

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96191520.X

B01D 53/88

B01D 53/74 B01D 53/04

B60H 3/00 B60H 3/06

B60H 1/00 B60H 1/32

B01D 53/86

[43]公开日 1998年2月25日

[11] 公开号 CN 1174520A

[22]申请日 96.1.19

[30]优先权

[32]95.1.20 [33]US[31]08 / 376,332

[32]95.3.24 [33]US[31]08 / 410,445

[32]95.3.29 [33]US[31]08 / 412,525

[32]95.9.29 [33]US[31]08 / 537,206

[32]95.9.29 [33]US[31]08 / 537 / 208

[32]95.10.27[33]US[31]08 / 549,996

[86]国际申请 PCT / US96 / 00869 96.1.19

[87]国际公布 WO96 / 22150 英 96.7.25

[85]进入国家阶段日期 97.7.18

[71]申请人 恩格尔哈德公司

地址 美国新泽西

[72]发明人 T·C·波里斯 W·G·罗森比格

J·卡尔加尼

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所

代理人 陈季壮

权利要求书 4 页 说明书 47 页 附图页数 10 页

[54]发明名称 处理大气的方法和设备

[57]摘要

处理大气以降低其中污染物浓度的方法和设备,其中环境空气与静止基材如静止的汽车、广告牌、空调单元、运输隧道等接触,静止基材至少有一个其上有污染物处理组合物的环境空气接触表面。

权 利 要 求 书

1.一种处理大气的方法，该法包括要处理的环境空气与其上有至少一污染物处理组合物的环境空气接触表面的静止基材有效地接触。

2.根据权利要求1的方法，其中污染物处理组合物为至少一种选自催化剂组合物和吸附剂组合物中的组合物。

3.根据权利要求2的方法，其中污染物处理组合物是一种用于臭氧转化成氧的催化剂组合物。

4.根据权利要求1的方法，其中静止基材是发动机熄火的静止机动车辆的一部分。

5.根据权利要求4的方法，其中不移动的机动车辆选自汽车、卡车、火车、飞机、飞艇、船只和摩托车。

6.根据权利要求1的方法，其中包括使环境空气通风或强制在这样的条件下与基材接触，在这样的条件下环境空气中的污染物与污染物处理组合物进行反应。

7.根据权利要求6的方法，其中还包括当环境空气中所含污染物处于较高浓度时，选择性地通风或强制环境空气与基材有效地接触。

8.根据权利要求7的方法，其中包括当污染物的浓度超过所述的污染物的预定浓度时，检测环境空气中污染物的浓度，并选择性地通风或强制空气与基材有效地接触。

9.根据权利要求8的方法，其中包括产生相应于环境空气中污染物浓度的第一信号，将第一信号与相应于污染物的预定浓度的信号比较；如果第一信号超过第二信号，那么就输送第三信号到电源以启动通风或强制环境空气与基材接触的设备。

10.根据权利要求1的方法，其中包括检测环境空气的温度；环境空气的温度与表明污染物在环境空气中的最低浓度的预定温度比较；当检测温度等于或超过预定温度时，通风或强制环境空气

与基材有效地接触。

11. 根据权利要求 10 的方法，其中包括产生相应于环境空气温度的第一信号；第一信号与相应于预定温度的第二信号比较；如果第一信号超过第二信号，那么输送第三信号到电源以启动通风或强制环境空气与基材接触的设备。

12. 根据权利要求 7 的方法，其中还包括选择一预定时期，只有在所述的预选时期才通风或强制环境空气与基材接触。

13. 根据权利要求 6 的方法，其中不包括当实施所述步骤所需的电力低于预定水平时中断选择性通风或强制环境空气与基材有效接触的步骤。

14. 根据权利要求 13 的方法，其中包括产生相应于电源电力的第一信号；第一信号与相应于预定的电力水平的第二信号比较；如果第二信号超过第一信号，那么输送第三信号到电源，以便停止通风或强制环境空气与基材接触的设备。

