

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01D 53/86

B01D 53/88 B01D 53/94

B01D 53/74



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02810111.1

[43] 公开日 2004 年 8 月 25 日

[11] 公开号 CN 1524011A

[22] 申请日 2002.5.15 [21] 申请号 02810111.1

[30] 优先权

[32] 2001.5.15 [33] GB [31] 0111733.2

[86] 国际申请 PCT/GB2002/002141 2002.5.15

[87] 国际公布 WO2002/092194 英 2002.11.21

[85] 进入国家阶段日期 2003.11.17

[71] 申请人 约翰逊马西有限公司

地址 英国伦敦

[72] 发明人 C·摩根

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

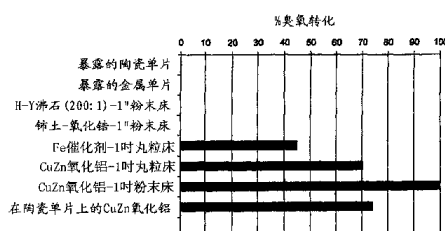
代理人 卢新华 马崇德

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 2 页

[54] 发明名称 还原大气氧化污染物的组合物

[57] 摘要

一种还原大气氧化污染物的组合物，它含有一种还原剂，后者包括：至少一种过渡元素和/或一种或多种包含至少一种过渡元素的化合物，其中包括这种过渡元素和这种过渡元素的离子物种的氧化还原反应的标准电极电位、或者在存在于这种或每种化合物中的过渡元素的离子物种和这种过渡元素的进一步的离子物种之间的氧化还原反应的标准电极电位小于 +1.0 伏特；还含有一种不含贵金属的捕集材料，它能够捕集至少一种大气还原污染物，依靠它至少一种大气氧化污染物可通过结合这种捕集材料和至少一种捕集到的大气还原污染物而被还原，它因而还把至少一种捕集到的大气还原污染物氧化；或者一种基于锰的催化剂，优选 MnO_2 或它的衍生物，包括隐钾锰矿，以及一种水溶性粘合剂。



1. 一种减少大气氧化污染物的组合物，该组合物含有一种还原剂，后者包含：至少一种过渡元素和/或一种或多种包括至少一种过渡元素的化合物，其中包括这种过渡元素和这种过渡元素的一种离子物种的氧化还原反应的标准电极电位、或者在存在于这种或每种化合物中的过渡元素的离子物种和这种过渡元素的进一步的离子物种之间的氧化还原反应的标准电极电位小于+1.0 伏特；还含有一种不含贵金属的捕集材料，它能够捕集至少一种大气还原污染物，依靠它至少一种大气氧化污染物可通过结合这种捕集材料和至少一种捕集到的大气还原污染物而被还原，它因而还把至少一种捕集到的大气还原污染物氧化；或者一种基于锰的催化剂，优选 MnO_2 或它的衍生物，包括隐钾锰矿，以及一种水溶性粘合剂。

2. 权利要求 1 的组合物，其中的水溶性粘合剂是一种纤维素性的粘合剂。

3. 权利要求 2 的组合物，其中这种纤维素性的粘合剂是一种醚或酯或半合成的纤维素性的粘合剂，优选羟丙基-或甲基纤维素。

4. 权利要求 1 的组合物，其中的水溶性粘合剂是乙烯基或丙烯酸粘合剂，优选聚乙烯基醇或聚甲基丙烯酸铵。

5. 权利要求 1 至 4 中任意一项的组合物，其中的大气氧化污染物是选自 O_3 、 NO_2 、 N_2O_4 和 SO_3 。

6. 权利要求 1 至 5 中任意一项的组合物，其中至少一种过渡元素是选自铜、铁、锌、以及它们之中任何两种或多种的混合物。

7. 权利要求 1 至 6 中任意一项的组合物，其中至少一种过渡元素化合物是一种过渡元素的氧化物。

8. 权利要求 1 至 7 中任意一项的组合物，其中至少一种过渡元素或至少一种过渡元素的化合物是支承在高表面积氧化物上，后者是选自氧化铝、铈土、硅石、二氧化钛、氧化锆以及其中任何两种或多种组成的混合氧化物。

9. 权利要求 1 至 8 中任意一项的组合物，其中的还原剂是在氧化铝载体上的铜(II)氧化物本身、铜(II)氧化物和氧化锌的混合物或在混合的氧化铝/铈土载体上的氧化铁或其中的任何两种或多种的混合物。

10. 权利要求 1 至 9 中任意一项的组合物，其中的过渡元素化合物是还原形式的，优选 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 。

11. 权利要求 1 至 10 中任意一项的组合物，其中的捕集材料是选自（供选择地金属-取代的）沸石，优选 β -沸石、沸石 Y 或 ZSM-5、层状粘土、磷酸铝、结晶硅酸盐、含结晶硅酸盐的物种、氧化铝、硅石、（供选择地无定形的）、铝硅酸盐或其中任何两种或多种的混合物。

