



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년03월17일
(11) 등록번호 10-0814208
(24) 등록일자 2008년03월10일

(51) Int. Cl.

B01D 53/86 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-7004815
(22) 출원일자 2002년04월15일
심사청구일자 2005년10월13일
번역문제출일자 2002년04월15일
(65) 공개번호 10-2002-0042718
(43) 공개일자 2002년06월05일
(86) 국제출원번호 PCT/US2000/028473
국제출원일자 2000년10월13일
(87) 국제공개번호 WO 2001/28665
국제공개일자 2001년04월26일

(30) 우선권주장

60/159,800 1999년10월15일 미국(US)
60/222,261 2000년07월31일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

WO 0053904 A(2000.9.14)
WO 9915715 A(1999.4.1)

전체 청구항 수 : 총 7 항

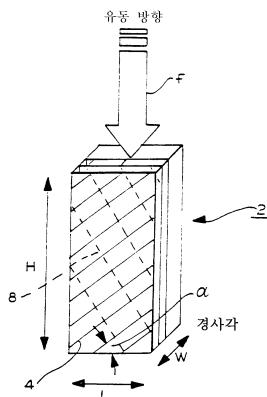
심사관 : 장성원

(54) 메시형 구조물 상에 지지된 촉매 존재하의 질소 산화물의 전환

(57) 요 약

본 발명은 금속 메시형 구조물 상에 지지된 촉매의 존재하에 하나 이상의 질소 산화물, 예를 들어, NO, NO₂, 또는 N₂O를 전환시키는 방법 및 장치에 관한 것이다. 상기 메시형 구조물은 바람직하게는 편물 와이어, 소결된 금속 섬유 등을 포함할 수 있는 금속 또는 세라믹 섬유로 형성된 섬유상이며, 85% 초과의 다공도를 갖는다. 상기 메시형 구조물은 채널, 바람직하게는 주름상으로 형성되며, 난류를 발생시켜 메시 구조물에 걸쳐 압력차를 형성시키고 이로써 이러한 압력차의 부재하에는 이를 통한 수직 유동이 나타나지 않는 메시 다공을 통한 유체 흐름을 촉진시키는 와류 발생기를 포함한다. 각각 바람직하게는, 질소 산화물을 전환시키기 위해 섬유 상에 코팅되거나 및/또는 메시 공극 내에 존재하는 촉매를 구비하는 구조화된 패킹 및 모노리스에 대한 바람직한 구체예가 기술되어 있다. 일 구체예에서, 주름상 메시형 시트가 전환될 하나 이상의 질소 산화물을 가진 유체를 초기에 수용하는 주름상 시트를 가진 세라믹 고체 모노리스 구조와 직렬로 배열되고, 상기 유체는 모노리스 구조내로 유동하여 전환을 종결한다. 다른 구체예에서, 메시형 구조물은 벌집 배열을 포함하는 상이한 형상을 구비하며, 금속, 금속 및 세라믹 또는 세라믹을 포함할 수 있고, 섬유상일 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

메델,로렌스,엘.

미국07080

뉴저지사우쓰플레이인필드맥도노우스트리트1229

트루백,로버트,이.

미국07450뉴저지리지우드바텔플레이스614

오버비크,루돌프,에이.

미국07928뉴저지차탐타운쉽렉싱턴코트32

슈미트,베레나,알.

스위스씨에이치-8004鞠리히베르트슈트라쎄6

예,취엔,와이.

미국08820뉴저지에디슨스트래트포드서클15

슈,로타르

독일68723플랑크슈타트한트슈사이며슈트라쎄13

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 캐나, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터키, 트리니아드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리즈, 모잠비크, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨

AP ARIPO특허 : 캐나, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨

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

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

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

주어진 방향(21)으로부터 장치로 흘러들어가는 유체로부터 하나 이상의 질소 산화물을 제거하기 위한 장치(18, 102, 2048)로서,

무작위로 배향된 섬유의 복수의 층으로 형성된 다공성 섬유상 메시 시트 재료 구조(22, 24, 26, 102)로서, 상기 시트 재료의 구조는 공극 및 대향하는 측면을 가지고, 각 측면은 공극과 상호 소통되고, 상기 메시 구조는 85% 초과 및 100% 미만의 다공성을 가지며, 상기 메시 구조가 복수의 채널(154, 156, 158, 161, 163, 164, 166, 168, 170)을 포함하고, 각 채널이 유체 수용 유입구 및 유체 출구를 가지며, 상기 수용된 유체는 채널을 통해 유입구로부터 상기 출구를 통해 흐르고, 상기 시트 재료가 시트 재료로부터 빼어있는 그리고 채널 내 위치된 난류 발생기(28, 46, 48, 121, 123, 124, 124', 124'', 124''')를 포함하며, 상기 발생기가 상기 시트 재료로 통합 및 상기 시트 재료로부터 형성되고 유동 유체에 난류를 형성하기 위해 채널로 빼어있으며, 상기 난류는 메시 시트 재료를 가로질러 압력 차이를 생성하고, 상기 압력 차이는 공극으로 유동 유체의 흐름 접근을 위한 구동력을 제공하여 섬유상 시트 재료의 전체 표면에 걸쳐 공극에 섬유상 물질과 접촉을 촉진하는 다공성 섬유상 메시 시트 재료 구조물; 및

수용된 유체와의 반응을 위한 시트 재료 구조물의 외부 부분 및 내부 부분에 지지된 질소 산화물 전환 측매를 포함하는 질소 산화물을 제거 장치.

청구항 10

제 9항에 있어서, 상기 메시 시트 재료 구조물(14) 및 별집 구조물(16)의 직렬 배열을 포함함을 특징으로 하는 장치.

청구항 11

제 10항에 있어서, 상기 메시 시트 재료 구조물 및 별집 구조물이 유체가 초기에 상기 메시 시트 재료 구조물

내로 유동한 다음 별집 구조물 내로 유동하도록 배열됨을 특징으로 하는 장치.

청구항 12

제 9항에 있어서, 상기 메시 시트 재료 구조물(24, 26)이 주름상(corrugated)임을 특징으로 하는 장치.

청구항 13

제 9항에 있어서, 상기 메시 시트 재료 구조물이 인접한 주름상 시트(24, 26)를 포함하고, 각 시트가 평행한 주름을 구비하며, 인접 시트의 주름이 서로에 대해 90° 의 각도에 있고 유체 흐름의 주어진 방향에 대해 각도 α 에 있음을 특징으로 하는 장치.

청구항 14

제 9항에 있어서, 메시 시트 재료 구조물이 금속 섬유, 세라믹 섬유 또는 금속 및 세라믹 섬유의 조합 중 하나로 제조됨을 특징으로 하는 장치.

청구항 15

제 10항에 있어서, 상기 별집 구조물이 고체 세라믹 재료, 금속 섬유, 세라믹 섬유 또는 금속 및 세라믹 섬유 중 하나로 제조됨을 특징으로 하는 장치.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 NO 및 NO₂와 같은 질소 산화물의 전환, 보다 상세하게는 메시형(mesh) 구조물 상에 지지된 촉매 존재 하에서의 질소 산화물의 전환에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 공동으로 소유된 계류중인, 미국 특허출원 제 09/181,186호 및 이는 현재 미국 특허 제 6,276,045호(출원인: Vogt 외, 발명의 명칭: 촉매 캐리어 디바이스 부재의 제조 방법 및 장치, 출원일: 1998년 10월 28일), 및 이것의 대응특허 PCT/US99/24907호(국제 출원일: 1999년 10월 21일); 후에 포기된, 미국 특허출원 제 09/265,164호(출원인: J. Lloyd 외, 발명의 명칭: 배기 가스 촉매 컨버터, 출원일: 1999년 3월 9일) 및 이것의 대응 특허 PCT/US00/06137호(국제 출원일: 2000년 3월 8일); 미국 특허출원 제 09/156,023호 및 이는 현재 미국 특허 제 6,217,732호(출원인: L. Schuh 외, 발명의 명칭: 코팅된 생성물, 출원일: 1998년 9월 17일) 및 이것의 대응 특허 PCT/US98/19811호(국제 출원일: 1998년 9월 23일); 후에 포기된, 미국 특허출원 제 09/589,817호(출원인: Timothy Griffin 외, 발명의 명칭: 열교환기/반응기 장치, 출원일: 2000년 6월 7일); 후에 포기된, 미국 특허출원 제 09/322,524호(출원인: Rudolf A. Overbeek 외, 발명의 명칭: 구조화된 패킹 및 이를 위한 부재, 출원일: 1999년 5월 28일) 및 이것의 대응 특허 PCT/US99/10784호(국제 출원일: 1999년 5월 14일); 미국 특허출원 제 09/002539호 및 이는 현재 미국 특허 제 6,277,340호(출원인: Bettina Paikert 외, 발명의 명칭: 및 구조화된 패킹 및 이를 위한 부재, 출원일: 1998년 1월 2일) 및 이것의 대응 특허 PCT/US98/27699호(국제 출원일: 1998년 12월 29일)이 본 발명과 관련된 것으로서, 상기 미국 특허출원 및 특허 문헌 모두는 본원에 참고로 기재되어 있다.
- <3> NO 및 NO_2 와 같은 질소 산화물은, 천연 가스 연소형 동력 플랜트, 폐기물로부터의 에너지 플랜트 및 석탄 연소형 플랜트를 포함하는 동력 플랜트와 같은 다양한 플랜트에서 배출되는 배기ガ스 중에서 발견되는 바람직하지 못한 부산물이다.
- <4> 미국 특허 제 4,280,926호에는 환원제로서 암모니아를 활용하여 질소 산화물을 환원시키기 위한 촉매물질 제조 방법이 개시되어 있다. 상기 지지 물질은 촉매 활성 분말과 혼합된 비금속성 무기 섬유로 이루어지는 섬유 시트 형상이다. 상기 생성물을 촉매적으로 활성인 성분중에 함침시킴으로써 추가로 처리할 수 있다. 상기 시트를 벌집 구조로 형상화시키고, 실리카 용액 접착제에 의해 고정시킬 수 있다.
- <5> 미국 특허 제 4,416,800호에는 촉매 물질의 제조 방법이 개시되어 있다. 지지 물질은 촉매 캐리어 분말과 혼합된 비금속성 무기 섬유로 이루어지는 섬유 시트 형상이다. 상기 생성물을 캐리어 물질 및 촉매 활성 성분을 함유하는 슬러리 또는 용액중에 함침시킴으로써 추가로 처리할 수 있는데, 촉매 물질은 하기 과정을 위해 사용될 수 있다.
- <6> a) 암모니아의 존재하에서의 질소 산화물의 환원(촉매: Al_2O_3 또는 TiO_2 상의 Cu, Fe, V, W 및 Mo)
- <7> b) 일산화탄소 및 탄화수소의 산화(촉매: Al_2O_3 또는 TiO_2 상의 Pt)
- 발명의 상세한 설명**
- <8> 본 발명의 일면에 따라, 특히 가스와 같은 유체로부터 하나 이상의 질소 산화물을 제거하는 방법이 제공된다. 본 방법에는 메시형 구조물 상에 지지된 촉매의 존재하에 하나 이상의 질소 산화물을 전환시키는 단계가 포함된다. 상기 메시형 구조물의 다공도가 85%를 넘는 것이 바람직하다. 메시형 구조물이 섬유상이며, 금속, 금속과 세라믹, 또는 세라믹 재질인 것이 바람직하다.
- <9> 다른 일면에서, 상기 메시형 구조물의 다공도는 90%가 넘는다.
- <10> 또 다른 일면에서, 하나 이상의 질소 산화물은 NO , N_2O 및 N_2O_2 로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- <11> 또 다른 일면에서, 하나 이상의 질소 산화물은 NO 와 NO_2 , 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 한 일면에서, 하나 이상의 질소 산화물은 NO 이다. 다른 일면에서, 하나 이상의 질소 산화물은 NO_2 이다. 또 다른 일면에서, 하나 이상의 질소 산화물은 N_2O 이다. 또 다른 일면에서, 하나 이상의 질소 산화물은 NO 및 NO_2 를 포함한다. 또 다른 일면에서, 하나 이상의 질소 산화물은 NO , N_2O 및 N_2O_2 를 포함한다.
- <12> 또 다른 일면에서, 촉매가 메시형 구조물 상에 코팅되며, 바람직한 코팅 두께는 30 미크론 미만이다.
- <13> 추가의 또 다른 일면에서, 가스로부터 NO 를 제거하는 방법에는, 함유된 NO 및 NO_2 를 산화시키는 단계, 및 NO_2 를, 금속, 금속과 세라믹 또는 세라믹중 하나 이상으로 된 섬유상 재료를 포함하며 다공도가 87% 이상인 메시형 구조물 상에 지지된 금속 탄산염, 중탄산염 또는 수산화물과 접촉시키는 단계가 포함된다.