15. 根据权利要求 8 的方法，其中还包括当实施所述步骤所需的电力低于预定的水平时，中断选择性通风或强制环境空气与基材有效接触的步骤。

16. 根据权利要求 10 的方法，其中还包括当实施选择性通风或强制环境空气与基材有效接触的步骤所需的电力低于预定水平时，中断所述。

17. 根据权利要求 10 的方法，其中还包括选择一预定的时期，只有在所述的预定时期才通风或强制环境空气与基材接触。

18. 根据权利要求 1 的方法，其中包括从远离基材的地方产生第一信号；在靠近基材的地方接收第一信号；所述的第一信号用来启动通风环境空气与基材接触的设备。

19. 根据权利要求 18 的方法，其中第一信号为无线电频率信号。

20. 根据权利要求 18 的方法，其中还包括当实施选择性通风环境空气与基材有效接触的步骤所需的电力低于预定的水平时，中断所述步骤。

21. 根据权利要求 1 的方法，其中还包括在环境空气在环境空气接触表面上通过以前，使环境空气的温度升高。

22. 处理大气的设备，它们包括：

(a) 有至少一个环境空气接触表面的静止基材；

(n) 固定到环境空气接触表面上的污染物处理组合物；

(c) 使环境空气与静止基材的污染物处理组合物有效接触的环境空气通风设备。

23. 根据权利要求 22 的设备，其中还包括操作为与环境空气通风设备相连的电源。

24. 根据权利要求 22 的设备，其中静止基材包括发动机熄火静止的机动车辆。

25. 根据权利要求 24 的设备，其中环境空气接触表面为选自散热器、冷凝器和风扇表面的至少一个表面。

26. 根据权利要求 22 的设备，其中还包括提高环境空气温度的加热设备。

27. 根据权利要求 22 的设备，其中包括检测环境空气中至少一种污染物较高浓度的传感设备；以及当传感设备检测出所述污染物的较高浓度时，选择性通风或强制环境空气与基材有效接触的响应设备。

28. 根据权利要求 27 的设备，其中包括产生相应于环境空气中污染物浓度信号的产生第一信号的设备；第一信号与相应于污染物预定浓度的第二信号比较的比较设备；以及当第一信号超过第二信号时，将第三信号输送到电源，以启动使环境空气与污染物处理组合物接触的环境空气通同设备的信号输送设备。

29. 根据权利要求 22 的设备，其中还包括检测环境空气温度的温度传感设备；比较环境空气温度与表示环境空气中污染物最低浓度的预定温度的比较设备；以及当环境空气温度超过预定温度时，选择性通风或强制环境空气与基材有效接触的响应设备。

30. 根据权利要求 29 的设备，其中包括产生相应于环境空气温度信号的产生第一信号的设备；比较第一信号与相应于预定温度

的第二信号的比较设备；以及输送第三信号到电源以启动响应设备的信号输送设备。

31. 根据权利要求 22 的设备，其中还包括预选时期的定时设备；以及只有在预选的时期内才使环境空气通风设备操作的响应设备。

32. 根据权利要求 23 的设备，其中还包括检测所述电源中的电力水平的设备；比较电源中的电力水平与预定的电力水平的比较设备；以及当电力水平超过预定的电力水平时，选择性通风或强制环境空气与基材有效接触的响应设备。

33. 根据权利要求 32 的设备，其中包括产生相应于电源的电力水平信号的产生第一信号的设备；比较第一信号与相应于预定电力水平的第二信号的比较设备；以及输送第三信号到电源以启动响应设备的信号输送设备。

34. 根据权利要求 22 的设备，其中包括远离基材的以产生启动环境空气通风设备的第一信号的产生第一信号的设备；在靠近基材位置的接收设备，以便接收第一信号并启动环境空气通风设备。

35. 根据权利要求 23 的设备，其中电源为太阳能电池。

说明书

处理大气的方法和设备

本申请书是 1995 年 3 月 29 日提交的美国专利申请 No.08/412525 的部分接续申请书以及是 1995 年 9 月 29 日提交的美国专利申请 No.08/537206 的部分接续申请书, 后者是 1995 年 3 月 24 日提交的美国专利申请 No.08/410 445 的部分接续申请书, (律师卷件号 3777A), 后者是 1995 年 1 月 20 日提交的美国专利申请 No.08/376332 的部分接续申请书, 在这里上述所有申请书都作为参考并入本发明。