12. 前面任何一项权利要求中的组合物，它进一步包含过渡金属的颗粒，优选银或铜，来改进组合物的导热性。

13. 涂布着前面任意一项权利要求的组合物的与大气接触的表面。

14. 权利要求 13 的与大气接触的表面，其中的这种表面含有铝或铝合金。

15. 权利要求 13 或 14 的与大气接触的表面，其中它包含一种热交换器。

16. 权利要求 15 的与大气接触的表面，其中这种热交换器是一种散热器和/或冷凝器，优选用于汽车上。

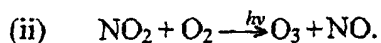
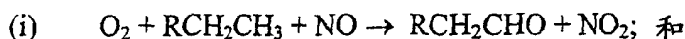
17. 制造权利要求 13 至 16 中任意一项与大气接触的表面方法，包括用组合物涂布该表面并加热已涂布的表面至 $\leq 90^\circ\text{C}$ 足够长时间以熟化组合物等步骤。

还原大气氧化污染物的组合物

本发明涉及还原大气氧化污染物、诸如臭氧(O_3)和二氧化氮(NO_2)的组合物,具体涉及用来涂布接触大气的表面的组合物。

这里“大气氧化污染物”一词是意指,在氧化还原反应中具有氧化其它大气污染物潜力的大气污染物。大气氧化污染物的实例包括 O_3 、 NO_2 、四氧化二氮(N_2O_4)和三氧化硫(SO_3)。

地平面的 O_3 是烟雾的一种成份,它是由运载工具和工业排放物中的氮氧化物(NO_x)和烃类(HC)之间的反应所产生的,该反应也同时产生醛类,后者是具有比较高的最大增长反应活性(MIR)调节因子、又称为卡特因子(Carter factor)的一种有机物种(由加利福尼亚环境保护局空气资源委员会1999年8月5日提出的“加利福尼亚非甲烷有机气体试验操作程序”定义)。这一反应的一部分可被太阳光催化,并可用以下两个化学方程式所代表:



烟雾可引起气喘病和呼吸失调,并且在美国南加利福尼亚盆地、洛杉矶和德克萨斯州休斯顿等地是一个特别的问题。

在W0 96/22146中,Engelhard描述了同一种组合物涂布运载工具的与大气接触的表面,来处理一种或多种大气污染物的概念,诸如单独处理 O_3 、处理 O_3 和一氧化碳(CO)或处理 O_3 、CO和HC。所说表面优选热交换器表面,诸如散热器或空调冷凝器,它们被安装在运载工具的发动机舱内。因为运载工具是通过大气来推进的,因此悬浮在大气中的污染物将接触这种组合物,并且依赖于组合物的配方,它可催化大气氧化污染物 O_3 还原为 O_2 ,和/或氧化大气还原污染物一氧化碳为二氧化碳,和/或氧化HC成为水和二氧化碳。

Engelhard 在市场销售一种运载工具用的散热器,它具有还原 O_3 的催化涂敷物,后者的商品名称为Prem Air[®]。有关Prem Air[®]的详情

也可在 Engelhard 的网站 www.Engelhard.com/Premair 上找到。它也被描述于 WO 96/22146 中。我们了解市售散热器上的活性材料是一种基于锰的组份，即隐钾锰矿 ($\text{KMn}_3\text{O}_{16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，结构上有关于 $\alpha\text{-MnO}_2$)。涂布的散热器已被安装在美国和整个欧洲一些 Volvo 公司生产的客

5 车，例如 S80 豪华型轿车上。

催化涂布的热交换器也被用来处理飞机机舱内的空气以及用来还原从计算机打印机、复印机等设备中所排放的 O_3 。

近代用于运载工具的热交换器是由铝或铝合金制造的，并且是由诸如 Visteon、Delphi 和 Valeo 这样的公司来制造的。非运载工具中的热交换器也可用铝或铝合金制造。此后“铝”将被用来指铝和铝的合金。

10

铝是比较活泼的金属。例如，已知当铝被暴露于大气中的氧时，它会产生氧化物的表面涂层。按此，当铝热交换器被涂上一层催化涂布物、诸如用于 Engelhard 的 Premair[®] 体系中的基于隐钾锰矿的组合物时，重要的是这种组合物不要和铝底物发生反应。如果这种催化涂布物的确能够反应和/或促进铝底物的腐蚀，这将大幅降低热交换器的使用期限。在运载工具应用中，热交换器被暴露于能促进金属腐蚀的条件下，包括潮湿的空气、盐份和/或砂砾等。

15

为试验运载工具部件耐受腐蚀的能力。已经设计出一些标准的实验室循环盐喷雾腐蚀试验，缩写成“SWAAT”（例如采用自 ASTM B117 的 ASTM G85 A3）。Engelhard 在其汽车工程协会（SAE）的呈报（见 SAE 982728 和 1999-01-3677）中已经用心地指出，使用它的催化涂布物不会影响铝散热器芯件和完全装配好的散热器对腐蚀的耐受性，如通过 SWAAT 试验指明的那样。进一步，它也完成了自己的实验室原