- <14> 본원에 사용된 "하나 이상의 질소 산화물의 제거"라는 용어는, 하나 이상의 질소 산화물을 분자(들)와 반응시켜, 이원자성 질소를 생성시킨다는 것을 의미한다. 그러한 반응에는 산화-환원 반응이 있지만, 여기에 한정되는 것은 아니다. 또 다른 일면에서, 상기 하나 이상의 질소 산화물을 먼저 추가로 산화시킨 다음 금속 탄산염, 중탄산염 또는 수산화물과 반응시켜, 금속 아질산염 및 금속 질산염을 생성하는 동시에, 이 아질산염과 질산염을 환원시켜 이원자성 질소를 생성시키고 금속 탄산염, 중탄산염 또는 수산화물은 재생된다.
- <15> 상기 메시형의 재료는 와이어 또는 섬유 메시, 세라믹 섬유 메시, 금속 및 세라믹 섬유의 조합물, 금속 펠트 또는 거즈, 금속 섬유 페터 등으로 이루어진다. 상기 메시형 구조물은, 예를 들어 편물(knitted) 와이어 구조물 또는 직물 와이어 구조물의 와이어 재질일 수 있는 단일층, 또는 이층 이상, 바람직하게는 복수개의 와이어 또는 섬유층으로 이루어져서 3차원적인 네트워크 재료를 형성한다. 바람직한 구체예에서, 지지 구조물은 층내에서 무작위적으로 배향되는 복수개의 섬유층으로 이루어진다. 금속 메시를 생산하는데 1종 이상의 금속을 사용할 수 있다. 대안적으로, 메시 섬유에는 금속 섬유 대신에 또는 이것과 함께 세라믹 섬유가 포함될 수 있다. 세라믹 섬유 메시는 미국 메사추세츠에 소재한 크레인 앤드 코포레이티드사(Crane & Co, Massachusetts, USA)로부터 시판되고 있다.
- <16> 메시형 구조물이 복수개의 섬유층으로 이루어져서 3차원적인 네트워크 재료를 형성하는 바람직한 구체예에 있어서, 상기 지지체의 두께는 5 미크론 이상이며, 일반적으로 10mm를 초과하지 않는다. 바람직한 일 구체예에 따르면, 네트워크 두께는 50 미크론 이상, 보다 바람직하게는 100 미크론 이상이나, 일반적으로는 2mm를 초과하지 않는다.
- <17> 일반적으로, 복수개 섬유층을 형성하는 섬유 두께 또는 직경은 약 500 미크론 미만, 바람직하게는 150 미크론 미만, 및 보다 바람직하게는 약 30 미크론 미만이다. 바람직한 구체예에서, 섬유 두께 또는 직경은 약 8 내지 약 25 미크론이다.
- <18> 상기 3차원적인 메시형 구조물은 그 내용이 본원에 참고로 기재된 미국 특허 제 5,304,330호, 5,080,962호, 5,102,745호 또는 5,096,663호에 기재된 바와 같이 제조될 수 있다. 그러나, 그러한 메시형 구조물은 상기 특허에 기재된 것 이외의 방법에 의해 형성될 수 있다.
- <19> (메시 상에 지지된 측매가 없는) 본 발명에 사용된 메시형 구조물은, 대향하는 표면에 걸친 미미한 압력차의 존재 하에 다공성 재료를 통해 수직 유체 유동이 나타나지 않도록 충분히 작은 평균 공극 크기를 가지며, 이의 다공도 또는 공극 체적은 85% 초과, 바람직하게는 87% 초과, 보다 바람직하게는 90%를 초과한다. 본원에 사용된 "공극 체적"이라는 용어는, 구조물의 전체 체적에 의해 개방된 구조물(개구부 및 메시 재료)의 체적을 나눠서 100을 곱하여 얻은 체적을 의미한다.
- <20> 일 구체예에서, 미립자상 지지체를 사용하지 않고 메시형의 재료 상에 측매가 지지된다.
- <21> 또 다른 구체예에서, 질소 산화물(들)을 전환시키기 위한 측매가 메시형 재료 상에 지지되는 미립자상 지지체 상에 지지된다. 본원에 사용된 "미립자"라는 용어에는, 구형 입자, 길게 늘어진 입자, 섬유 등이 포함된다. 일반적으로, 측매가 지지될 수 있는 미립자의 평균 입자 크기는 200 미크론 이하이고 일반적으로 50 미크론 이하이며, 대부분의 경우에 평균 입자 크기는 20 미크론 이하이다. 일반적으로, 그러한 미립자의 평균 입자 크기는 0.002 미크론 이상, 보다 일반적으로는 0.5 미크론 이상이다. 미립자상 지지체 위에 지지된 측매가 메시 위에 코팅되는 경우에 측매 지지체의 평균 입자 크기는 일반적으로 10 미크론을 초과하지 않으며, 메시 내에 포획되는 경우에는 150 미크론을 넘지 않는다.
- <22> 본 발명의 일 구체예에서, 측매에 대한 지지체로서 작용하는 메시형 구조물은 형상화된 패킹의 형태이다. 이 패킹은 반응기내에서 측매 위를 흐르는 가스상의 난류를 형성하도록, 실시예에서 제시된 구체예에서 하기한 바와 같은 구성일 수 있다. 상기 메시형 측매 지지체 구조물에, 하기 보다 상세하게 기재한 바와 같이 증가된 난류를 형성하기 위하여 적당한 주름 구조를 형성시킬 수 있다. 대안적으로, 상기 메시형 구조물에 하기 기재한 바와 같이, 난류를 형성하기 위해 템 또는 와류 발생기를 포함시킬 수 있다. 난류 발생기의 존재가 방사(및 길이)방향으로의 혼합을 개선시킬 뿐만 아니라, 메시를 가로질러 국부 압력차가 형성되어 유동에 대한 구동력이 창출됨으로써, 메시 내에 포획되거나 이 위에 코팅된 측매에 대한 접근 또한 개선시킨다. 구조화된 패킹은 또한 모듈내에서의 채널이 관의 길이 방향을 따르도록 반응기 관내에 위치한, 둘 모양의 하나 이상의 시트와 같은 모듈 형태일 수도 있다. 상기 둘은 평면, 주름 또는 곡형, 또는 이들의 조합 형태로 된 시트를 포함하는데, 이 시트에는 혼합을 촉진시키기 위해 편 또는 훌이 형성될 수 있다. 이 시트는 또한 평면 시트에 의해서 서로 분리되고 관의 사이즈와 정확하게 일치하는 주름상(corrugated) 스트립으로 형상화될 수 있는데, 이들을

용접, 와이어, 원통상 평면 시트 또는 이들의 조합물에 의해서 함께 유지시킬 수 있다. 대안적으로, 금속, 금속과 세라믹, 또는 세라믹 섬유로 된 메시는 평행 채널과 함께 별집 구조로 형성될 수 있다. 상기 별집 채널에는 반응물에서 촉매로의 물질 전달을 증가시키기 위해서 훌 및/또는 난류 발생기가 포함될 수 있다.

- <23> 촉매를 지지하는 메시형 지지체는 구조화된 시트 형태 이외의 형태로 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 메시형 지지체는 고리, 입자, 리본 등으로 성형될 수 있으며, 패킹 베드로서 반응기내에 사용된다.
- <24> 메시형 구조물 상에 지지되는 촉매는, 메시형 구조물을 형성하는 와이어 또는 섬유 상에 코팅으로서 메시형 지지체 상에 존재하고/하거나, 메시형 구조물 틈새에 유지될 수 있다.
- <25> 예를 들어 디핑(dipping) 또는 분사와 같은 다양한 기술에 의해 메시형 구조물 위에 촉매를 코팅시킬 수 있다. 촉매 입자를, 코팅 조성물이 메시형 구조물내로 들어가거나 위킹(wicking)되어 메시형 구조물의 내부 및 외부 모두 상에 다공성 코팅을 형성하도록 하는 조건하에서, 액체내에 분산된 입자를 포함하는 액체 코팅 조성물(바람직하게는 코팅 욕 형태로)과 상기 메시형 구조물을 접촉시킴으로써, 이 메시형 구조물에 도포할 수 있다.
- <26> 바람직한 구체예에서, 액체 코팅 조성물의 동적 점도는 175 센티스토크(centistokes) 이하이며, 표면 장력은 300 dynes/cm 이하이다.
- <27> 일 구체예에서, 촉매가 딥 코팅에 의해서 메시 상으로 코팅된다. 바람직한 구체예에서는, 3차원적인 금속 메시형 재료가 코팅(예를 들어, 300°C 내지 700°C 이하의 온도의 공기중에서 가열) 전에 산화된다. 어떤 경우에, 메시형 재료가 유기 물질로 오염된다면, 이것을 산화시키기 전에, 예를 들어 아세톤과 같은 유기 용매를 사용하여 세척한다.
- <28> 코팅 욕(coating bath)으로는 입자를 분산시킬 유기 용매와 물의 혼합된 용매 시스템이 바람직하다. 촉매가 다량 용해되는 것을 방지하고 코팅을 위한 양질의 슬러리를 얻기 위해서, 용매 시스템의 극성은 물의 극성보다 낮은 것이 바람직하다. 용매 시스템은 물, 아미드, 에스테르 및 알코올의 혼합물일 수 있다. 상기 코팅 욕의 동적 점도는 175 센티스토크 미만인 것이, 표면 장력은 300 dyne/cm 미만인 것이 바람직하다.
- <29> 본 발명의 바람직한 구체예에 있어서, 코팅시킬 메시형 구조물에는 금속 와이어나 섬유, 또는 세라믹 섬유, 또는 금속과 세라믹 섬유, 및 문헌["Advances in Chemistry 43, Contact Angle, Wettability and Adhesion, American Chemical Society, 1964"]에 기재된 방법으로 측정된 표면 장력이 50 dynes/cm를 넘도록 하는 방식으로 선택되거나 처리한 코팅용 금속 와이어나 섬유가 포함된다.
- <30> 금속 섬유가 포함되는 메시형 구조물을 코팅시키는 경우에, 문헌[참조: T.C. Patton, "Paint Flow and Pigment Dispersion", 2nd Ed., Wiley-Interscience, 1979, p. 223]에 기재된 바와 같은 모세관 방법으로 측정된 액체 코팅 조성물의 표면 장력은 바람직하게는 약 50 내지 300 dyne/cm, 보다 바람직하게는 약 50 내지 150 dyne/cm이다. 동시에, 문헌[참조: P.C. Hiemenz, "Principles of colloid and Surface Chemistry", 2nd Ed., Marcel Dekker Inc., 1986, p. 182]에 기재되어 있으며 모세관 점도계로 측정된 액체 코팅 조성물의 동적 점도는 175 센티스토크 이하이다.
- <31> 이러한 구체예에서, 액체 코팅 조성물의 점도 및 표면 장력은, 액체-코팅 조성물이 구조물 내부로 도입되어 전조시에 메시형 구조물 상에 미립자 코팅을 생성하도록, 코팅되는 금속의 표면 장력과 대등하다. 코팅시킬 금속의 바람직한 표면 장력은 50 dynes/cm를 초과하고, 바람직하게는 상기 액체가 메시 내부로 자발적으로 스며들어 관통되도록 하기 위해 액체 코팅 조성물의 표면 장력보다 더 높은 것이다.
- <32> 코팅시킬 구조물의 금속이 목적으로 하는 표면 장력을 보유하지 않을 경우, 구조물을 열처리하여 바람직한 표면 장력을 부여할 수 있다.
- <33> 미립자 코팅을 구조물에 접착시키기 위해 임의의 결합제나 접착제를 사용하지 않고 액체 코팅 조성물을 제조할 수 있다.
- <34> 코팅시킬 구조물 표면을, 예를 들어 열처리 또는 화학적인 표면 개질과 같이 화학적으로 또는 물리적으로 개질시켜, 상기 표면과 입자 사이의 인력을 증가시킬 수도 있다.
- <35> 코팅 욕의 고형물 함량은 일반적으로 약 2% 내지 약 50%, 바람직하게는 약 5% 내지 약 30%이다.
- <36> 상기 욕에는 계면활성제, 분산제, 수용성 중합체 등과 같은 첨가제를 함유시킬 수 있다. 일반적으로 코팅 욕중의 입자에 대한 첨가제의 중량비는 0.0001 내지 0.4, 바람직하게는 0.001 내지 0.1이다.

- <37> 메시형 재료를 디핑중에 건조시키거나 소성시키면서 이것을 코팅 욕 중에 1회 이상 디핑시켜서 코팅시키는 것이 바람직하다. 상기 욕의 온도는 실온이 바람직하지만, 욕 중 액체의 비점 훨씬 아래로 유지시키기도 한다.
- <38> 코팅시킨 후에, 복수개의 입자로 이루어진 다공성 코팅이 함유된 메시형 재료를 바람직하게는 수직으로 배치시킨 상태에서 건조시키는데, 이러한 건조 과정은 20°C 내지 150°C, 바람직하게는 100°C 내지 150°C의 온도에서 유동 가스(공기)와 접촉시켜 실시하는 것이 바람직하다. 건조 후에, 코팅된 메시형 재료를, 예를 들어 250°C 내지 800°C, 바람직하게는 300°C 내지 500°C, 가장 바람직하게는 약 400°C의 온도에서 소성시키는 것이 좋다. 바람직한 구체예에서, 다공의 크래킹, 블러킹 등과 같은 촉매 코팅에 역효과를 미치지 않는 건조 속도를 얻기 위해서 온도 및 공기 유동을 대등하게 한다. 대부분의 경우, 건조 속도가 더 느린 것이 바람직하다. 습한 건조 가스를 사용하면 건조 속도가 느려질 수 있는데, 시간 함수로서 건조 가스의 습도를 변화시키는 것이 유리할 수도 있다.
- <39> 형성된 코팅의 두께를 변화시킬 수 있다. 일반적으로, 두께는 1 미크론 이상이며, 대부분 100 미크론 이하이다. 일반적으로, 코팅 두께는 50 미크론 미만이며, 보다 일반적으로는 30 미크론 이하이다. 본 발명자는, 코팅 두께가 30 미크론 미만이면 촉매 효율이 증가되어 체적 활성이 증가된다는 사실을 발견하였다.
- <40> 코팅시킬 메시 재료의 내부 다공도는, 코팅을 포함하는 입자를 3차원적인 네트워크로 관통시키거나 이동시키기에 충분한 정도이다. 따라서, 3차원적인 재료의 공극 크기 및 코팅을 포함하는 재료의 입자 크기에 의해서, 네트워크 구조의 상기 재료 내부에 침착될 수 있는 코팅의 양 및 균일도 및/또는 네트워크 내의 코팅 두께가 효과적으로 결정된다. 공극 크기가 크면 클수록, 본 발명에 따라 균일하게 코팅시킬 수 있는 코팅 두께가 훨씬 더 두꺼워진다.
- <41> 입자가 촉매 전구체 형태인 경우에, 입자 침착 후에 생성물을 처리하여 촉매 전구체를 활성 촉매로 전환시킨다. 그런 다음, 상기 재료의 3차원적인 네트워크 구조내에 침착되는 입자가 촉매 지지체인 경우에는, 활성 촉매 또는 촉매 전구체를 분사, 디핑 또는 함침에 의해 상기 지지체에 도포시킬 수 있다.
- <42> 코팅 욕의 사용시에, 일부 경우 코팅 슬러리에 첨가제를 첨가시킬 수 있다. 이러한 첨가제는, 코팅 슬러리의 물리적인 특성, 특히 디핑 시에 슬러리가 메시를 관통하고, 코팅을 메시 내부 및 외부 상에 균일하게 분포시킬 수 있도록 점도 및 표면 장력을 변화시킨다. 졸(sol)은 코팅 슬러리의 물리적인 특성을 변화시킬 뿐만 아니라 결합제로서 작용한다. 침착시킨 후에, 이것을 건조 및 소성시킨다.
- <43> 대표적인 안정화제로는, 폴리아크릴산과 같은 중합체, 아크릴아민, 유기 4차 암모늄 화합물 또는 입자에 기초하여 선택되는 기타 특정 혼합물이 있다. 대안적으로, 동일한 목적으로 유기 용매를 사용할 수 있는데, 이러한 용매로는 알코올 또는 액체 파라핀이 있다. 예를 들어, HNO_3 를 첨가시켜 슬러리의 pH를 조절하는 것은, 코팅 슬러리의 점도 및 표면 장력을 변경시키는 또 다른 방법이다.
- <44> 미국 특허 제 09/156,023호(출원일: 1998년 9월 17일) 및 이에 상응하는 현재의 미국 특허 제 6,217,732호에 기재된 바와 같이 전기영동에 의한 코팅 과정으로 촉매를 메시형 촉매 지지체 위로 코팅시킬 수 있다. 상기 방법에서, 와이어 메시형의 구조물이 전극 중 하나로 사용되고, 요구되는 입자 크기를 갖는 촉매를 코팅 슬러리 중에 혼탁시킨다. 전극을 가로질러 전위를 인가시키는데, 상기 전극 중 하나는 복수개의 섬유층으로부터 형성된 메시형 구조물이며, 이 메시형 구조물은 전기영동에 의해 촉매로 코팅된다.
- <45> 상기한 바와 같이, 지지된 선택적인 산화 촉매를, 메시 틈새에 미립자를 포획시키거나 유지시킴으로써 메시 재료 상에 지지시킬 수 있다. 예를 들어, 복수개의 무작위적으로 배향된 섬유층으로 이루어진 메시형 구조물을 제조하는 경우에, 촉매 또는 촉매 지지체가 상기 메시형 구조물의 제조에 사용된 혼합물 내에 포함되고, 이로써 메시 틈새에 촉매 또는 촉매 지지체가 유지된 메시형 구조물이 제조된다. 적당한 촉매 또는 촉매 지지체를 셀룰로오스와 같은 섬유 및 결합제를 함유하는 메시에 첨가시키면서, 예를 들어 상기 메시형 구조물을 상기 특허에 기재된 바와 같이 제조할 수 있다. 제조된 메시 구조물의 내부에는 촉매가 유지되어 포함되어 있다.
- <46> 상기한 것 및 기타 구체예는 본원의 지침으로부터 당업자에게 자명할 것이다.
- <47> 바람직한 구체예에서 상기 재료의 사설상 전체 두께가 촉매로 코팅된다 하더라도, 본 발명의 사상과 범주 내에서 전체 두께 미만을 입자로 코팅시킨다. 또한, 본 발명의 사상과 범주내에서 메시 재료의 내부 틈새에서 3차원적인 구조물내의 코팅물 두께를 변화시킬 수 있다.
- <48> 질소 산화물을 전환시키기 위한 촉매가 본 기술 분야에 공지되어 있다. 이것중 대표적인 것으로는, 바나듐, 알루미늄, 티타늄, 텉스텐 및 몰리브데늄이 있지만 여기에 한정되는 것은 아니며, 제올라이트도 사용가능하다.