本发明涉及一种净化大气的方法和设备; 更具体地说, 本发明涉及至少有一种与大气接触的表面的静止基材如静止的机动车辆, 其表面上有污染物处理材料。

一篇有关污染防治的文献评述提出, 通用的方法是反应净化进入大气的废物流。如果多种污染物被检测出或被排放, 那么目标集中在污染物的来源、污染物的起因或含有污染物的废物流。大部分气体物流在进入大气以前被处理以减少污染物。

已公开了处理限定在一确定的空间中的大气空气以除去其中不希望有的污染物的方法。但是, 很少试图处理已存在于环境中的污染物; 而是听任环境本身作为净化体系。

已有许多参考文献, 它们公开了可能会净化环境。US 3738088 公开了一种使用机动车辆作为移动式净化设备用于从环境空气中净化污染的空气过滤成套设备。当机动车辆在环境中行驶时, 公开的各种元件与机动车辆相结合用来净化环境空气。特别是, 公开了用来控制空气流的速度和将空气送到不同过滤器设备的导管。过滤器设可包括各种过滤器和电除尘器。已公开后置催化过滤器用于处理非颗粒的或气溶胶的污染物, 如一氧化碳、未燃烧的烃类、氮氧化物和/或硫氧化物等。

US 5147429 中公开了另一方法。公开了一种可移动的机载空气净化站。特别是, 该专利的特征是有一收集空气的飞艇。飞艇中有各种类型

空气净化设备。所公开的空气净化设备包括湿式涤气器、过滤机和旋风式喷雾涤气器。

所公开的设备对于预先主动净化大气空气的困难在于，它们需要新的和外加的设备。甚至在 US 3738 088 中公开的改进机动车辆也需要导管和过滤器，可能包括催化过滤器。

授权给 Klaus Hager 的 DE 400 7965 C₂ 公开了一种用于臭氧转化的含各种氧化铜的催化剂和一种用于一氧化碳转化的含各种氧化铜和各种氧化锰的混合物的催化剂。催化剂可作为涂层涂覆到自热式散热器、油冷却器或新鲜空气冷却器上。催化剂涂层含有也可渗透气体的耐热粘合剂。已表明，各种氧化铜和氧化锰广泛用于防毒面具过滤器，但它有被水蒸汽中毒的缺点。但是，在运转过程中，汽车表面的加热使水汽化。用这一方法，催化剂的长期使用是可能的，因此不需要干燥剂。

为了解决与原有的处理大气的设备有关的困难，在 1996 年 1 月 19 日提交的美国专利申请 No.08/589182（律师卷号 3777C）中受让人公开了采用移动的机动车辆来处理大气的设备和有关的方法，在这里作为参考并入本发明。在优选的实施方案中，一部分冷却体系（如散热器）用催化组合物或吸附组合物涂覆。此外，与冷却体系有关的风扇通风或强制空气与散热器有效的接触。然后使含在空气中的污染物如臭氧和/或一氧化碳和/或烃类转化成不污染的化合物（如氧气、二氧化碳和水）。

虽然这一体系通过使用移动式车辆来减少或消除污染是有效的，但是应当指出，在峰值污染期间，即对于臭氧来说，通常约为中午至下午 6 点，所有机动车辆中只有约 10 % 在行驶。在一天最热的期间产生最高浓度的臭氧。在大城市如洛杉矶、纽约等中，午后的几个小时是最高臭氧浓度期。然而如果在这段时期，所有机动车辆中只有 10 % 在行驶，那么其余 90 % 的机动车辆是怠速，因而不能利用它消除污染的好处，如 1996 年 1 月 19 日提交的美国专利申请 No.08/589 182（律师卷号 3777C）中描述的。

所以，如果装有清除污染的组合物静止的设备如广告牌、空调、未行驶的机动车辆等可用来处理空气，从中除去污染物的话，

它将是在处理大气除去污染物的技术方面的重大进展。特别是，在大城市中应用大量急速车辆作为空气处理设备以减少污染和烟雾具有重大的效益。

本发明涉及处理大气以便从中除去污染物的设备、方法。术语“大气”在这里规定为围绕地球的大部分空气。术语“环境空气”指通风或强制流向基材的大气。它也包括或者偶然地加热或者被加热设备加热的空气。