20

25 电池腐蚀试验，以表明连接到铝芯件的黄铜接头也不易于受到腐蚀（参见上述 SAE 论文）。在 SWAAT 试验中对 Engelhard 的涂布的铝散热器和供对照的未涂布的铝散热器两者的循环盐喷雾跟踪监测 1700 小时未观察到泄漏；独立的试验断定，在原电池腐蚀试验中，由应用在铝散热器上的还原剂涂布物不应期望会有负面的原电池腐蚀效应，如原电

30 池电流测量所表明的那样。

然而，我们相信在实践中，包含 Prem Air[®] 的基于锰的催化涂敷物的铝制运载工具散热器，在和未涂布的散热器比较时，其实在延长使

用后会对腐蚀更为敏感。不愿被理论所束缚，我们相信这是因为在酸性条件下，通过标准电极电位测量得到的 Mm^{4+} （在 MnO_2 中锰的氧化还原态）和 Mn^{+2} 的氧化电位是比较高的，为+1.1406 伏特。催化涂敷物的增加的腐蚀性对运载工具的制造商和它的客户都将是一种经济冲击，因为这样一来散热器将需要比未涂布的散热器更早地被置换，或者是在担保期之内，或者以运载工具物主的花费为代价。供替代地，或额外地，包含这种催化材料的组合物的组份可能也对用 Prem Air® 涂布的散热器经受的增加的腐蚀性产生了影响。

在同一提交日期、标题为“还原大气氧化污染物的试剂”的我们的共同未决的英国专利申请中（它的内容在此引入作为参考），我们叙述了一些供替代的不含贵金属的试剂，用来还原大气氧化污染物诸如 O_3 ，以替代 Engelhard 在 WO 96/22146 中描述的那些，它们同样在室温条件下与 Engelhard 的基于锰的催化剂（例如基于隐钾锰矿）相比较，显示出类似于或更高的还原 O_3 的活性。我们相信我们的供替代的还原剂，在 SWAAT 试验和 Engelhard 的原电池腐蚀试验中，当与 Engelhard 的基于锰的组合物相比较时，更少可能引起对铝底物的腐蚀，因为包括过渡元素和过渡元素的一种离子物种的氧化还原反应，或者是在存在于这种或每种化合物中的过渡元素的离子物种和这种过渡元素的进一步的离子物种之间的氧化还原反应的标准电极电位均低于+1.0 伏特。

在同一提交日期，标题为“处理大气污染物的方法”的我们的共同未决的英国专利申请中（它的内容在此引入作为参考），我们描述了不含贵金属的、包含至少一种可捕集大气还原污染物，诸如烃类的捕集材料，是怎样能够还原至少一种大气氧化污染物的。结果，这至少一种捕集到的大气还原污染物本身即被氧化。我们的观察的一种应用，是把含有这种捕集材料的组合物涂布在接触大气的表面诸如散热器上，用来处理运载工具接触的大气中的 O_3 和烃类。不在汽车方面的应用也同样是可行的，像上面的说明书中所阐述的那样。

近代的散热器包含通常由铝制成的散热器芯件，该芯件包括从载运要被冷却的流体的容器外壳或导管的外表面延伸的散热片或散热板。往这种芯件上安装一个或多个塑料罐，它载着流体流向散热器芯件或从散热器芯件中流出。在制造用 Prem Air® 涂布的散热器的工艺

中，应该理解，需要用来熟化施敷在散热器芯件上的催化剂组合物的温度，是能够达到加热损害塑料罐的程度的。按此，在实际使用的工艺中，涂布散热器芯件是在往散热器上连接塑料罐以前在分开的步骤中实施的。

5 在制造涂布的热交换器过程中，如果能在低于塑料部件、诸如用于散热器中的塑料罐，可能遭受热损害的温度下来熟化还原剂组合物，将是一个很大的优点。例如，这将能免去 Engelhard 在制造用 Prem Air[®] 涂布的散热器所用制造工艺中的一些步骤，这样就在熟化工艺中节省了能量从而使这种工艺整体说来在时间和费用方面都更有效率。

10 如将被本领域的技术人员所理解的那样，适宜用作表面还原剂的组合物的配方是复杂的。除活性还原剂组份以外，配方中还包括一种或多种粘合剂（包括热固型或热塑型高聚物粘合剂）、稳定剂、防老剂、分散剂、增塑剂、流动性能改进剂、防水剂或粘合性改进剂。粘合剂提供给组合物以粘结力。进一步，它在施敷以后为“湿”的组合物提供对底物的粘结力，并且一旦熟化之后，它为涂布物提供粘结力和机械稳定性，以防止它在长期热循环以后剥落，并为涂布物提供耐
15 受敲打和撞击的能力。

熟练的配方师在配制包含还原剂的组合物来涂布，例如，涂布一种铝合金散热器时，将考虑的因素是，溶剂介质和它与其它组份的相容性以及怎样来使用这种组合物。例如，这种组合物怎样操作、流动
20 或混合？这种组合物应当公开或安置在一定位置？配方会削弱还原剂的活性吗？例如通过妨碍空气接近这种组份、通过与溶剂的化学反应或与配方中的任何其它组份的化学反应来削弱；或者熟化工艺是否会使还原剂受热而失去活性？组合物是否适宜选择的应用模式，例如喷
25 雾涂布、静电喷雾涂布或筛网印花？熟化后的配方是否具有所需的物理性质？