제올라이트로는, 양자, 또는 구리, 코발트, 은, 아연 또는 백금의 양이온, 또는 이들의 조합물로 개질된 ZSM-5가 있다. 질소 산화물을 전환시키는데 사용된 기타 촉매로는, 백금, 로듐 및 팔라듐과 같은 귀금속이 있다. 그러나, 본 발명의 범주는 상기 특정 촉매에 한정되는 것은 아니다.

<49> 촉매는 질소 산화물(들)을 전환시키는데 효과적인 양으로 메시형 구조물 상에 지지된다. 일반적으로, 촉매는 5% 이상, 바람직하게는 10% 이상의 양으로 존재하며, 촉매량은 메시 및 촉매의 중량을 기준으로 해서 일반적으로 60중량%를 넘지 않으며, 보다 일반적으로는 40%를 넘지 않는다. 지지된 촉매를 첨가시키기 전에 메시형 구조물의 다공도 또는 공극 체적이 87%를 넘는 일 구체예에서는 촉매의 중량%가 약 5% 내지 약 40%이고, 다공도 또는 공극 체적이 90%를 초과하는 경우에는 지지된 촉매의 중량%가 약 5% 내지 약 80%이다.

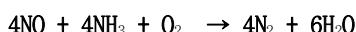
<50> 일 구체예에서, 메시형 구조물 상에 지지되는 촉매는, 산소의 존재하에서 예를 들어 요소, 암모니아, 탄화수소 등의 환원제를 사용하여 질소 산화물을 환원시켜 질소와 물을 생성시키는데 사용된다. 암모니아 또는 요소와 같은 환원제는, 암모니아의 저장 및 운반, 안전 문제에 대한 관심 및 암모니아 누출(용리액 내의 미반응 암모니아)과 같은 불편함으로 인하여 가솔린, 디젤 또는 천연 가스 연소식 차량과 같은 이동식 공급원에는 사용되지 않지만, 고정식 공급원으로부터 NO_x 를 경감시키는데는 두루 사용된다. 탄화수소를 환원제로 사용하면 탄소 산화물이 또한 생성될 수 있을 것이다. 탄화수소는 이동식 공급원에서 환원제로 더 잘 사용된다. 그러나, 본 발명은 이동식 또는 고정식 공급원에 상관없이 사용된 임의의 환원제도 포함한다.

<51> 또 다른 구체예에서, 메시형 구조물 상에 지지되는 촉매는 질소 산화물을 이원자성 산소 및 이원자성 질소로 분해시키는데 사용된다. 이러한 목적으로 사용된 일반적인 촉매는, 제올라이트로 교환되거나 금속 산화물 상에 지지된 전이 금속 및 귀금속 양이온이다.

<52> 또 다른 구체예에서, 메시형 구조물 상에 지지되는 촉매는 암모니아를 산화시켜 질소와 물(선택적인 촉매 산화)을 형성시키는데 사용된다. 이 반응을, 선택적인 촉매 환원 후에 남아있는 미반응 암모니아를 제거시키는데 사용할 수 있다.

<53> 공급물내에서 NO_x 양이 적은 또 다른 구체예에서, 반응속도를 증강시키기 위해서 NO_x 농도를 충분히 높게 유지시켜주는 것이 유리하다. 이 구체예에서, NO_x 를 먼저 촉매 위로 흡착시켜서 부화시킨(enriched) 다음 반응시키거나, 촉매나 흡착제 상으로 흡착시킨 다음 탈착시키고 동일하거나 상이한 촉매 상에서 반응시킨다. 종종 흡착 및 반응에 요구되는 온도는 달라지는데, 흡착에 대해서는 저온이 바람직하고 반응에 대해서는 고온이 바람직하다. 자동차 엔진과 같은 이동식 공급원에는 일반적으로 신속한 온도 변화가 필요한데, 최적 시스템 효율을 달성하기 위해서는 흡착 및 반응 사이의 신속한 온도 변화가 요구된다. 우수한 열전달, 낮은 열 매스 및 전기적인 가열력을 제공하기 위해서 본원에 기재된 메시형 구조물을 사용하는 것이 이상적이다. 부가적으로, 메시형 구조물을 사용하면 촉매 효율성이 개선되어 체적 활성이 증가된다.

<54> 예를 들어, 암모니아 또는 요소를, 상기한 바와 같은 메시형 구조물 상에 지지된 촉매의 존재하에, 화석 연료를 사용하는 동력 플랜트의 배출 가스 또는 내연 기관의 연소 생성물 중에서 발견되는 NO 및 NO_2 와 반응시켜서, 질소 및 물을 생성시킬 수 있다. 이러한 반응은 다음과 같다:



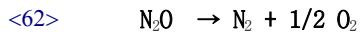
<57> 일반적인 자동차 디젤 엔진과 같은 이동식 엔진에서처럼 암모니아 또는 요소를 사용하기에 덜 편리한 경우에, 엔진 연료의 일부를 질소 산화물을 환원시키는데 사용할 수도 있다.



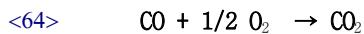
<59> 질소 산화물 및 이것의 촉매에 대한 환원 반응은, 예를 들어 USP 5,750,460호, USP 5,707,509호, USP 5,580,534호 및 USP 5,905,056호에 기재되어 있다. 본 발명에서, 촉매는 상기한 바와 같이 메시형 재료 상에 지지된다.

<60> 디젤 엔진에 대해 사용하는 경우에, 질소 산화물(들)를 전환시키기 위한 촉매를 포함하는 메시형 재료를 별집 구조물로 형상화할 수 있다. 일반적으로, 이 반응은 약 100°C 내지 약 500°C, 바람직하게는 약 200°C 내지 약 400°C의 온도에서 일어난다.

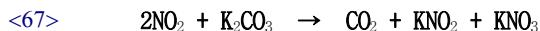
<61> 또 다른 구체예에서, 하기 반응에 따라 NO를 촉매적으로 분해시킬 수 있다.



<63> 또 다른 구체예에서, 백금, 팔라듐, 로듐, 코발트, 니켈, 철, 구리, 몰리브데늄 등과 같은 산화 촉매 및 탄산칼륨 흡착제를 상기 메시형 구조물 상에 지지시킬 수 있다. 메시형 구조물 상에 지지된, 상기 촉매의 조합물 및 탄산 칼륨을 하기 반응에 따라 CO를 CO₂로, 그리고 NO를 NO₂로 동시 산화시키는데 사용할 수 있다.



<66> CO 및 NO는 천연 가스 연소식 동력 플랜트의 배기 가스에서 확인할 수 있다. 상기 NO₂는 알칼리성 토금속 탄산염, 중탄산염 또는 수산화물, 특히 탄산칼륨과 같은, 탄산염 또는 중탄산염 또는 수산화물에 의해서 흡착되고 이들과 반응하여, 하기 반응에 따라 이산화탄소 및 아질산칼륨과 질산칼륨을 형성한다:



<68> 이후, 촉매 상에 잔류하는 아질산칼륨 및 질산칼륨은 촉매를 재생시키기 위해 산소 부재하에 하기 반응에 따라 수소 가스와 같은 환원제와 반응한다:



<70> 증기 상태의 물 및 질소 원소가 NO나 NO₂ 대신에 배출되고, 메시형 구조물 상에 흡착제로서 탄산칼륨이 계속 존재함으로써, 산화 및 흡착 사이클이 재개시된다. 이 방법은 USP 5,665,321호, USP 5,762,885호 및 USP 5,650,127호에 기재되어 있다.

<71> 구조화된 패킹의 다양한 구체예를 지금부터 설명할 것이다. 도 1에는, 패킹(2)이, 유동(F)의 수직 방향에 대하여 α 각도를 갖는 대각선으로 주름(4)이 표시되는 다공성 메시 재료(이하, 이것을 "MEC 재료"라고 함)로 된 평행하는 주름상 복수개 시트가 도식적으로 표시되어 있다. 도 1a는 주름(6)의 대표적인 단면도이다. 인접한 주름상 시트(8)는 서로로부터 90°를 이루면서 교대되어 있다. MEC 재료가 금속 섬유인 것이 바람직하지만, 세라믹 또는 이들의 조합물일 수 있다.

<72> 압력강하 대 NO 제거의 비를 최적화시키고 NH₃ 누출량(미반응 NH₃)을 최소화시키려면, 유동 방향(F)에 대하여 패킹을 수직으로 배향시켜야 한다. 이것은 식 $k/\Delta p$ (여기에서, k는 제 1차 반응속도 상수이며, Δp 는 압력강하를 나타낸다)으로 표시되는 제거 효율로 가장 잘 표시된다. 표 1에는, 경사각 α 과 상이한 경사각에 대한 제거 효율 사이의 관계를 나타내는데, 이를 이러한 목적을 위해 사용된 전형적인 고상 세라믹 모노리스(monolith) 벌집 구조물과 비교하였다. 각 α 는 약 45° 내지 약 70°의 범위에 있을 수 있다. 그러나, 메시 벌집 구조물을 대안적으로 사용할 수 있다. 표 1에서 전형적인 고상 세라믹 벌집 구조물은 5m/s의 공탑 속도와 350°C에서 750 Pa/m의 압력강하를 나타낸다. 보다 낮은 압력강하(큰 경사각)를 갖는 구조물내에서 달성된 혼합도에 의해서, NO 전환율은 유지되는 반면 암모니아 누출율은 감소되는 경향이 있다는 사실이 중요하다. 임의의 부가적인 압력 손실에 의해서 동력 발생 터빈 효율이 감소될 것이기 때문에, 이러한 낮은 압력강하는 동력 발생 시스템에서 중요하다.

표 1

<73>

반응 온도 = 300°C			주름상 다공성 구조물					
별집 구조물			45° 각			60° 각		
GHSV	전환율	$k/\Delta p$	전환율	$k/\Delta p$		전환율	$k/\Delta p$	
10000	95.9	2366	91.8	3637		89.4	7377	
20000	84.3	1371	83.9	1980		84.2	4680	
반응 온도 = 350°C			주름상 다공성 구조물					
별집 구조물			45° 각			60° 각		
GHSV	전환율	$k/\Delta p$	전환율	$k/\Delta p$		전환율	$k/\Delta p$	
10000	97.7	2794	93.9	4067		92.7	8603	
20000	88.7	1615	89.2	2414		87.9	5357	