本发明总地涉及一种处理大气的方法，该法包括使环境空气在这样一种静止基材上通过，该静止基材有其上涂有污染物处理组合物的至少一个与空气接触的表面。该静止基材是任何一种例如可用涂覆改性使它含有污染物处理组合物的基材。在本发明一优选的形式中，静止基材与发动机熄火停下来时的机动车辆有关。

借助自然风流使环境空气从基材上流过，或优选使用抽气设备如风扇等通风或强制使环境空气与其上有污染物处理组合物的基材有效接触。作为例子，风扇可在隧道中或作为空调体系的一部分，或者风扇优选机动车辆中的标准风扇用在机动车辆的常规冷却体系。风扇通常用电源如电池，优选用于机动车辆的 12 伏电池，以及太阳能电池板等驱动。

设想本发明根据大气中污染物的存在进行操作。因此，本发明可装有用来测定所选污染物如臭氧含量的传感器。在不同地区，如某些城市区域（如洛杉矶），在午后的前几小时（即午后至下午 6 点），一种污染物如臭氧存在峰值含量。

另一方面，当环境空气的温度达到预定的最低温度（如 85°F）时，风扇或其他通风或强制抽气设备可启动。温度可作为臭氧存在的征兆。这是因为已经知道热天臭氧含量最高。因此，当温度达到预定的最低温度（如 85°F）时，温度传感器可用来启动电源。

如果电源耗损或在不影响电源启动车辆的能力的条件下不能维持驱动抽气设备所需的电压的话，希望使这一体系不起作用。用这种方法，即使环境空气含有最低限污染物和/或处于所需的最低温度，抽气设备也不启动。因此，本发明可装有电力水平测定设备

或传感器，以测定可从电源得到的电力水平，并将可得到的电力与足以使抽气设备操作所预定的电力水平进行比较，并使车辆很容易启动。

在本发明的另一方面，可装一定时设备，它用于在车辆不运行时在预选的时间和/或预定的时间范围内启动抽气设备。应当理解，当机动车辆的发动机在操作时本发明的体系减活。

本发明还适用于这样一些条件，即适用于环境空气被加热的条件下，或者被加热器加热，或者与仍未冷却到环境温度的热物体（如机动车辆的散热器或发动机）偶然接触而加热，或者用其他设备如热交换器加热。环境空气温度的升高使另外一些污染物（如一氧化碳）转化成无污染的化合物（如二氧化碳）成为可能。

本发明涉及处理空气中的污染物的各种组合物、方法和制品。这样的污染物通常含有 0 ~ 400、更通常 1 ~ 300、更通常 1 ~ 200ppb 臭氧；0 ~ 30、更通常 1 ~ 20ppm 一氧化碳；以及 2 ~ 3000ppb 不饱和的烃类化合物，如 C_2 至约 C_{20} 烯烃及部分含氧烃类，如醇、醛、酯、醚、酮等。可处理的典型烃类包括但不限于丙烯、丁烯、甲醛和其他空气载带的烃类气体和蒸汽。存在的其他污染物包括氮氧化物和硫氧化物。对臭氧的全国环境空气质量标准为 120ppb，一氧化碳为 9ppm。

污染物处理组合物包括用于催化转化大气中存在的污染物成无害的材料的催化剂组合物。另一方面，吸附剂组合物可用作污染物处理组合物，以吸附在吸附时可破坏的污染物，或者贮存污染物，备以后进一步处理。

可使用有助于将污染物转化成无害化合物或较少害处的化合物的催化剂组合物。适用的和优选的催化剂组合物包括催化臭氧生成氧的反应、催化一氧化碳生成二氧化碳的反应和/或催化烃类生成水和二氧化碳的反应的组合物。催化烃类反应的具体和优选的催化剂适用于催化含有 2 ~ 20 个碳原子和至少有一个双键的低分子量不饱和烃，如 C_2 至约 C_8 烯烃的反应。这样的低分子量烃类对产生烟雾有足够高的反应性。可反应的特定烯烃包括丙烯和丁烯。适