这样，可以看到，开发一种在低温熟化的组合物的问题，不能仅仅通过把已知组合物的溶剂改换成一种具有较低沸点的溶剂来解决。

在 W0 96/22146 中 Engelhard 中，描述了一些聚合物粘合剂组份
30 用于这里所叙述的催化剂组合物中。优选的聚合物和共聚物粘合剂有，乙烯基丙烯酸聚合物和乙烯醋酸乙烯基酯共聚物。也提到过纤维素性聚合物，但在实施例中没有示例说明包含纤维素性粘合剂的组合

物。

很令人惊奇地，我们现已发现，水溶性粘合剂特别适宜于用来涂布接触大气的表面的组合物，作为活性组份，该组合物中包含不含贵金属的还原剂，后者被描述于同一呈交日期的我们的共同未决的英国专利申请中，其标题为“还原大气氧化污染物的试剂”，捕集材料本身被描述于同一呈交日期的我们的共同未决的英国专利申请中，其标题为“处理大气污染物的方法”；或描述于 WO 96/22146 中的催化剂，特别是基于锰的催化剂诸如 MnO_2 和它的衍生物，特别是隐钾锰矿。这一观察提供了一些很有用的益处。

这里的术语“大气还原污染物”像在我们于同一呈交日期的共同未决的英国专利申请、标题为“处理大气中污染物的方法”中所描述的那样，是意指一种大气污染物，它在氧化还原反应中具有还原其它大气污染物的潜力。大气还原污染物的非限制性的实例有包括脂肪烃类的烃类，例如烷烃、环状烃类、链烷烃、烯烃、链烯烃和炔烃；二烯烃类，包括共轭的不饱和烃类；羧酸、过氧酸或磺酸类；部份氧化的烃类包括醛类、共轭的醛类、酮类、醚类、醇类和酯类；酰胺类；铵化合物；芳香烃类和环烷烃类；上述任何一类化合物中均可包含一个或多个氮-、硫-、氧-、或磷-原子；CO；二氧化硫和炭黑或从例如动力装置排放的特定组份（如下面所定义的那些）。

按照一个方面，本发明提供一种还原大气氧化污染物的组合物，该组合物包括一种还原剂，后者含有：至少一种过渡元素和/或包含至少一种过渡元素的一种或多种化合物，其中包括这种过渡元素和这种过渡元素的一种离子物种的氧化还原反应的标准电极电位，或者存在于这种或每种化合物中的过渡元素的离子物种和这种过渡元素进一步的离子物种之间的氧化还原反应的标准电极电位，均低于+1.0 伏特；还含有不含贵金属的捕集材料，后者能捕集至少一种大气还原污染物，依靠它至少一种大气氧化污染物得以通过结合这种捕集材料和至少一种捕集到的大气还原污染物而被还原，它使至少一种捕集到的大气还原污染物因此而被氧化；或一种基于锰的催化剂，优选 MnO_2 或它的衍生物，包括隐钾锰矿，以及水溶性粘合剂。

虽然在本发明的实施方案中捕集材料本身基本上并不能分解 O_3 ，为本说明书的目的它也被包含在“还原剂”的意义之内。为了解进一

步的详情可参看我们的共同未决的英国专利申请。

本发明的一个重要优点是，这种组合物与包括 Engelhard 的优选粘合剂的组合物相比，可以在比较低的温度、例如 $\leq 90^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行熟化。特别是，这一特色使连接着它的塑料罐的散热器芯件的制备可以连续工艺来实施，即无需首先制备涂布好的芯件，然后再把它连接到塑料罐上。与需要较高熟化温度的组合物形成对照，涂布好的散热器芯件必须在安装罐体之前制备好，以防止在熟化过程中罐体因受热而损伤。这样，不仅由于熟化组合物所需能量减少而具有经济方面的益处，而且也简化了散热器的制造工艺。

10 本发明的组合物可用已知的技术，诸如用压缩空气喷雾枪进行喷雾，静电施敷工艺或筛网印花工艺等对表面实施涂敷。进一步，熟化后的组合物具有可接受的物理性质，如通过刮擦、揩擦、超声波和 SWAAT 试验所显示的那样。特别是，在热循环以后没有看到变质，并且熟化后的组合物当和水溶液介质接触后也没有发生水合、剥落或出现缺口。

15 在一个优选的实施方案中，水溶性粘合剂是纤维素性的粘合剂。这种纤维素性的粘合剂可以是醚或酯，或者是半合成的纤维素性粘合剂，但优选羟丙基-或甲基-纤维素。

在另一个优选的实施方案中，水溶性粘合剂是乙烯基或丙烯酸粘合剂，优选聚乙烯基醇或聚甲基丙烯酸铵。

优选的是，过渡元素是铜、铁或锌或其中任何两种或多种所形成的混合物。这种或每种包含一种或多种过渡元素的化合物可以是任何合适的化合物诸如氧化物、碳酸盐、硝酸盐或氢氧化物，但是优选氧化物。在某些情况下，优选把含过渡元素化合物中的过渡元素还原，如果在它打算使用的场合中还原后的形式能使还原剂具有更大活性的话。在还原之前的含过渡元素化合物可被称为“前体”。例如，在一个优选的实施方案中，还原剂是 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ，它是前体，而还原剂的活性形式是通过还原 CuO 给出 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 而获得的。过渡元素的还原形式在合适时可用适当的稳定剂使之稳定化。