- <74> 표 1로부터, 45° 경사각을 갖는 구조물에서 60° 경사각을 갖는 구조물로 갈수록 전환율은 근소하게 감소되긴 하지만, 총 효율이 증가된다는 사실이 더 중요함을 알 수 있다. 또한, 상기 표로부터 별집 구조물에 대한 촉매화된 다공성 주름상 구조물의 이점이 GHSV가 증가할수록 증가된다는 것을 알 수 있다. 이는, 별집 구조물의 전형적인 특징인 층류와는 반대로 와류를 일으키는 주름상 구조물에 대해 더 높은 처리량에서 더욱 잘 혼합된다는 부가적인 이점에 기인하는 것이다.
- <75> 전환율을 추가로 증가시키기 위해서는, 주름상 다공성 MEC 메시 재료와 통상적인 세라믹 별집 모노리스의 조합체를 수직 유동 배향으로 하여 사용해야 하는 것으로 여겨지는데, 이것은 도 3c에 도시되어 있다. 그러나, 금속 섬유 또는 세라믹 섬유, 또는 이 두 재료 모두로 구성된 메시 별집 구조물을 대안적으로 사용할 수도 있다.
- <76> 도 3a에서 통상적인 세라믹 별집 구조물(10)의 길이는 L_1 인 반면, 구조화된 패킹 부재로 본 발명의 MEC 메시 재료를 사용하는 주름상 구조물(12)의 높이는 L_2 인데, 이것은 주어진 전환율에서 상기 L_1 보다 작다. 도 3c에서, 주름상 구조물(14)은 도 3a의 별집 구조물 또는 도 3b의 주름상 구조물 중 어느 하나에 의해서 제공된 주어진 전환율을 제공하기 위해 합한 길이 L_3 이 더 짧아지는 것을 제외하고는, 구조물(10, 12)과 일반적으로 동일한 구성을의 별집 구조물(16)과 조합되어 있다. 따라서, 전환율이 개선될 뿐만 아니라, 주름상 구조물 재료가 더 적게 사용되게 된다. 신규한 DeNOx 구조물을 더 적게 사용한다는 것은, 다소 높은 제거 비용으로 보다 빠르게 복구/재생시키고자 하는 현행 구조물에 대한 타협책이 된다. 하류 별집 구조물의 효율을 개선시키는 구조물을 더 많이 혼합시키면 전환율이 증가될 것이다.
- <77> 도 2에서, 바람직한 전환기 구조물(18)은 패킹(22)이 위치된 챔버를 구비한 바람직하게는 단면이 정사각형 또는 직사각형인 하우징(20)이 포함되어 있다. 상기 패킹(22)은 MEC 다공성 메시 섬유 재료 부재, 바람직하게는 상기한 바와 같은 금속 섬유를 포함한다.
- <78> 상기 다공성 MEC 재료는 표 1에서 인용된 바람직하게는 45° 의 경사각 또는 주어진 실시예에 따라 임의의 기타 적당한 경사각으로도 도 14에 도시된 바와 같은 복수개의 주름상 부재(24)를 포함한다. 이러한 구체예에서 상기 부재(24)는 동일하지만, 특정 실시예에 따라 상이해질 수 있다. 도 19에서, 인접한 부재의 각은 2α 로 규정되는데, 여기에서 도면 중의 각 대각선은 부재의 주름을 나타내고, 2개의 교차하는 대각선은 인접 부재를 나타내며, 이 때의 유동 방향은 도 1에 도시된 것과 같다. 도 4에 도시한 바와 같이, 인접 부재의 경사각 α 은 2α 정도 상이하고 교호적이다. 부재(24) 상에는 어떠한 와류 발생기도 설치되어 있지 않다. 사용된 부재의 수는 하우징(20)의 치수 및 주름의 치수는 물론 시트 두께에 따라 달라진다.
- <79> 도 5의 주름상 메시 재료 부재(26)를 도 4의 주름상 부재(24) 대신에 대안적으로 사용할 수 있다. 부재(26)에는 임의적인 와류 발생기(28, 30)가 구비되어 있다. 도 6의 부재(26)는 상기 특허출원 PCT/US00/06137호; PCT/US98/27699호에 도시되고 기재된 장치로 가공되는데, 전자는 미국 특허출원 제 09/181,186호 및 이에 상응하는 현재의 미국 특허 제 6,276,045호에 대응하고, 후자는 본원의 도입부에서 언급된 미국 특허출원 제 09/002539호 및 이에 상응하는 현재의 미국 특허 제 6,277,340호에 대응한다. 후자는 주름(32)을 형성하는 부재(26) 및 시트 재료내에서 와류 발생기를 제조하기 위하여 본원에 참고로 충분하게 도입된 장치를 설명하고 있다. 인접하는 측벽(34, 36, 38, 40 등)에 의해서 주름이 형성되는데, 주름은 루트(root)(42)와 크레스트(crest)(44)를 형성한다. 측벽은 바람직하게는 약 90° 의 β 각(도 8)으로 경사져 있다. 루트 및 크레스트는 직선 방향으로 연장되어 있다.
- <80> 도 4의 부재(24)은 도 1의 유동 방향(F)에 대해 교호적 각도로 주름 채널 축에 배향된다. 주름에 의해서 그 내부에 가스 채널이 형성된다. 이러한 채널은 하우징(20)의 외주면에서의 부재 가장자리에서 서로 유체 소통된다. 유동 패턴각은 상기 표 1에서 표시한 바와 같이 목적으로 하는 최소 압력강하에서 주어진 실시예에 따른 임의의 바람직한 값일 수 있다. 도 2의 방향(21)으로 하우징(20)에 들어가는 가스는 부재 채널로 유입된다음, 처음에는 α 각으로 나중에는 인접 부재 등에서 2α 각으로 변화되고, 그리하여 유동 방향이 교호적으로 된다. 이것에 의해서 흐름중에 난류가 형성된다. 이 난류는 부재를 가로질러 압력차를 형성하여, 결국 MEC 다공성 시트 재료의 다공을 통하여 유체 유동을 형성한다.
- <81> 도 6, 7 및 8에서, 임의적인 와류 발생기(46, 48)는 삼각형이고, 이는 부재(26)의 시트 재료 평면으로부터 굽어져 있다. 발생기(46, 48)는 도 8에 잘 도시되어 있는 바와 같이 시트 재료 평면으로부터 돌출되는 방향으로 교대로 설치되어 있는데, 주름의 폭은 w 이다. 와류 발생기는 부가적인 난류를 제공하는데, 이에 따라 압력차로

인하여 MEC 재료의 다공을 통한 유체 유동이 추가로 촉진된다. 이것은 본원에 참고로 기재된 상기 PCT/US99/10784호 및 이에 상응하는 미국 특허출원 제 09/322,524호에 보다 상세하게 논의되어 있다.

<82> 도 9에서, 추가 구체예에서의 구조화된 패킹(102)은 다공성 메시 MEC 재료, 금속 섬유나 세라믹 섬유, 또는 둘다의 형태를 지니고 있으며, 이 패킹에는 도 11의 보다 큰 배열(103)의 일부인 동일한 패킹 부재(104, 106, 108, 110) 배열을 포함한다. 이러한 패킹 구조물에는 신규 구성으로 된 임의적인 와류 발생기가 설치되어 있다. 9개의 부재가 도 11에 도시되어 있지만, 이것은 예시에 불과하며 실제로 더 많거나 더 적은 부재가 주어진 실시예에 따라 사용될 수 있다. 또한, 부재들은 정사각형 배열을 취하기도 한다. 이러한 구성은 바람직한 구체예로서 예시된다. 실제로, 배열은 주어진 실시예에 대하여 요구되는 바와 같이, 도 11의 것과 비교가능한 직사각형, 원통 또는 평면 상태의 임의의 기타 바람직한 형상일 수 있다.

<83> 부재들은 외부 탑 하우징(112)내에 하우징되는데, 이 경우 가로 방향 단면은 정사각형이다. 기타 하우징(미도시)의 가로 방향 단면은, 예를 들어 하기 구체예에서 도시된 바와 같이 직사각형 또는 원통일 수 있다. 각 부재(104, 106, 108, 110)는, 바람직하게는 상기한 바와 같은 복합 다공성 섬유로 된 도 13의 동일한 기판 블랭크(114)로부터 형성된다. 상기 재료는, 상기한 바와 같거나, 본원에 참고로 기재된 도입부에 언급된 미국 특허에 기재된 바와 같은 재료로부터 형성되는 것이 바람직하다.

<84> 블랭크(114)는 도 11의 각 부재를 형성하는 보다 큰 완전한 블랭크의 단편이거나 일부를 나타낸다. 완전한 블랭크(미도시)는 도면에서 우측으로 연장되는 도시된 패턴의 동일한 반복으로 부분 블랭크(114)에 대해 나타낸 것과 같다(그리고 주어진 실시예에 따르면, 도면에서 최상부로부터 바닥까지 수직으로 추가로 연장될 수 있다).

<85> 도 13에서, 기판 블랭크(114)는 실선으로 나타낸 다수의 임의의 관통 절단면을 포함한다. 겹선(fold line)은 점선(116, 118, 120, 160 등)으로 도시되었다. 동일한 탭(124) 및 동일한 관통 구멍(126)의 제 1열(122)은 교호적인 한 쌍의 인접한 겹선, 예를 들어, 선들(116 및 118, 120 및 121 등) 각각의 사이에 배치된 탭(124) 및 구멍(126)을 구비하도록 형성된다. 탭(124)은 본원에서 하기에 설명되는 바와 같이 결국에는 와류 발생기를 형성한다. 구멍(126)은 탭(124)의 텁 영역에 인접하고, 경사진 에지(130)가 발산하는 채널 형성 겹선상에 위치된다. 프라임이 있거나 없거나 다수개의 프라임이 있는 동일한 부재번호는 도면에서 동일한 부재를 나타낸다.

<86> 각 탭(124)은 채널 형성 겹선, 예를 들어 선(118)과 공동 연장되는 제 1에지(128)를 구비한다. 탭(124)은 겹선(116)과 같은 제 2채널 겹선에서 발산하고 겹선들(116, 118)에 경사지며, 원위 단편 텁(132)에서 끝나는 제 2에지(130)를 구비한다. 에지들(128, 130)은 평면(133)을 따르는 탭 겹선(160)의 일 단부에서 끝난다. 텁(132)은 에지(128)과 공동 연장되는 에지를 구비하고, 상기 에지 양자는 직선으로서 채널 겹선, 예를 들어 선(118)상에 존재한다. 에지들(128, 130) 모두는 열(122)의 탭(124)의 모든 에지와 마찬가지로 공동 횡단 평면(133)으로부터 발산한다. 텁(132)은 임의적이며, 바람직하게는 설명될 목적에 따라 정사각형 또는 직사각형이며, 주어진 실시예에 따라 다른 형상일 수 있다. 구멍(126)은 탭(124)의 텁(132)이 설명될 방식에 따라 그것을 관통하도록 탭(132)보다 약간 크다. 열(122)의 모든 탭(124) 및 구멍들은 평면(133)에 평행하게 정렬된다.

<87> 탭(124) 및 구멍(126)의 부가적 열(127, 129)이 주어진 한 세트의 겹선, 예를 들어 선(116, 118)의 사이의 칼럼(134)과 같은 동일한 칼럼내에 정렬된다. 겹선(116, 118) 사이의 탭(124) 및 구멍(126)은 칼럼(134)내에 정렬된다. 도시된 블랭크(114)는 각각의 열(127, 129)에 정렬되며 탭(124) 및 구멍(126)의 칼럼(134)에 대응하는 교호적 칼럼(136, 138 등)을 구비한다. 보다 많거나 적은 열 및 칼럼들이 주어진 실시예에 따라 제공될 수 있다.

<88> 열들(122, 127, 129)은 탭(124) 및 구멍(126)의 열들(140, 142, 144)과 교대로 위치한다. 열(140, 142, 144)의 탭(124) 및 구멍(126)은 교호적 칼럼(139, 143, 146, 147, 148, 150)에 존재한다. 결과적으로, 블랭크(114)는 도시된 바와 같이, 주어진 세트의 칼럼 및 열의 탭이 수직 및 수평 위치로 나머지 칼럼 및 열의 탭 및 구멍에 교호적이 되도록 탭(124) 및 구멍(126)의 복수개의 열 및 칼럼을 갖는다.

<89> 도 10 및 10a에서, 부재(104)는 모든 부재와 마찬가지로 블랭크 기판 재료를 겹선(116, 118, 120, 121 등)(도 13)을 따라 교호적으로 반대 방향으로 구부려서 형성된다. 이것은 블랭크(114)를 채널이 형성된 준-주름상 구조로 형성시킨다. 그 구조는 평면 채널(154, 156, 158 등)에서 동일한 바람직하게는 정방형을 갖는다. 이들 채널들은 교호적으로 반대방향(159)(도 12)을 향한다. 따라서, 채널들(154, 158 등)은 도면의 바닥을 향하는 방향(159)으로 향하고, 채널들(156, 161, 163 등)은 도면의 상부를 향하는 반대 방향을 향한다.

<90> 도 12에서, 대표 부재(162)는 채널(164, 166, 168, 170)을 구비하고, 각 채널은 수직으로 이격되어 도면에서 좌측에서 우측으로 연장되는 평면내에 놓여진 각각의 중간 연결 벽(172, 174, 176, 178 등)을 구비한다. 채널

(166)은 측부 벽(180, 182)을 구비하고, 채널(168)은 측부 벽(182, 184)을 구비하며, 상기 벽(182)은 채널들(166, 168)에 대해 공통된 것이다. 부재(162)는 도 11에 도시된 바와 같이 추가로 동일한 채널들을 구비한다. 패킹(102)의 모든 부재는 동일한 채널을 사용하여 유사하게 제작된다.

<91> 채널을 형성하기 전 또는 형성함과 동시에, 텁(124)(도 13)은 블랭크(114)의 평면으로부터 연장되어 휘어져서, 평면(133)상에 놓여진 동일 직선인 겹선(160)에서 와류 발생기를 형성한다.

<92> 열(122)내의 텁(124)은 교호적 칼럼(134, 136, 138 등)내에서 도면의 평면으로부터 반대 방향으로 휘어진다. 따라서, 칼럼(134, 138, 145)의 텁들이 동일 방향으로, 즉 도면 평면으로부터 관찰자를 향하여 휘게 된다. 칼럼(136, 141)의 텁들은 도면의 평면으로부터 반대 방향으로 관찰자로부터 멀어지게 휘어진다. 동일한 굽힘 순서가 열(122)의 텁과 동일한 칼럼내의 열(127, 129)의 텁들에도 제공되어, 주어진 칼럼의 텁들이 모두 평행한 방향으로 휘게 된다.

<93> 인접한 교호적 칼럼(146, 148, 150 등)내의 다음 열(140)의 텁들(124')이 모두 평면(133)에 평행한 대응하는 공선 겹선(186)에서 동일한 방향으로 평행하게 관찰자를 향하여 휘게 된다. 그것들은 또한 칼럼(134, 138 등)의 텁들에 평행하다.

<94> 다음 열(127)의 텁들(124")은 각각의 겹선에서 열(127)의 텁들(124')과 동일 방향으로, 예를 들어 도면 평면에서 관찰자를 향하여 휘게 된다. 이들 텁들은 열(140)의 텁들에 평행하다.

<95> 열(142)의 텁들(124'')은 겹선에서 열(127, 140)의 텁들의 굽힘에 반하는 방향으로, 예를 들어 도면의 평면에서 관찰자로부터 멀어지는 방향으로 휘게 된다. 이들 텁들은 평행하며, 칼럼(136, 141)내의 텁들과 동일한 방향으로 휘어진다. 열(129)의 텁들은 동일 칼럼내의 열(122, 127)의 텁들과 동일한 방향으로 휘어지고, 그러한 굽힘을 반복한다. 열(144)의 텁들은 열(142, 140)의 텁들과 동일하게 관찰자를 향하여 휘어진다.

<96> 도 9 및 도 10에서, 부재(104)는 채널(154)내에 텁들(124₁, 124₁', 124₁"', 121, 123)을 구비한다. 텁들(124₁, 124₁"', 121)은 모두 동일 방향, 예를 들어 채널(154) 연결 벽(190)으로부터 채널(154)내로 연장된다. 텁들(124₁', 123)은 동일한 측부 벽, 예를 들어 측벽(192)으로부터 연장된다. 그러나, 텁(124₁"')은 반대 측부 벽(194)으로부터 채널(154)내로 연장된다. 도 9 및 도 10에서, 도면 최상부에서 바닥까지 채널(154) 길이를 따른 평면도내의 텁들은 수직 채널을 차단시키고, 따라서 유체에 대해 오로지 뒤틀린 전체 수직 경로를 형성한다. 어떠한 채널에 대해서도 채널 길이를 따라 개방된 연속적인 수직 선형 유체 경로가 허용되지 않는다.

<97> 다음의 반대면을 향하는 채널(156)의 텁들은 도 10에 도시된 바와 같이 채널(154)의 텁들에 대하여 거울상 위치에 있다.

<98> 텁들에 의한 수직 선형 경로의 뒤틀린 블록킹 차단은 도 12에 도시되어 있다. 대표적 부재(162) 채널(166)은 최상부 텁(124₂), 다음 아래 텁(124₂') 및 그 다음 아래 텁들(124₂"', 121₂ 등)을 구비한다. 특정 열, 예컨대 도 13의 열(144)에서 인접한 칼럼 내의 텁은 대표되는 채널(166) 내의 텁, 예컨대 도 10의 텁(123, 123₂)과 동일한 배향으로 되어 있다. 도 12에 도시된 바와 같이, 각 텁은 채널내에서 다른 텁 일부와 중첩된다. 평면도에서, 채널(166)은 도면 평면에 수직하는 수직 방향으로 모든 채널이 존재하므로 텁들에 의해 완전히 차폐된다. 따라서, 채널(166)(또는 도 10에서 채널(154, 156, 158 등))의 길이 방향을 따라서 어떠한 선형의 수직 유체 통로도 존재할 수 없다. 또한, 주어진 채널의 각 텁은 측부 벽 또는 연결 벽 중 어느 하나에 인접한 하나의 에지를 구비한다.