用的和优选的催化剂可催化臭氧的反应和一氧化碳的反应；优选可催化臭氧的反应、一氧化碳的反应和烃类的反应。

臭氧

为了处理臭氧,适用的和优选的催化剂组合物包括含有含锰化合物的组合物,包括氧化物,如 Mn_2O_3 和 MnO_2 ; 优选含有 $\alpha - \text{MnO}_2$ 的组合物; 钾锰矿是最优选的。其他适用的和优选的组合物包括 MnO_2 和 CuO 的混合物。具体的和优选的组合物为碱硬锰矿,它含有 CuO 和 MnO_2 ; 更优选的是 Carulite[®], 它含有 MnO_2 、 CuO 和 Al_2O_3 , 由 Carus 化学公司销售。替代的组合物含有难熔的金属氧化物载体,催化有效数量的钨组分分散在该载体上,优选还含有锰组分。在共沉淀的氧化锆和氧化锰的载体上有贵金属组分优选钨组分的催化剂也是适用的。已发现,这一共沉淀载体的使用对于钨组分用于处理臭氧是特别有效的。可使臭氧转化成氧的另一组合物含炭、载在炭上的钨或钼、二氧化锰、Carulite[®] 和/或 hopcalite (一种催化剂, 锰、铜、钴、银的氧化物混合物, 用于气体防毒面具)。还发现, 载在难熔氧化物如氧化铝上的锰也是适用的。

一氧化碳

为了处理一氧化碳,适用的和优选的催化剂组合物包括这样一种含有难熔金属氧化物载体的组合物,催化有效数量的钨或钼组分优选钨组分分散在该载体上。为了处理一氧化碳,最优选的催化剂组合物含有载在难熔金属氧化物优选氧化钛上的还原钨族组分。适用的催化材料含有钨族组分在内的贵金属组分,该组分包括金属及其化合物。这样的金属可选自钨、钼、铌和钽、金和/或银组分。钨也促进臭氧的催化反应。含有载在共沉淀的氧化锆和二氧化锰载体上的贵金属组分、优选钨组分的催化剂也是适用的。这种催化剂优选是还原的。可使一氧化碳转化成二氧化碳的其他适用组合物包括载在炭或含二氧化锰的载体上的钨组分。处理这样的污染物的优选催化剂是还原的催化剂。适用于处理一氧化碳的另一组合物含有钨族金属组分(优选钨组分)、难熔的氧化物载体(优选氧化铝和氧化钛)以及至少一种选自钨组分和铌组分的金属组分(优选金属

氧化物形式)。

烃类

为了处理不饱和的烃类，包括 C_2 至约 C_{20} 烯烃，通常为 $C_2 - C_8$ 单烯烃，如丙烯，以及为了处理所引的部分含氧的烃类，已发现适用的和优选的催化剂组合物与所提到的用于催化一氧化碳的反应的催化剂组合物有相同的类型，用于不饱和烃类的优选组合物含有还原的铂组分和铂组分的难熔金属氧化物载体。优选的难熔金属氧化物载体是氧化钛。可转化烃类成二氧化碳和水的另一适用组合物包括载在炭或含二氧化锰的载体上的铂组分。处理这样的污染物的优选催化剂是还原的催化剂。适用于转化烃类的另一组合物含有铂族金属组分（优选铂组分）、难熔的氧化物载体（优选氧化铝和氧化钛）以及至少一种选自钨组分和铈组分的金属组分（优选金属氧化物形式）。

臭氧和一氧化碳

可同时处理臭氧和一氧化碳的适用的和优选的催化剂含有这样一种载体，如难熔的金属氧化物载体，贵金属组分分散在该载体上。难熔的氧化物载体可含有选自氧化铈、氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化锆及其混合物的载体组分。氧化锆和氧化锰的共沉淀物也适用作贵金属催化剂组分的载体。最优选的是，这种载体与铂组分一起使用及催化剂处于还原形式。已发现，这种单一催化剂可有效地同时处理臭氧和一氧化碳。其他适用的和优选的贵金属组分是选自钯和铂组分的贵金属组分，铂是优选的。氧化铈与钯组分的组合得到一种同时处理臭氧和一氧化碳的有效催化剂。对于同时处理臭氧和一氧化碳来说，其他适用的和优选的催化剂包括铂族组分、优选铂组分或钯组分、更优选铂组分，载在氧化钛上或氧化锆和氧化硅的组合物上。可同时转化臭氧成氧和一氧化碳成二氧化碳的其他适用组合物包括载在炭上或含二氧化锰的载体上的铂组分。优选的催化剂是还原的催化剂。