30 如果要载体，这种过渡元素或过渡元素化合物优选支承在选自氧化铝、钨土、硅石、二氧化钛、氧化锆、它们当中的任何两种或多种所组成的混合物或混合的氧化物这类高表面积氧化物上。

按照优选的实施方案，还原剂的活性形式是氧化铜（II）本身、还原的氧化铜（II）和氧化锌的混合物支承在氧化铝载体上或氧化铁支承在混合的氧化铝/铈土载体上。

5 制造在 Al_2O_3 载体上的氧化铜（II）、氧化铜（II）和氧化锌或在混合的氧化铝/铈土载体上的氧化铁的方法，对于本领域的技术人员是已知的，或者可通过合理的实验，例如这种或每种过渡元素组份和/或载体的共沉淀实验推断出来。例如，在 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 还原剂中 Cu 和 Zn 可被共沉淀，并往其中加入已形成的 Al_2O_3 。具体的制造工艺详情将不在此处给出。

10 这种 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 还原剂组合物可以是任何适宜于所想要的那种组合物，例如 CuO 30 : ZnO 60 : Al_2O_3 10 或者 CuO 60 : ZnO 30 : Al_2O_3 10。这些组合物的市售形式有 ICI 公司的分别称为 ICI 52-1 和 ICI-51-2 的产品。市售的 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 以丸粒形式出售，它可被研磨成所需要的颗粒大小。

15 优选的不含贵金属的捕集材料包括具有高表面积 of 无机物种诸如沸石、其它分子筛、结晶硅酸盐、含结晶硅酸盐的物种、氧化铝、硅石（供选择地无定形形式的）、铝硅酸盐、层状粘土和磷酸铝。在捕集材料是沸石的场合，我们优选 β -沸石或沸石 Y 并且最优选 ZSM-5，供选择地是金属取代的，只要这种金属取代的沸石不会分解 O_3 本身，
20 例如，这种沸石不是过渡金属取代的。

按照进一步的方面，本发明提供了一种制造本发明接触大气表面的方法，它包括用组合物涂布这种表面并加热已涂布的表面至 $\leq 90^\circ\text{C}$ 足够长时间以熟化这种组合物等步骤。

25 在一个优选的实施方案中，这种接触大气的表面是与引起表面相对于大气运动的装置相结合的。

30 在一个优选的实施方案中，引起表面相对于大气运动的装置是动力装置。这种动力装置可以是加装汽油、柴油、液化石油气、天然气、甲醇、乙醇、甲烷或它们当中任何两种或多种所组成的混合物作为燃料的发动机，电池，太阳能电池或基于烃类或氢气作为动力的燃料电池。

优选这种接触大气的表面是在运载工具上或其内部，并且引起运动的装置是如上所述的动力装置。这种运载工具可以是，例如，汽车、

运货车、卡车、公共汽车、平台四轮车、飞机、船艇、轮船、飞艇、或火车。特别优选的应用是用于重型内燃机车上，即运货车、卡车、公共汽车或平台四轮车上，如被有关的欧洲法规所定义的那些。

这种接触大气的表面可以是任何合适的遇到和接触大气的表面，
5 最优选有比较大的流速，如运载工具通过大气的运动。支承表面最好位于或朝向运载工具的前端，从而使得当运载工具通过它推进时空气将会接触该表面。合适的支承位置有螺旋桨叶片、挡风板、机翼后视镜或散热器栅网等。支承还原剂的可供选择的位置被给出于 W0 96/22146 中，并且在此引入作为参考。

10 在最优选的实施方案中，这种装置中含有热交换装置诸如散热器、空调冷凝器、空气进料冷却器（中间冷却器或后冷却器）、发动机油冷却器、传动润滑油冷却器、动力转向装置用油冷却器。这一特色具有的益处是热交换装置可达到室温以上的温度，诸如高至 140℃，例如 40℃至 110℃，这时，例如，O₃ 的还原可以更有利地发生。使用
15 热交换器作为这种或每种还原剂组合物的支承表面的进一步的益处在于，为了有效地传热，它们具有比较大的表面积，包括从载运要被冷却的液体的容器或套管外部表面延伸的散热片或散热板。具有较高表面积的支承表面为每种还原剂组合物和大气之间提供更大的接触水平。

20 “环境的”一词在这里我们是用来意指大气的温度和条件，例如湿度。

在一个特别优选的实施方案中，包含散热器和/或空调冷凝器的装置被安置在也含有动力装置、例如空气冷却的发动机的运载工具的舱内。这就提供了这样的益处，即当运载工具通过大气推进时散热器和/
25 或冷凝器被暴露在周围环境的大气空气中，同时被散热器栅网保护不会受到颗粒物例如砂砾或石头粒的损害、也防止苍蝇的碰撞。对于中部或后部发动机的运载工具，空气吸入和管通可被安排成使它能将大气空气带到支承的还原剂上并从那里返回。把散热器和或冷凝器安置在发动机舱内的进一步的益处是减少了暴露于引起腐蚀的试剂的机会，
30 诸如潮湿的空气、盐和/或砂砾，从而也降低了任何腐蚀的速率。虽然散热器和/或冷凝器可以用任何材料制成，但一般是用金属或合金。最优选是这种热交换器是用铝或含铝的合金制成。