<99> 구멍(126)은 각각 대응 텁의 텁(132)을 수용한다. 예를 들어, 도 12에서, 텁(124₂)의 텁(132₂)은 구멍(126)을 통해 인접 부재(1102)의 인접 채널(196)로 연장된다. 텁(124₂')의 텁(132₂')은 부재(162)의 인접 채널(198)로 연장된다. 텁(124₂")의 텁(132₂")은 부재(162)의 인접 채널(1100)로 연장된다. 따라서, 텁의 텁들은 모든 텁들에 대해 그 채널의 대응하는 구멍(126)을 통해 다음의 인접하는 채널로 연장된다.

<100> 중간 연결 벽으로부터 연장되는 텁, 예를 들어 부재(162)의 벽(174)에 부착된 도 12의 텁(124₂)은 인접 패킹 부재의 연결 벽, 예를 들어 부재(1102)의 벽(197)의 구멍(126)을 향하여 연장되어, 이를 통과한다. 그러나, 부재(1102) 텁중 어느 것도 부재(162)의 채널 내로 또는 이를 향하여 연장되지는 않는다. 따라서, 각 부재의 텁들은 목적하는 뒤틀린 유체 경로를 제공하도록 단지 그 부재의 채널과 실질적으로 협력하도록 이용된다. 각 부재의 텁들은, 연결 벽 텁들의 텁(132)이 설명된 바와 같이 인접 부재의 연결 벽 및 채널과 협력함에도 불구하고,

인접 부재의 채널과는 실질적으로 독립적이다.

<101> 텁(124) 및 텁(132)은 하우징에 그 다음 인접한 채널의 벽, 즉 하우징(112)에 인접한 벽에 대하여 블랭크(114) (도 13)의 평면으로 멀어지게 휘지 않는다. 따라서, 구조물 배열(103)(도 11)의 에지에서 텁은 하우징(112) 내부 벽을 간섭하지 않도록 구조물 밖으로 연장되지 않는다. 동일한 방식으로, 구조물(103)의 에지 표면에 있는 텁은 도 11에 도시된 바와 같이 이들 표면의 평면 밖으로 휘지 않는다. 또한, 이들 에지 표면내의 구멍(126)은 필요하지 않다.

<102> 텁(132) 및 구멍(126)은 패킹 구조물 전체에 걸친 유체 접촉을 향상시키기 위하여 각 채널 벽의 반대 측으로 액체의 적하 유동을 제공하도록 임의로 이용될 수 있다. 또한, 와류 발생기, 교차 소통 구멍 등은 본 발명에 임의적으로 사용된다.

<103> 또한, 구멍(126)은 구조물 배열(103)의 수직 축에 횡단하는 방향으로 채널내에서의 유체 소통을 제공한다. 물론, 시트 재료의 평면 밖으로 텁을 굽힘으로써 형성된 구조화된 부재 시트 재료내의 개구는 채널사이에서 횡으로의 주된 유체 소통을 제공한다. 이들 개구들(126)은 각 내부 채널의 4개의 모든 벽에 형성될 수 있다.

<104> 구조물 배열(103)(도 11)의 부재, 예를 들어 부재(104, 106, 108, 110 등)는 최상부 및 바닥 단부에서 채널 코너를 점 용접(spot welding)하여 서로 고정시키는 것이 바람직하다. 부재가 타워 하우징(112)(도 11)내로 꼭 맞게 치수화되고, 마찰, 또는 체결구 등과 같은 기타 수단(미도시)에 의해 하우징에 적절하게 유지되기 때문에, 용접은 임의적이다. 또한, 부재는 우선 임의의 편리한 체결 장치 또는 결합 매체에 의해 서로 고정될 수 있다.

<105> 채널내의 텁의 수 및 이들의 상대적 배향은 예로서 주어진 것임을 이해해야 한다. 예를 들어, 채널내의 텁(124, 1")과 같이 단지 하나의 텁이 측부 벽(194)으로부터 채널(154)로 연장된다. 사실, 하나 이상의 텁이 각 측벽으로부터 각 채널로 연장될 수 있다. 또한, 텁 배향의 순서, 예를 들어 텁이 주어진 벽으로부터 수직 순서로 연장되는 것은 예로서 주어진 것이며, 기타 배향이 주어진 요구 사항에 따라 사용될 수 있다.

<106> 추가로, 배열(103)의 부재 및 패킹 배열 채널의 수직 거리는 사실 도시된 것과 상이할 수 있다. 채널 길이는 위에서 상세하게 논의된 바와 같이 목적하는 공정을 실행하기 위해 요구되는 유체 종류, 그 체적, 유속, 점도 및 기타 관련 파라미터에 의해 결정되듯이 주어진 실시예에 대해 관련된 인자들에 의해 결정된다. 도 9-13의 구조는 본원에 그 내용이 참고로 포함된 상기 PCT 국제출원(PCT/US98/27699호)에 추가로 설명되어 있다.

<107> 도 14, 도 15 및 도 16에서, 촉매 지지 구조물 또는 열전달 모듈식 패킹(2028)은 주어진 실시예에 따라, 튜브(2020) 길이에 대해 튜브(2020)내에서 축방향으로 위치된다. 패킹(2028) 각각은 금속 또는 기타 섬유로 제조된 다공성 메시 또는 스크린 재료로 된 단일형 시트를 포함한다. 또한, 섬유 재료는 세라믹, 유리, 탄소 또는 이들의 조합체일 수 있다. 모듈식 패킹(2028)은 튜브(2020) 내강내에 인접(밀접하게 이격된 관계)하게 위치되는 것이 바람직하다.

<108> 대표적 모듈식 패킹(2028)은 다공성 메시 재료로 된 단일 시트를 포함한다. 메시 재료(도 16)는 패킹(2028)의 일측(2034)의 겹선(2030, 2031, 2032 등)에서 그리고, 튜브(2020)의 타측(2036)의 겹선(2030', 2031', 2032')에서 접혀진다. 겹선(2030, 2030')은 그 사이에 평탄 평면 시트 메시 재료로 된 평면부(2038)를 규정한다. 겹선(2031, 2031')은 메시 재료의 인접 평면부(2040)를 형성한다. 평면부(2038, 2040)는 도 14의 방향(2044)으로 수직으로 유체를 유동시키기 위해 그 사이에 유체 유동 채널(2042)을 형성한다. 튜브내의 유체 유동의 실제 방향은 설명된 바와 같이 난류에 기인하여 복잡해지고, 또한 방향(2044)에 의해 규정된 튜브 장축 방향에 대해 경사지게 횡으로 유동한다.

<109> 평면부(2038, 2040) 사이, 예를 들어 겹선(2030', 2031') 사이의 영역은 튜브(2020) 내면에 인접한 일반적인 직사각형 중간 튜브 접촉면(2046)을 형성한다. 패킹(2028)내의 다른 부분의 배향을 대표하는 평면부(2038, 2048)에 평행하며, 패킹내의 다른 부분에 평행하다. 결과적으로, 평행한 부분들의 배열(2048)이 있고, 각 부분은 인접 부분의 겹선과 접촉면을 형성하는 겹선에서 끝난다. 접촉면(2046)과 같은 중간 접촉면은 모두 튜브(2020)의 내면에 바람직하게는 열전도 관계로 인접한다. 평면부(2038, 2040) 등과 같은 부분은 모두 겹선, 및 접촉면(2046)과 같은 중간 접촉면에 의해 분리된 일체의 구조로서 서로 연결되어 있다.

<110> 평면부(2038, 2040, 2060)와 같은 부분의 배열은 채널(2042)과 같은 유체 채널의 대응하는 배열을 형성하고, 상기 채널은 모두 방향(2050)(도 16)으로 일반적으로 동일한 횡단 폭만큼 평행하다. 와류 발생기 베인(2052, 2054, 2056)이 각 채널, 예를 들어, 채널(2058)내에 위치한다. 상기 베인들은 모두 튜브(2020)를 통한 유체 유동 방향(2044)에 대해 약 45° 경사져 있으나, 다른 각으로 경사질 수도 있다. 베인들은 베인에 부딪치는 유체

를 투브(2020) 내부 측벽 표면으로 횡으로 방향을 바꿔 투브로의 열전달을 최적화한다. 베인(2052, 2054, 2056)은 단지 평면부에 부착된 몇몇 베인들이다. 베인과 같은 것들이 투브(2020)의 축방향 유체 유동 방향(2044)으로 수직 배열로 베인(2052, 2054, 2056)에 이격되어 정렬된다. 접촉면 또는 베인(베인(2057, 2059)과 같은 패킹의 예지에서, 도 16)은 투브(2020)의 내면과 열전도 접촉을 한다. 모듈식 패킹(2028)은 평면부 및 중간 접촉면에 의해 다소 직사각형인 채널이 형성되게 아코디언 형으로 지그-재그 구조로 접혀진다. 중간 접촉면은 도 14에 도시된 투브(2020) 내면의 대응하는 만곡부에 맞게 일부 평면부에 대해 각을 이룬다.

<111> 베인(2052, 2054, 2056 등)의 구성 및 배치는 도 17 및 도 18에 잘 도시되어 있다. 도 17 및 도 18에서, 베인의 배향은 상이하지만, 베인의 치수는 주어진 투브 내부 직경에 대해 동일한데, 베인의 상대적 배향은 주어진 투브에 대해 중요하지 않기 때문에, 바람직하게는 모든 모듈의 배향이 대응하는 투브에서 동일하다. 그러나, 투브의 장축에 대해 약 45° 일 수 있는 베인의 배향은 주어진 실시예에 따라 투브내의 주어진 세트의 모듈에 대해 상이할 수 있다.

<112> 도 17에서, 3개의 동일한 직사각형 블랭크 시트(2062, 2062')는 블랭크(2063)로부터 와이어 메시로 형성되며, 메시 재료는 하기에 설명된다. 대표적 시트(2062')는 2개의 평행하고 동일한 장축 예지(2064) 및 평행하고 동일한 단부 예지(2066)를 갖는 섬유 메시 재료로 된 긴 직사각형 시트이다. 블랭크(2063) 시트내의 실선은 관통 절단면을 나타낸다. 블랭크 시트(2062')는 선형 배열로 정렬된 다수의 단면(2068, 2070, 2072 등)을 구비한다. 이들 단면은 그 단면에 대한 투브(2020) 내부 직경을 횡단하는 치수에 대응하는 상이한 길이를 갖는다(도 16 참조). 각 단면 사이에는 접촉면(2074, 2076, 2078)과 같은 접촉면이 존재한다. 접촉면은 도 16에 도시된 바와 같이 투브(2020)의 반대 면에서 교대로 나타난다. 베인은 도면에서 좌측에서 우측으로 있는 블랭크 및 단면의 길이 치수에 대해 45° 에서 블랭크(20104)에서 도 18의 절단면(2088)에 의해 형성된다.

<113> 도 18에서 블랭크(20104)에 도시된 바와 같이, 대표 단면(2086)내의 베인(2080, 2082, 2084)과 같은 베인은 동일하고, 이는 관통 절단면(2088)에 의해 형성된다. 베인(2090, 2092)은 이들이 단면의 구석에 위치하므로 베인(2080, 2082, 2084)보다 짧다. 단면(2086)의 대각선 반대 구석에 위치한 거울상 베인(2094, 2096)은 베인(2090, 2092)과 동일하지만, 대안적으로 주어진 실시예에 따라 서로 상이할 수 있다.

<114> 절단부(2088)는, 직선 부분(2088'), 절단부의 일측 단부에 경사진 절단부 및 절단부(2088')와 관련된 U형 절단부(2098)를 구비한다. 대표적 베인(2084)은 점선으로 표시된 겹선(20100)을 갖는다. 다른 부분에서 베인에 대한 겹선은 점선으로 표시되지 않았으나, 포함될 수 있도록 하였다. 부분(20102)과 같은 2개의 상반되는 단부를 제외하고 블랭크(20104)내의 중심 단면 모두에 대한 겹선은 겹선(20100)에 평행하다.

<115> 단면들은 단면(2086, 20102) 사이의 겹선(20106, 20108)과 같은 2개의 겹선에 의해 각각 분리된다. 단면(20106, 20108)은 그들 사이에 중간 접촉면(20110)을 형성한다. 추가의 중간 접촉면(20112)이 각 단면(20118, 2086 등)의 겹선(20114, 20116) 사이에 존재한다.

<116> 단부(20102)의 베인들은 상이하고, 이들 베인들은 단부를 중재한다. 단부(20102)의 베인들(20120, 20122, 20124 등)은 횡단 폭에서 점점 얇아지고, 휘어진 외부 예지(20128)를 구비한다. 이들 베인은 투브의 내부면에 직접 인접하고, 그리하여 투브(2020)의 휘어진 내부면의 만곡에 일치되는 만곡을 갖는다. 이들 단부 베인은 위치에 있어서 베인(2054, 2057), 예를 들어 도 16에서 모듈식 패킹(2028)에 대응한다. 도면은 크기를 맞추려는 것이 아니고, 패킹 및 투브(2020)의 상이한 부재의 정확한 치수 관계를 제공하기보다는 원리를 설명하기 위해 대체적으로 개략적인 것임을 이해해야 한다.

<117> 도 14-16에서 상이한 모듈식 패킹(2028)의 베인은 투브(2020)의 장축에 대하여 일반적으로 약 45° 경사져 있기 때문에, 이들 베인은 모두 유체를 투브 벽의 내면에 대해 향하게 되어 상기 단면의 내부로부터 투브로의 열전달을 최대화한다. 또한, 베인은 국부 압력차, 즉 난류를 생성하고, 이것은 하기에 상세히 설명되는 바와 같이 모듈식 패킹(2028)을 형성하는 기관 재료의 메시를 통한 유체 유동을 최대로 할 수 있다. 메시 재료는 작은 공극 크기 때문에 정상적으로는 상반된 표면상의 횡단 압력차가 거의 동일하거나 작은 값인 경우 이를 통한 유체 유동을 나타내지 않는다.

<118> 단면의 메시 재료내의 개구의 크기 및 간격은, 바람직하게는 베인 난류 발생기와 함께, 구조화된 패킹의 메시를 통한 목적하는 벌크 혼합 및 압력강하를 획득하도록 임의로 선택되며, 그러한 개구 및 발생기가 본 구체예에 반드시 필요한 것은 아니다.

실시 예

<140> 본 발명을 하기 실시예를 참조하여 설명할 것이지만, 본 발명의 범주를 이로 제한하려는 것은 아니다.

<141> 실시예 1.