臭氧、一氧化碳和烃类

可同时处理臭氧、一氧化碳和烃类的适用的和优选的催化剂含

有一种载体，优选难熔的金属氧化物载体，贵金属组分分散在该载体上，烃类通常是低分子量烯烃（ C_2 至约 C_{20} 、通常为 $C_2 - C_8$ 单烯烃）和上述部分含氧的烃类，难熔的金属氧化物载体可为选自氧化铈、氧化铝、氧化钛、氧化铈及其混合物的载体组分，氧化钛是最优选的。适用的和优选的贵金属组分为选自包括钯和铂组分在内的铂族组分的贵金属组分，铂是最优选的。已发现，氧化钛载体与铂组分的组合得到同时处理臭氧、一氧化碳和低分子量气态烯烃组分的最有效催化剂。用适合的还原剂使铂族组分还原是优选的。可同时转化臭氧成氧、一氧化碳成二氧化碳和烃类成二氧化碳和水的其他适用的组合物包括载在炭、含二氧化锰的载体或含氧化锰和氧化锆的共沉淀物的载体上的铂组分。优选的催化剂是还原的催化剂。

可用涂覆法将上述组合物涂覆到至少一大气接触表面（如车辆）。特别优选的组合物在环境条件下或在环境操作条件下催化臭氧、一氧化碳和/或不饱和的低分子量烯烃化合物的转化。

各种催化剂组合物可组合，并将组合的催化剂涂覆到大气接触表面上。另一方面，不同的表面或相同表面的不同部分可用不同的催化剂组合物涂覆。

优选这样来设计本发明的方法和设备，以便污染物可在环境条件下处理，而不需要加热设备或偶然的加热。本发明特别适用于适用于在环境条件下转化臭氧的适合催化剂涂覆的表面（如机动车辆的大气接触表面）来处理臭氧。污染物如臭氧的百分转化率与大气空气的温度和相对催化剂表面的空速以及大气接触表面的温度有关。

因此，在本发明最优选的实施方案中，它至少使大气中存在的臭氧含量下降，而又不需给现有的基材，特别是机动车辆增加任何机械特性或能源。此外，臭氧生成氧的催化反应可这些机动车辆不运行时其部件表面所遇到的正常环境条件下进行，以致只需对机动车辆的结构和操作方法作很小的改变。

虽然本发明的优选实施方案旨在环境操作条件下转化污染

物，但应当指出，环境空气可通过加热设备如加热器或者通过与静止基材的加热部件（如机动车辆的发动机）的偶然接触或其他接触来加热。这样可使需要比环境温度和大气接触表面的环境操作温度高的反应温度的其他污染物也催化转化。这样的污染物包括一氧化碳、烃类和氮氧化物。这些污染物通常可在至少 40 °C 至 450 °C 的较高温度下处理。例如这可通过辅助加热的催化表面来实现。所谓辅助加热表面是指有辅助设备来加热表面。优选的辅助加热表面是电加热的整体催化剂的表面，如熟悉本专业的技术人员已知类型的电加热的金属催化剂蜂窝状物。电力可由电池或发电机提供，如机动车辆中的电池或发电机。催化剂组合物可为任何一种大家熟悉的氧化催化剂和/或还原催化剂，优选含有负载在难熔氧化物载体上的贵金属族金属如铂、钯、铑等的三元净化催化剂（TWC）。

如上所述，吸附剂组合物也可用来吸附各种污染物，如烃类和/或颗粒物，以便随后氧化或除去。适用的和优选的吸附剂组合物包括沸石、其他分子筛、炭以及第 11A 族碱土金属氧化物，如氧化钙。烃类和颗粒物可在 0 ~ 110 °C 下吸附，随后经脱附处理，再进行催化反应或焚烧。

将有相当高表面积 of 基材的涂覆区域暴露到高流速大气空气中是优选的。对于陆用机动车辆来说，特别优选的大气接触表面包括散热器、风扇叶片、空调冷凝器或热交换器、新鲜空气冷却器、发动机油冷却器、变速器油冷却器以及用于卡车驾驶室顶蓬的挡风板。

对于机动车辆来说，最优选的大气接触表面是散热器表面。为了增加对内燃机流体冷却剂的冷却，散热器有大的表面积。通过将催化剂涂覆到散热器的表面上，可利用巨大的蜂窝状表面积。高的蜂窝状表面积可使催化剂与通过蜂窝状设计的散热器的空气最大限度地接触。

