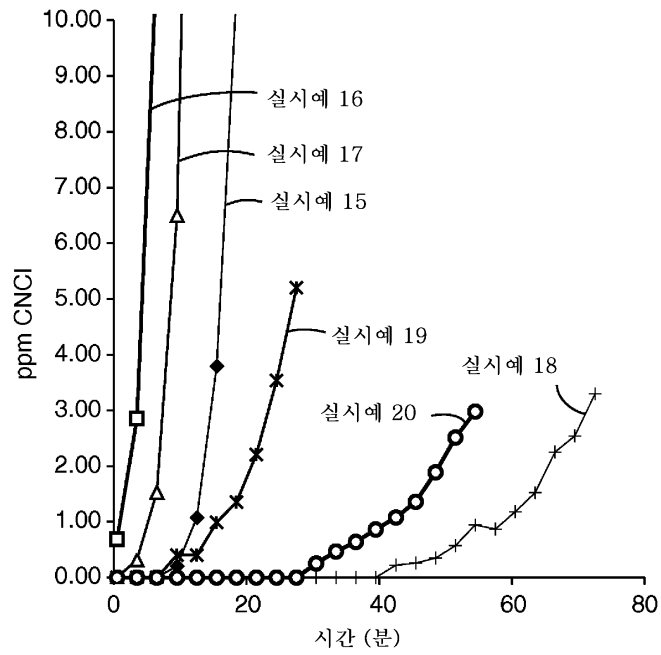
도면3



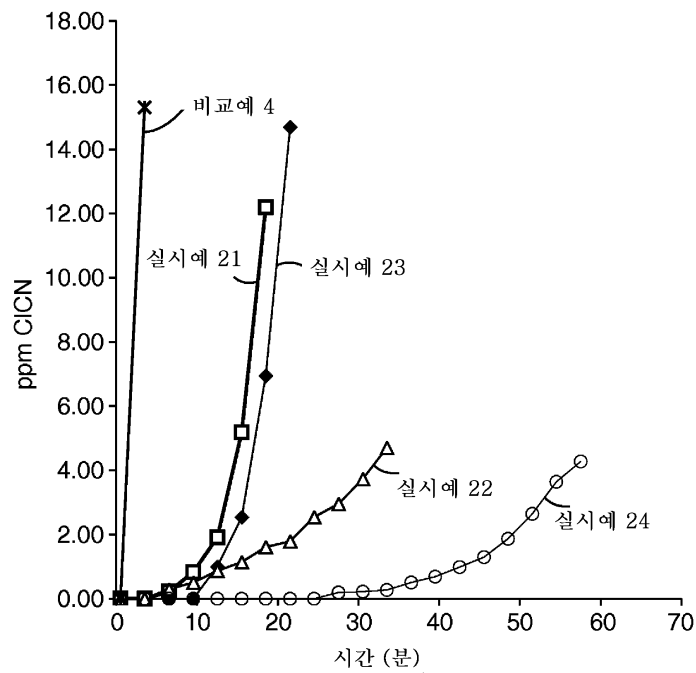
도면4



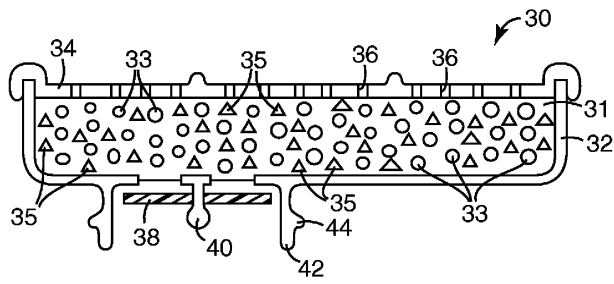
도면5



도면6



도면7



도면8