<142> 전이 금속 산화물의 혼합물로 이루어진 NO_x 전환 촉매를 아이거(Eiger) 볼 밀에서 5분 동안 4000 rpm으로 분쇄하여 평균 입경이 2.4 미크론이고 19.6 중량%의 고체를 함유하는 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리 혼합물에, 슬러리내의 고형물 중량에 기초하여 2 중량%의 니아콜(Nyacol) 알루미나 콜을 첨가하였다. 0.4 mm 두께 및 90% 다공도의 하스텔로이(Hastelloy) X 미세섬유(microfiber) 시트를 별집 구조물로 형성하고 나서, 이 구조물을 딥(dip) 코팅하여 상기 슬러리 혼합물로 코팅하였다. 채널내의 과량의 슬러리를 5 bar 압력에서 에어 나이프(air knife)로 처리하여 제거하였다. 구조물은 코팅 전에 6.14g이었고, 코팅하고 120°C에서 1시간 동안 건조시키고 나서 7.25g이었는데, 15.4 중량%의 증가가 있었다. 이 코팅된 별집 구조물을 두 번째 코팅시키고 동일한 에어 나이프로 별집 채널내의 슬러리를 제거하였다. 두 번째 코팅에서 별집의 중량은, 26.9 중량%의 표본을 제공하는 8.40g이었다. 6.32g 및 8.43g 중량의 추가 2개의 별집 구조물을 이 실시예에 기술된 바와 같이 코팅하고, 이들 2개 표본의 최종 중량%는 27.9% 및 28.6 %이었다. 이들 표본들을 사용하여 가상 배기 가스내의 NO_x 제거에 대한 촉매 평가를 수행하였는데, 이들은 NO 제거를 위한 효과적인 촉매인 것으로 확인되었다.

<143> 실시예 2.

<144> 실시예 1의 슬러리 혼합물 60g에 60g의 물을 첨가하여 슬러리내 고체 함량을 9.8 중량%로 희석하였다. 5.87g의 별집 구조물을 실시예 1의 19.6중량%의 슬러리로 코팅하고, 실시예 1에 기술된 바와 같이 건조시켰다. 이 별집 구조물을 9.8중량%의 슬러리로 두 번째 코팅시키고, 실시예 1에 기술된 바와 같이 에어 나이프로 처리하였다. 이러한 두 번째 코팅에 의한 최종 적재량은 2.2 중량%이었다. 이 표본을 사용하여 가상 배기 가스내의 NO_x 제거에 대한 촉매 평가를 수행하였는데, 이들은 NO 제거를 위한 효과적인 촉매인 것으로 확인되었다.

<145> 실시예 3.

<146> 제 2 회분 촉매를 실시예 1에 기술된 바와 같이 5분 동안 볼 밀에서 분쇄하였다. 이 슬러리에 전체 슬러리 농도에 기초하여 1중량%의 포비돈(Povidone)(PVP)(BASF에 의해 시판되는 수용성 중합체 제품)을 첨가하였다. 이 슬러리에 슬러리 중의 고체 함량에 기초하여 5 중량%의 니아콜 알루미나 콜을 첨가하였다. 고체 함량이 23.1 중량%로 확인되었다. 실시예 1에 사용된 미세섬유 재료로 제조된 2개의 별집 구조물을 23.1%의 슬러리로 딥 코팅시키고, 120°C에서 0.5시간 동안 건조시킨 다음, 500°C에서 1시간 동안 하소하여, 20.5중량% 및 19.8 중량%의 고체를 함유하는 코팅된 제품을 수득하였다. 제 3 별집 구조물에 대하여, 23.1 중량%의 슬러리를 17.8 중량%로 희석시켜, 코팅된 제품의 적재량이 16.3 중량%가 되게 하였다. 이들 표본을 사용하여 가상 배기 가스내의 NO_x 제거에 대한 촉매 평가를 수행하였는데, 이들은 NO 제거를 위한 효과적인 촉매인 것으로 확인되었다.

<147> 실시예 4.

<148> 하기 사양에 따라 패킹을 제조하였다:

<149> 반응기 크기

<150> 반응기 폭 0.05m

<151> 반응기 깊이 0.05m

<152> 번들(bundle) 높이 0.09m

<153> 번들 체적 2.25E-04 m³

<154> 번들 수 2

<155> 시트/번들 10

<156> 반응기 총 높이 0.18m

<157> 반응기 총 체적 4.50E-04 m³

<158> 패킹 비표면적 500 m²/m³

<159>

삭제

<160>

폐킹 재료

<161>

섬유 직경 12 μm

<162>

시트 두께 0.8mm

<163>

다공도 90%

<164>

재료 316 스테인리스 스틸

<165>

촉매의 코팅 방법:

<166>

DeNO_x 촉매를 5 μm 미만의 평균 입경이 되도록 볼 밀로 분쇄하였다. 촉매를 15:85의 중량비로 물과 혼합하고, 볼 밀내에서 지르코니아 볼을 사용하여 균질화시켰다. 슬러리의 pH를 암모니아를 첨가하여 8.5로 조정하였다. 슬러리를 전원의 양극에 접속된 2개의 전극을 포함하는 코팅 욕으로 운반하였다. 번들의 각 시트를 개별적으로 코팅하였다. 시트를 각 전극에 대해 수직으로 평행하게 등거리로 위치시키고, 전원의 음극에 접속하였다. 코팅을 9V에서 30초 동안 침착시켰다. 시트를 코팅 욕으로부터 꺼내어 100°C에서 30분 동안 공기중에서 건조시키고, 그 후 10°C/min의 가열 속도에서 30분 동안 500°C에서 하소시켰다.

<167>

실시예 5.

<168>

실시예 4에 기술된 구성으로 된 신규한 선택적 촉매 환원(Selective Catalytic Reduction: SCR) DeNO_x 촉매 구조물의 성능을 하기 조건을 사용하여 표준 DeNO_x 활성 시험에 사용하였다: 500 ppm의 유입 NO_x 농도, 1.1 × 화학 양론량의 NH₃ 공급물, 온도 350°C, 공간 속도 10000 1/h 및 1.5 mbar/m(0.06 psi/ft)의 압력강하. 이러한 조건 하에서, 0.16g 바나듐을 함유하는 상기 촉매 구조물에 대해 92%의 NO_x의 환원 효율이 측정되었다. 이것은, 동일한 반응 조건하에서 96%의 NO_x 제거 효율을 나타내는, 별집(35 cpsi, 2.3g 바나듐) 형태로 구성된 동일 촉매에 비교된다.

<169>

DeNO_x 반응은 NO_x에 대한 일차 반응인 것으로 일반적으로 여겨진다. 따라서, 이 실시예의 촉매 구조물은 종래 구조물에 비해 11배나 빠른 일차 제거율/(단위 촉매)에 필적할 만한 NO 제거를 달성한다.

<170>

실시예 6.

<171>

이 실시예에서는, 실시예 2에서와 동일한 촉매 구조물의 성능을 낮은 NO_x 적용에 대한 NO_x 제거 효율을 연구하는 데 사용하였다. 27ppm의 NO_x를 함유하는 기체 유동을 반응기 상류의 2개의 상이한 지점에서 암모니아를 주입한 후에 촉매 구조 상에서 처리하였다. 첫 번째 경우에, 생성되는 유입 기체 유동이 잘 혼합되었고, 두 번째 경우에 촉매 구조물에 도입되기 전에 NO_x 및 NH₃가 잘 혼합되지 않았다. 이 실험의 결과(NO_x 및 NH₃의 농도를 제외하고는 실시예 5와 동일한 조건하에 수행함)를 하기 표에 나타내었다:

<172>

	완전 혼합		불량 혼합	
	별집	MEC	별집	MEC
NO _x , IN (ppm)	26.5	27	27	27
제거효율(%)	84	86	18	87
NO _x , 출구(ppm)	4	4	22	4
NH ₃ , 출구(ppm)	3	3	22	3

<173>

메시형 SCR DeNO_x 구조물은 완전하게 예비혼합되지 않은 흐름의 출구에서 매우 적은 양의 NO_x 및 NH₃를 보장할 수 있다. 이것은, 완전한 예비혼합이 이루어지지 않는 경우 성능이 현저하게 저하되는 종래 시스템에는 적용될 수 없다는 것이다.

<174>

실시예 7

<175> 메시형 SCR-DeNO_x 주름상 구조물을 가스 터빈의 배출을 가상한 상태에서 표준 직선 채널 고체 세라믹 벌집과 비교하였다. 양 구조에는 동일한 촉매(WO₃/TiO₂ 상의 3% V₂O₅)가 사용되었다. 압력강하는 모든 경우에 740-840 Pa/m²이었다.

<176> 온도 - 350°C

<177> 내부 NO - 20-30 ppm

<178> 내부 NH₃/NO - 0.92-1.0

<179> 시험 반응기 단면 - 86×90 mm

<180> 시험 반응기 길이 - 740-750 mm

<181> 공탑 속도 - 6.4 m/s

메시형 구조물

<183> 500 m²/m³ 시트 표면

<184> 촉매 적재량 = 0.19(wt 촉매/wt 촉매 + wt 메시)

<185> 주름 각 = 수평에 대해 60도

벌집 구조

<187> 882 m²/m³

<188> 45.9 cpsi

<189> 하기 결과에서, 비속도 상수(specific rate constant)는 NH₃/NO 유입에서의 차를 고려하였다.

<190> $k/SV = -\ln(1-x/r)$

<191> (여기에서, k는 비속도 상수(1/h))

<192> SV = 공간 속도(vol 공급물/vol 구조물)

<193> x = NO 전환

<194> r = NH₃/NO 유입

결과

촉매	반응기 길이 (mm)	내부 NO (ppm)	NH ₃ /NO	NO 전환	NH ₃ 슬립 (ppm)	k(1/h)
벌집	740	26	0.92	80.4%	0.7	27800
메시형	750	21	0.95	86.90	0.7	33153

<197> 이 실시예는, 메시형 주름상 구조물이 동일 체적의 고체 세라믹 벌집 구조물에 비해 더 많은 NO를 제거할 수 있음을 나타낸다.

<198> 실시예 8

<199> 하기 실시예에서, 세라믹 고체 벌집 구조물의 최상부 250mm를 제거하고, 첫번째 경우에는 촉매화된 메시형 주름 구조물로 교체하고, 두 번째 경우에는 동일한 주름 구성으로 된 비촉매화된 금속박으로 교체하였다. 이것은 암모니아 슬립(비반응 암모니아)에 대한, 벌집으로의 유입전에 개선된 혼합의 영향을 평가하기 위한 것이다.

<200> 결과

<201>

촉매	반응기 길이(mm)	내부 NO (ppm)	NH ₃ /NO	NO 전환	NH ₃ (ppm)	슬립	k (1/h)
60도 메시+ 별집	750	25	0.99	87.7%	0.3		29270
60도 박편+별 집	750	28	0.95	83.40	1.25		29201

<202>

이 실험의 결과는, 직선 채널 별집과 조합된 촉매화된 혼합기 주름상 부재가 직선 채널 고체 세라믹 별집이 후속하는 비촉매화된 주름상 혼합기에 비해 암모니아의 전환에 훨씬 더 효과적임을 나타낸다. 또한, 실시예 7 및 8의 비교는, 별집과 혼합기 (촉매화된 또는 비촉매화된)의 사용이 동일한 길이의 별집을 단독으로 사용하는 경우보다 NO_x의 제거에 더욱 효과적임을 나타낸다.

<203> 실시예 9

<204>

1 미크론 미만의 크기로 볼 밀링시킴으로써, V₂O₅-W₀₃/TiO₂ 촉매 재료의 25%(고체의 wt로) 슬러리를 제조하였다. 슬러리화된 재료의 고체 함량을 탈이온수를 첨가하여 10% 감소시켰다. 이 슬러리에, 2%(슬러리의 고체 함량에 기초한 wt)의 질산 안정화된 지르코니아 콜을 첨가하였다. 또한, 1%(슬러리의 중량에 기초한 wt)의 황산암모늄을 이 슬러리에 첨가하였다.

<205>

고순도 실리카 섬유로 제조된 25cm×3.5cm, 0.8mm 두께, 95% 공극 체적의 시트를 상기 슬러리로 코팅시켰다. 그 후, 시트를 120°C에서 1시간 동안 건조시켰다. 슬러리를 사용하여 촉매의 제 2 코팅을 수행하고, 시트를 120°C에서 1시간 동안 다시 건조시켰다. 건조된 시트를 350°C에서 4시간 동안 하소시켰다. 실리카 섬유 시트로의 촉매 재료의 흡수는 70%(코팅된 시트의 최종 wt에 기초하여)로 확인되었다. 이렇게 제조된 촉매를 NO 환원 성능에 대해 시험하였다.

<206> 시험 조건은 하기와 같다:

<207> NO 농도 : 410ppm

<208> NH₃ 농도 : 390ppm

<209> 산소 농도 : 5%

<210> CO₂ 농도 : 13%<211> H₂O 농도 : 8%<212> 300°C의 온도 및 25000h⁻¹의 공간 속도에서 86%의 NO 전환이 관찰되었다.

<213> 특히, 공개된 특허출원을 포함하는 모든 간행물의 개시내용은, 각 간행물이 본원에 참고로 상세하게 그리고 개별적으로 포함되는 정도로 본원에 참고로 포함되어 있다.

<214> 그러나, 본 발명의 범주는 상기 설명된 특정 구체예에 한정되는 것이 아님이 이해되어야 한다. 본 발명은 상세히 설명된 이외의 방법으로 실시될 수 있으며, 첨부된 청구항의 범주내에 속하게 된다.

도면의 간단한 설명

<119>

도 1은 본 발명의 원리를 설명하는데 유용한 패킹 구조물에 대한 등길이 도면이다.

<120>

도 1a는 주름상 패킹 재료의 파라미터를 설명하는데 유용한 도면이다.

<121>

도 2는 본 발명에 사용되는 패킹 구조물 구체예의 등길이 부분 단면도이다.

<122>

도 3a, 3b 및 3c는 주어진 촉매 결과를 얻기 위한 상이한 조합 사이의 치수 관계를 나타내는 패킹 부재의 상이한 조합에 대한 도면이다.

<123>

도 4는 도 2의 구체예에서 상대적인 주름 배향을 표시하기 위해 나란히 놓여진, 도 2의 복수개의 주름상 패킹

부재에 대한 사시도이다.

<124> 도 5는 도 2 및 도 4의 구체예에 사용된 주름상 부재중 하나의 일부에 대한 상세 사시도이다.

<125> 도 6은 도 5의 6 영역에서 취한 도 5의 부재의 일부에 대한 상세도이다.

<126> 도 7은 도 6의 7 영역에서 취한 도 6의 와류 발생기(vortex generator)중 하나에 대한 상세도이다.

<127> 도 8은 도 5의 패킹 부재의 일부에 대한 단면도(end view)이다.

<128> 도 9는 본 발명에 사용되는 제 2 패킹 구조물 구체예에 대한 등길이 도이다.

<129> 도 10a는 도 9의 패킹 부재 중 하나에 대한 상부 평면도이다.