在接触大气的表面是热交换器的场合，重要的是涂布在表面的组合物不会降低底物对于传热的效率。按此，在一种优选的特点中，本发明的组合物可包含过渡金属、优选银或铜的颗粒，来改善组合物的热导性。

5 使用热交换器、诸如散热器，作为还原剂的支承表面的另一个益处在于，散热器是松散地连接在运载工具上，典型地是在运载工具的发动机舱内。这就使得涂布的散热器和其它热交换器可以在，例如，运载工具的正常维修期间，对它进行翻新处理，从而改进了运载工具对污染的处理能力。

10 另外，这种装置也可以是非汽车用的，并且表面是与引起运动的装置相结合，来提供表面和大气之间所需的相对运动的。例如，表面可以是一叶或多叶桨片以引起空气的运动。在一个实施方案中，桨片是为冷却固定式动力设备，诸如为冷却空调单元用的动力设备用的风机桨片或者是广告板。在另一个实施方案中，桨片是螺旋桨叶片或涡轮机桨片，用来把空气吸入建筑物的空调系统中。

15 除了、或代替支承表面是螺旋桨叶片或涡轮机桨片，这种表面可以是运送大气空气的导管、管子或其它管道的内表面，例如在运载工具和建筑物的空调体系中以及在空调单元中的冷凝器单元，前提是空气的运动是通过引起运动的装置导致的。

20 关于本发明中所用的还原剂的活性，至少能像 Engelhard 的基于锰组份的 Premair[®]那样还原 O_3 ，已被下面的实施例 4 所显示，该实施例中 20 毫米厚的铝散热器涂布着一种组合物，其中包括我们的“还原的”氧化铜(II)和氧化锌的混合物在一种氧化铝载体上，它给出 94% 的 O_3 转化，而市售的 40 毫米厚的 Premair[®] 铝散热器，其中含有隐钾锰矿，其 O_3 转化为 100%。由实施例 1 我们知道 O_3 转化活性在还原剂载

25 荷加倍时能明显地得到改善。这样，如果把我们的涂布物施敷到 40 毫米厚度单元上并保持每单元体积中有同样的质量，我们应期望 O_3 转化将从 94% 进一步改进，可能也达到 100%。

30 为使本发明可被更充分地理解，本发明现在将参照以下的说明性实施例并参照伴随的附图来描述，其中：

图 1 是显示对各种候选的还原剂的 O_3 转化%的条式图表；

图 2 是显示在 $CuO/ZnO//Al_2O_3$ O_3 转化中增加 CuO 含量对 O_3 转化%

的影响的条式图表;

图 3 是比较包含氧化铜 (II) 和氧化锌的混合物 (在氧化铝载体上) 以及一种羟丙基纤维素粘合剂的组合物和暴露的散热器及 Premair® 散热器的 O_3 转化%的条式图表。

5

实施例 1

为在室温筛选候选的 O_3 还原剂, 在通风橱中安装一台试验装置, 它包含上游的 O_3 发生器, 一根不锈钢管, 其中包含金属筛目以便在其间装填反应器床体, 还有在下游的 O_3 检测器。 O_3 被产生后, 在通过包含粉末状或丸粒状的试样的反应器床体之前先与空气混合。由反应器床体排出的气体在放空之前先通过 O_3 检测器 (以 5 ppm 为单位测量)。入口的 O_3 浓度为 ~ 200 ppm, 所用空速 (GHSV) 为 ~ 1000 /小时。虽然可以观察到更高的空速, 例如在散热器表面, 并且大气中 O_3 浓度是以十亿分之几的浓度范围内存在, 但对直接比较每种受试验的材料还原 O_3 的潜力来说, 试验结果还是有用的。

15 试验 3 以下的材料: H-Y 沸石 (Si:Al 比率为 200:1) -1 英寸粉末床; 铈土-氧化锆混合氧化物 1 英寸粉末 (铈土-氧化锆混合氧化物是以三种方式使用的储存氧的催化剂组合物); 在铈土载体上的氧化铁 (此后称之为“Fe 还原剂”) —1 英寸丸粒床; Cu/ZnO//Al₂O₃—1 英寸丸粒床; Cu/CuO//Al₂O₃—1 英寸粉末床; 以及在陶瓷单片上的
20 Cu/ZnO//Al₂O₃。