<130> 도 10은 도 10a의 패킹 부재의 라인 10-10에 따른 정면도이다.

<131> 도 11은 도 9의 구조에 대한 상부 평면도이다.

<132> 도 12는 도 11의 구조물의 일부에 대한 상세도이다.

<133> 도 13은 도 9의 구조물의 패킹 부재를 형성하는 블랭크에 대한 정면도이다.

<134> 도 14는 추가의 구체예에 따른 패킹 모듈에 대한 등각도이다.

<135> 도 15는 도 14의 패킹 모듈에 대한 추가의 등각도이다.

<136> 도 16은 관내에서의 패킹 모듈을 나타내는 도 14의 구체예에 대한 상부 평 단면도이다.

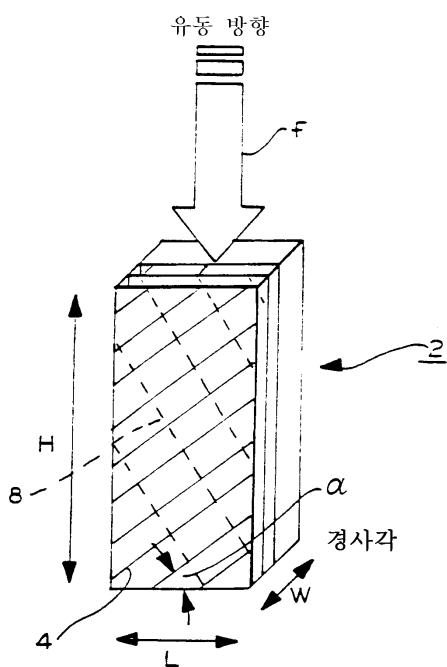
<137> 도 17은 도 14 및 15의 모듈을 제조하는데 사용된 블랭크 세트에 대한 평면도이다.

<138> 도 18은 베인 모양을 나타내는 도 17의 블랭크중 하나의 일부에 대한 상세도이다.

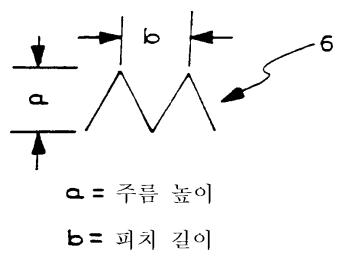
<139> 도 19는 본 발명의 특정 원리를 설명하기 위한 개략도이다.