图 1 显示了在室温下在上述试验装置中这些受试验的材料对 O_3 分解活性比较的结果。在空系统或在暴露的金属或陶瓷底物上没有观察到 O_3 的转化。沸石和铈土-氧化锆也发现并没有 O_3 分解活性。最好的试验材料是 Cu/ZnO//Al₂O₃; 它的 1 英寸丸粒反应床给出大约 70% 的 O_3 转化, 相比之下, 1 英寸 Fe 还原剂的反应床的 O_3 转化为 45%。涂布在陶瓷单片上的 Cu/ZnO//Al₂O₃ 的 O_3 转化约为 74%。如预期那样, 还原剂材料的形态是很重要的, 在将 Cu/ZnO//Al₂O₃ 丸粒研磨成细粉后, O_3 转化%增加到 100%。

也已证实, O_3 转化依赖于还原剂填充量。对于 Cu/ZnO//Al₂O₃ 粉末来说, 当填充量从 0.5 克增加到 1 克时, O_3 转化率从 48% 增加到 63%。在更高填充量时, 即可达到 100% 转化率。类似的观察也出现在 Fe 还原剂中; 把反应器床体深度从 1 英寸增加到 2 英寸时, O_3 转化率从 45%

增加到 100%，而把床体深度减少到 1/2 英寸时， O_3 转化率则降低到 25%。

实施例 2

为试验我们最好的 O_3 候选还原剂 $Cu/ZnO//Al_2O_3$ 的 O_3 转化率是否
5 能通过加入氧化铜 (II) 来得到改进，通过把 $Cu/ZnO//Al_2O_3$ 和氧化铜
(II) 进行混合制备了一系列材料，其中两种物质的比率按质量计为
100:0、75:25、50:50、25:75 和 0:100。用上面实施例 1 中的实验装
置和实验操作测量它们的 O_3 转化%，每种试样粉末的装填量为 0.5 克，
结果显示在图 2 中。它们清楚地显示加入氧化铜使 O_3 转化率从没有掺
10 杂时的 48% 增加到掺杂有 $\geq 50\%$ 氧化铜时的 $\sim 62\%$ 。

实施例 3

现在描述一种包含 $Cu/ZnO//Al_2O_3$ 还原剂组份的组合物应用于，例
如，铝合金散热器底物上。

把 $Cu/ZnO//Al_2O_3$ 与羟丙基纤维素粘合剂，Klucel™ 的水溶液混
15 合，至浓度为 10% 重量/重量。用压缩空气喷雾枪把涂布物施敷到
Visteon 铝合金散热器的每一面上，施敷厚度为 20 毫米，然后在 90
℃ 或 90℃ 以下熟化。

实施例 4

现在描述包含 β -沸石捕集组份的组合物，应用于铝散热器底物
20 上。

把 β -沸石与羟丙基纤维素，Klucel™ 的水溶液相混合，至浓度为
10% 重量/重量。用压缩空气喷雾枪把涂布物施敷到 Visteon 铝散热器的
每一面上，施敷厚度 20 毫米，然后在高至 90℃ 温度下熟化。

实施例 5

25 这一实施例是设计用来比较我们的 $Cu/ZnO//Al_2O_3$ 还原剂和
Engelhard 的 Premair® 催化剂时 O_3 转化的活性的。

提供 Visteon 公司制造的 Ford Mondeo 散热器来进行涂布。这种
由未经涂布的铝薄片组成的散热器表面积为 16 英寸×10 英寸，厚度 20
毫米。用压缩空气喷雾枪把上面实施例 3 中描述的含有 $Cu/ZnO//Al_2O_3$
30 和 10% 重量/重量羟丙基纤维素粘合剂（商品名称“Klucel”）的涂布
物以修补基面涂层法对该单元实施涂布。每一面涂敷两层，涂敷量为
68 克或 0.54 克/英寸³。干燥后，散热器已具有总厚度为 20 毫米的稠

厚、深棕色的涂层，它具有可接受的粘合性并且能耐受大多数的物理磨耗。

对已涂布的散热器的活性进行了试验，并与暴露的铝合金散热器以及涂布有铝合金的 Engelhard Premair[®]散热器进行了比较。活性试验按照前面实施例 1 中所描述的筛选材料的类似方法来进行，对粉末床反应器进行这样的修饰，使它夹在散热器的两边表面上。结果可见于图 3。在涂布 Cu/ZnO//Al₂O₃ 的铝散热器表面上 O₃ 转化率为 94%，与 Premair[®] 散热器表面获得的 100% O₃ 转化率比较是相当有利的。Premair[®] 散热器涂层厚度为大约 40 毫米，是我们的 Cu/ZnO//Al₂O₃ 组合物涂布厚度的一倍。暴露的散热器上没有观察到 O₃ 的转化。