도면

도면1



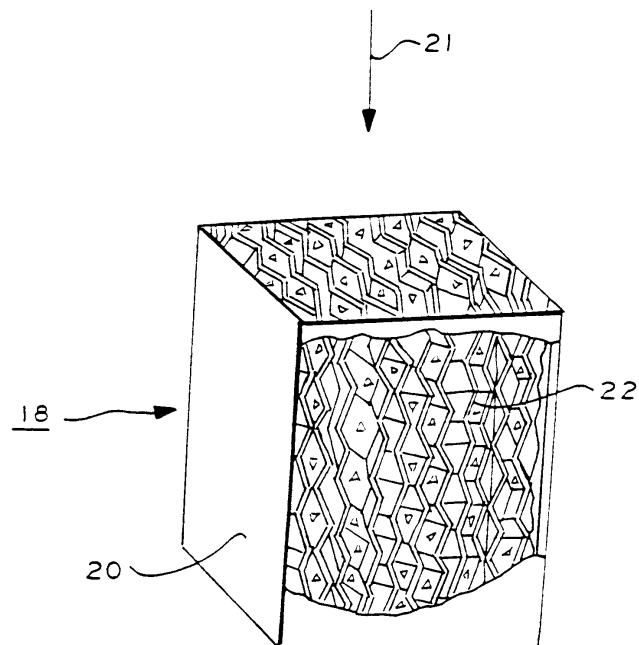
도면1a



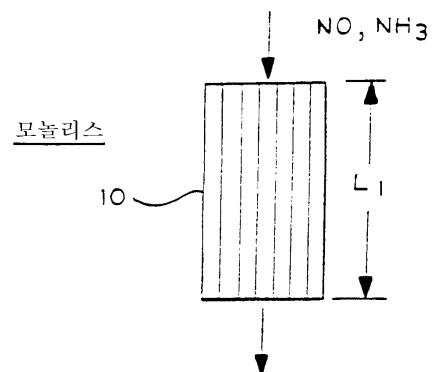
a = 주름 높이

b = 편치 길이

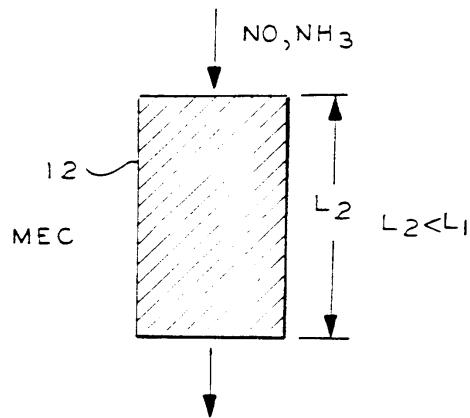
도면2



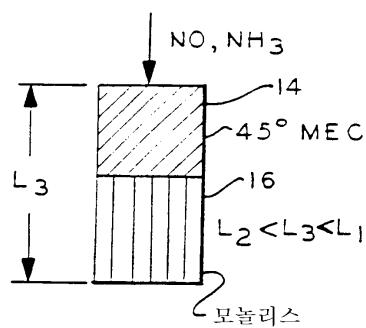
도면3a



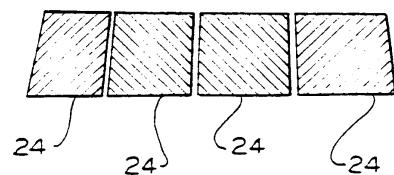
도면3b



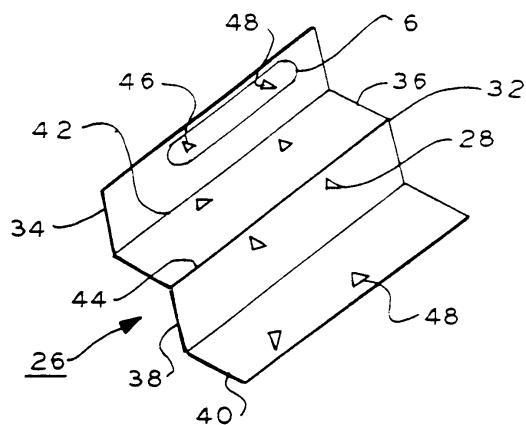
도면3c



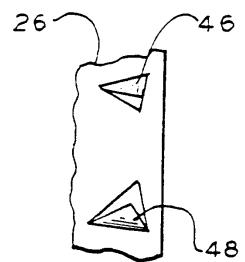
도면4



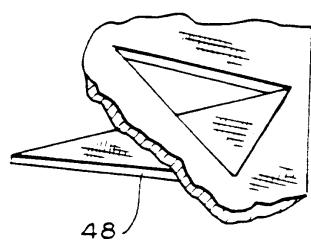
도면5



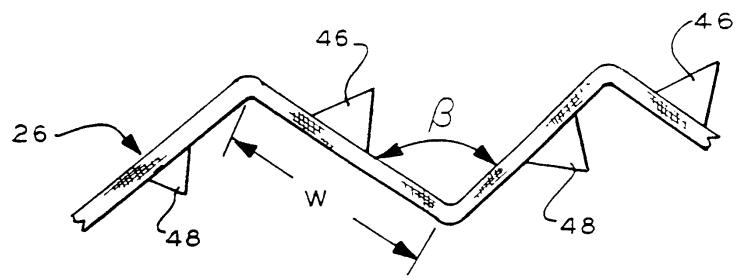
도면6



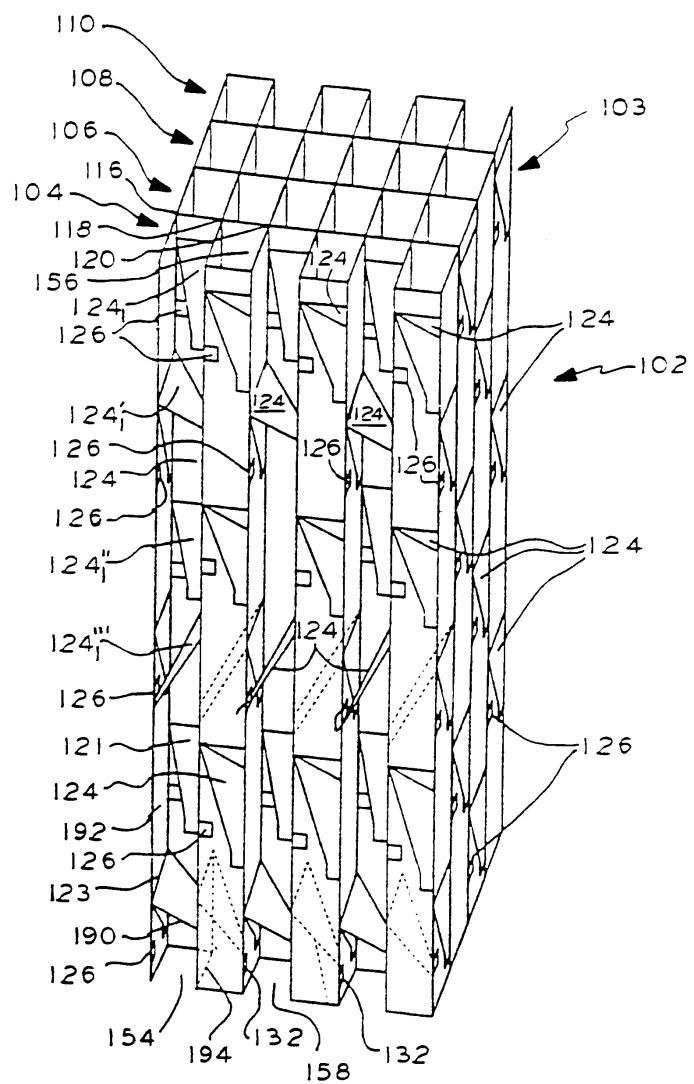
도면7



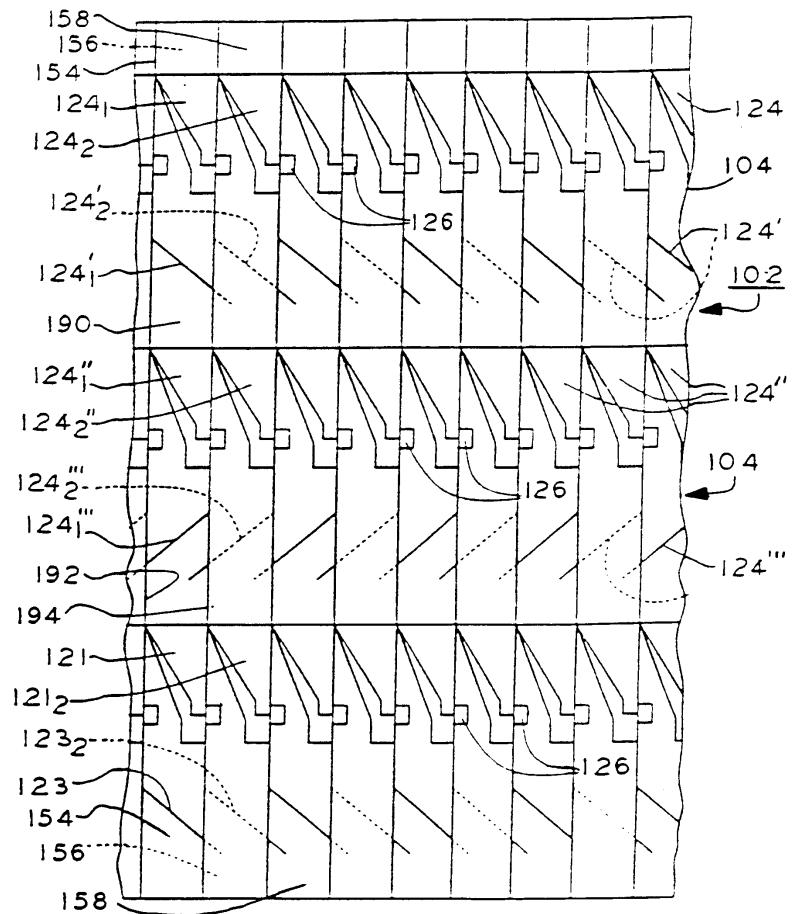
도면8



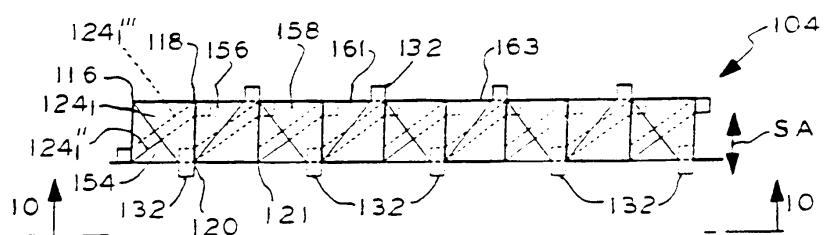
도면9



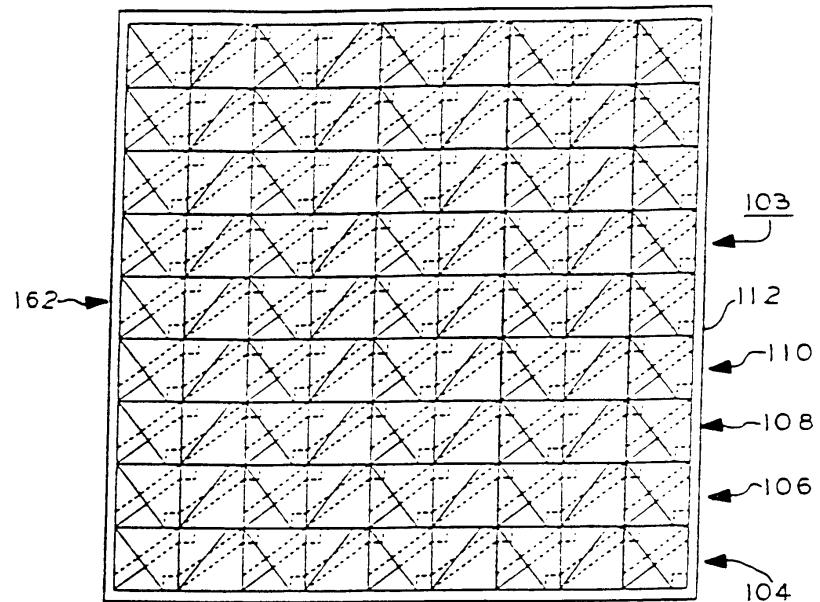
도면10



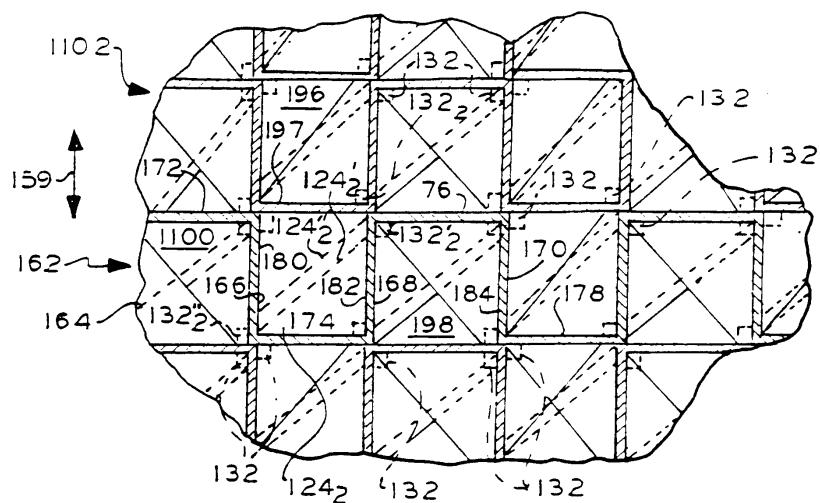
도면10a



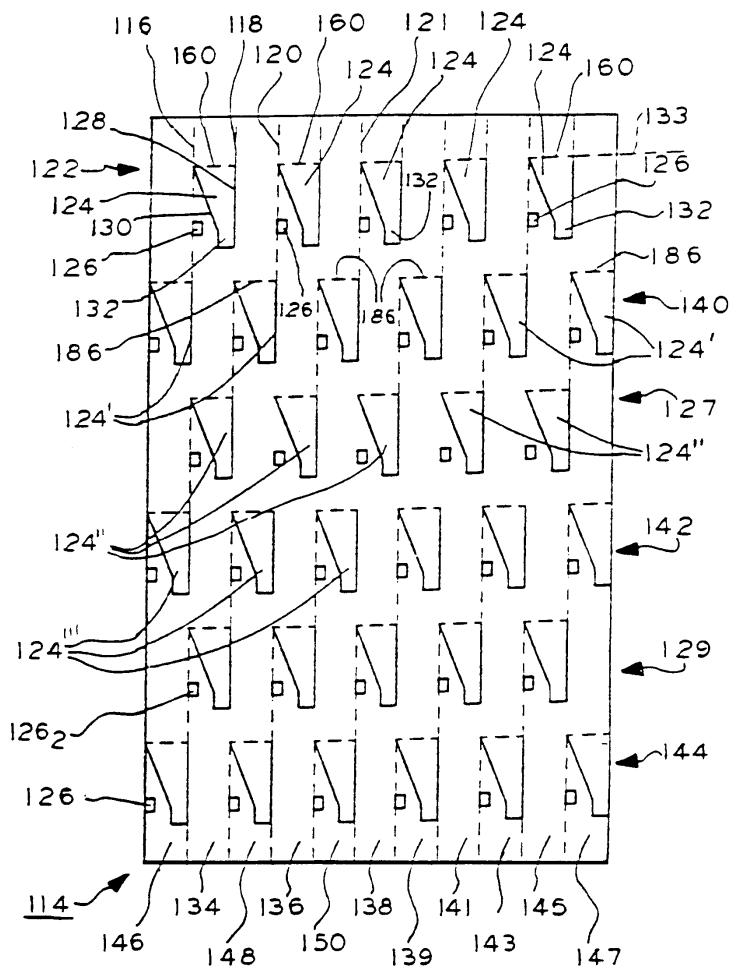
도면11



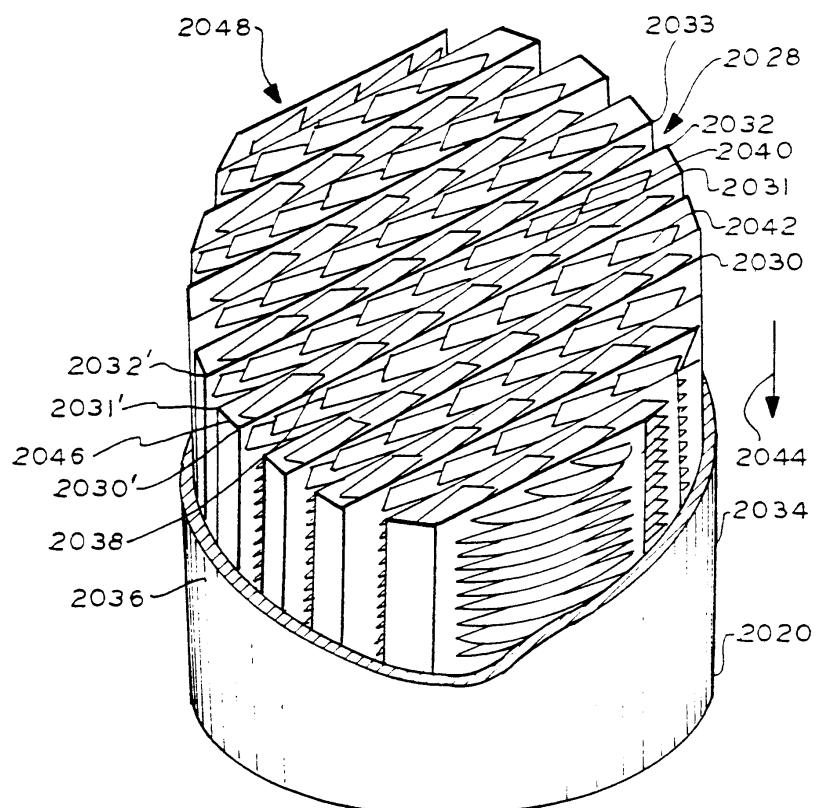
도면12



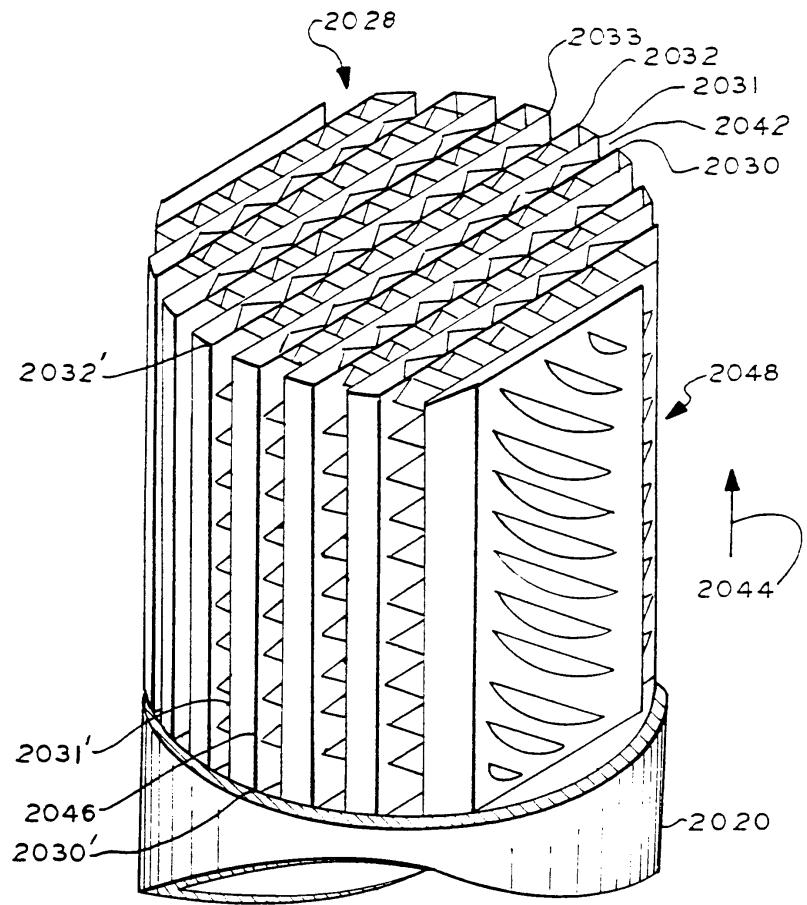
도면13



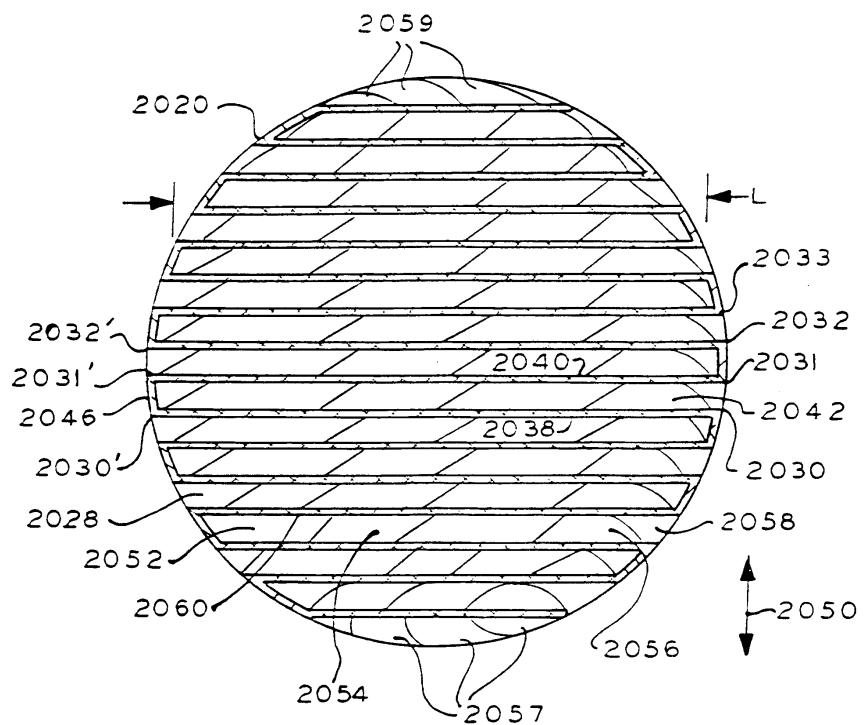
도면14



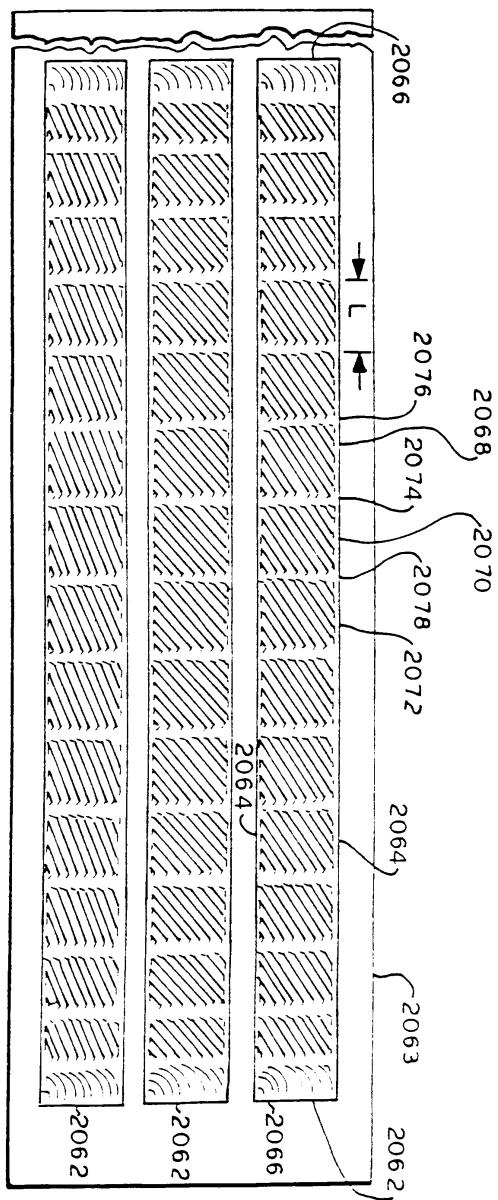
도면15



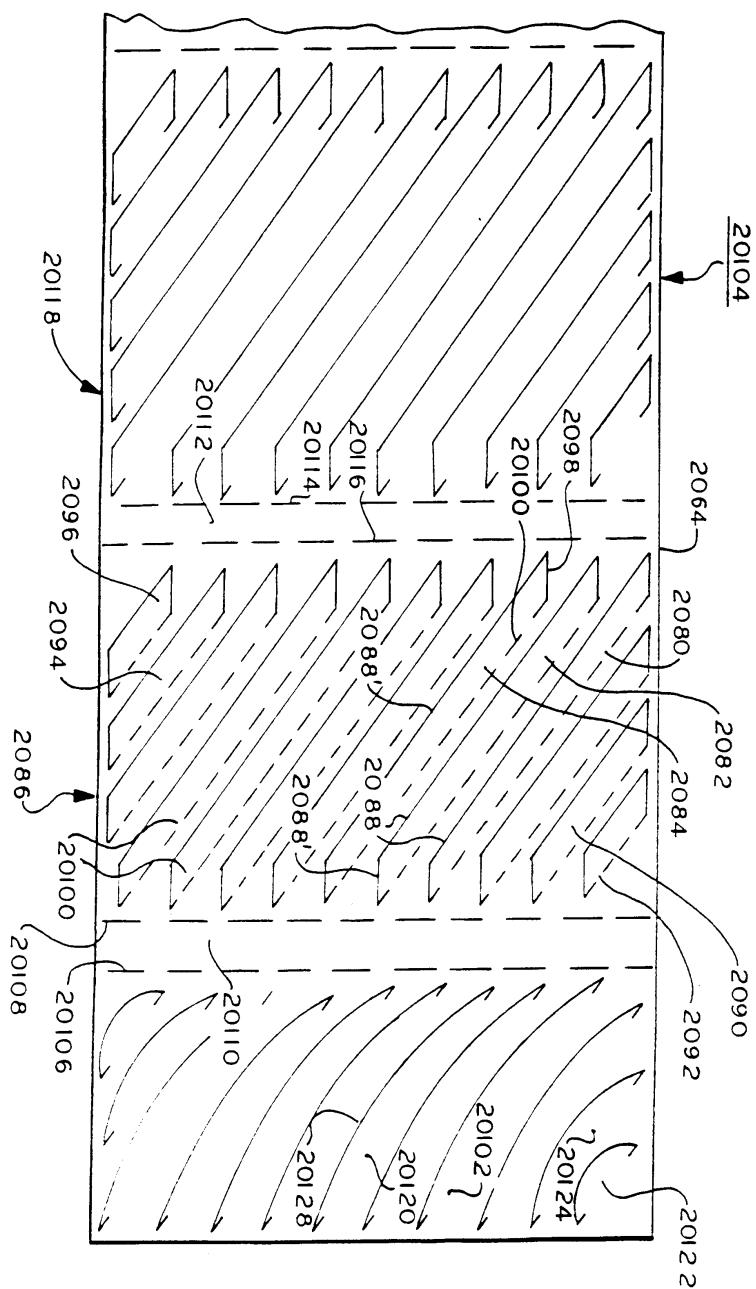
도면16



도면17



도면18



도면19