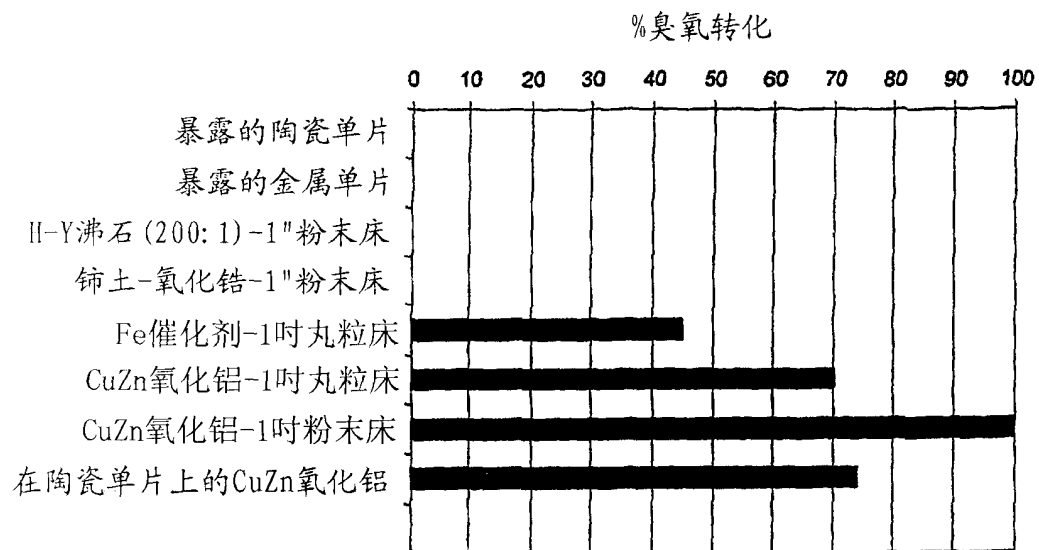


图 1

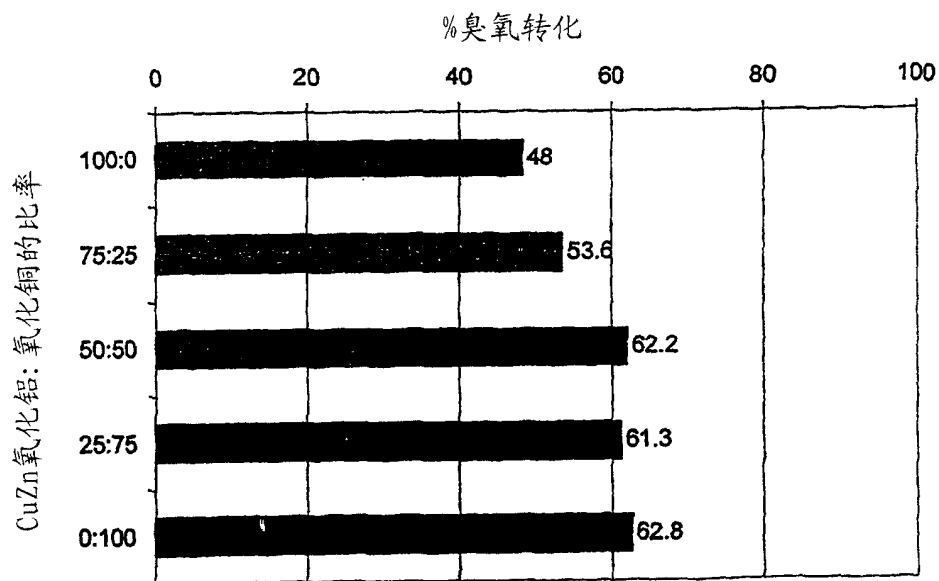


图 2

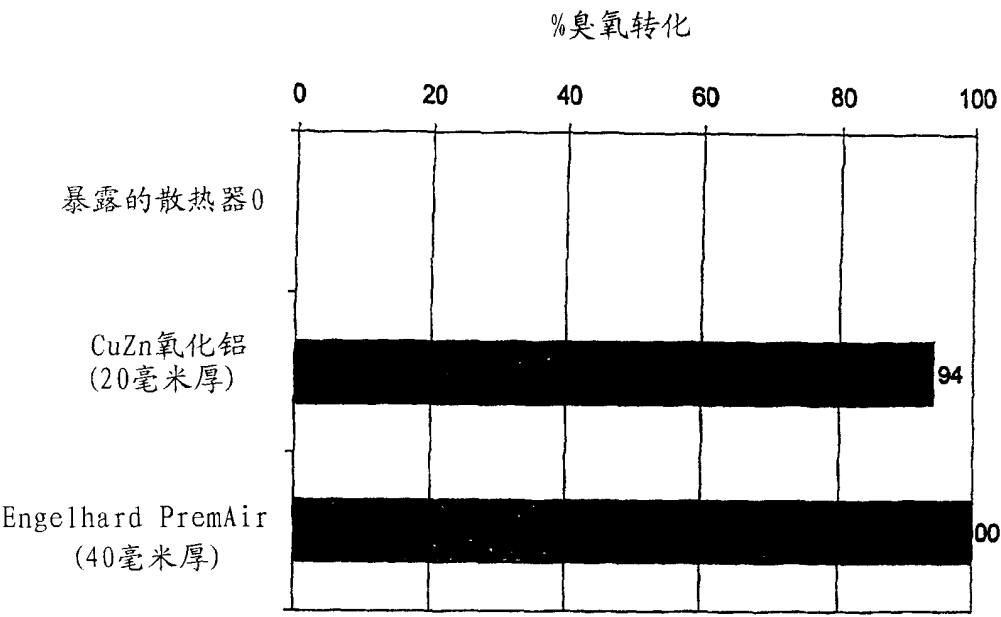


图 3