本发明包括将污染物处理组合物涂覆到这里所述的大气接触表面上的方法。特别是，本发明包括将催化剂组合物涂覆到有翅片的元件如散热器、空调冷凝器、新鲜空气冷却器以及其他表面的方

法。

以下附图是本发明实施方案的说明，但并不打算用它们来限制本发明，本发明的范围由构成本申请书一部分的权利要求来确定，在附图中，相同的编号表示相同的部件。

图 1 是卡车的侧视图，表示出格栅、空调冷凝器、散热器、风扇和发动机以及在驾驶室顶蓬上的挡风板；

图 2 是机动车辆的部分视图，表示出格栅、空气冷凝器、散热器和风扇；

图 3 是散热器的正视图；

图 4 是空气冷凝器的正视图；

图 5 是图 1 所示类型挡风板的正视图；

图 6 是图 1 卡车的正视图；

图 7 是实施例 1 和 2 得到的涂有催化剂的散热器的照片复印件；

图 8 是本发明一实施方案的图示，其中当定时设备处于操作期时，风扇启动；

图 9 是本发明另一实施方案的图示，其中当温度传感器检测出温度至少等于预定的温度时，风扇启动。

图 10 是本发明另一实施方案的图示，其中当污染物传感器检测出污染物的含量至少等于预定的污染物含量时，风扇启动。

图 11 是本发明类似图 8 的另一实施方案的图示，其中传感器检测电源的电力水平；

图 12 是说明图 11 实施例操作的操作程序图；

图 13 是本发明另一实施方案的图示，包括检测电源的电力水平的传感器、将设备的操作限定到预定时间的定时器以及检测大气中温度或污染物含量的传感器；

图 14 是说明图 13 实施例操作的操作程序图；

图 15 是本发明的另一实施方案，其中设备包括遥控定位信号发生器以及在车辆内为启动风扇的接收器；

图 16 是本发明另一实施方案，用于常规的广告牌；

图 17 是本发明另一实施方案，用于住宅窗式空调单元；以及图 18 是本发明另一实施方案，用于隧道。

图 19 是钾锰矿的 IR 谱图。

图 20 是用平方根量度表示的计数与 Bragg 角 2θ 的关系表示的钾锰矿的 XRD 谱图。

本发明涉及处理大气的设备和相关的方法，其中基材有效地连接到不移动的设备上（如不移动的机动车辆），在基材上有污染物处理组合物。当空气通风或强制与基材接触时，就使污染物转化成无污染的化合物。

含有污染物处理组合物的基材的大气接触表面直接与大气接触。适用的和优选的大气接触表面包括广告牌、信号牌、换热盘管、空调体系、与空气送到隧道有关的表面，以及与机动车辆有关的表面，如车身表面、信号挡板表面、格栅表面、视镜背面。这样的表面必需单独与（即依靠自然风流）或借助通风或强制设备如风扇与环境空气接触。在本发明的另一方面，加热设备或偶然加热用来使环境空气的温度升高，使它更易于除去或转化另外的不希望的污染物。

在机动车辆中，优选的和适用的大气接触表面包括车身表面、挡风板表面、格栅表面、视镜背面和在发动机罩下的部件的表面。优选的大气接触表面在机动车辆的车身内，通常靠近发动机的地方，即发动机舱。这些表面优选是冷却设备的表面，它包括处于通过冷却剂包围的空间的液体或气体的流路中的表面，如管道或外壳，其上有用来增加传热的翅片。优选的大气接触表面包括有翅片的外表面，选自散热器的外表面、空调冷凝器、散热器风扇的表面、发动机油冷却器、变速器油冷却器、动力转向流体冷却器，以及新鲜空气冷却器也称为间接冷却器或后冷却器。由于空调冷凝器和散热器有大的表面积和有相对高的环境操作温度（约 $40 \sim 135^\circ\text{C}$ ，通常一直到 110°C ），其表面是优选的。最优选的大气接触表面是空调冷凝器和散热器的外表面，其原因是 a) 表面积大， b) 有风扇， c) 有电源，以及 d) 有适宜的传感器，如下文所述的。

本发明的一个优点是，适用于负载污染物处理组合物的大气接触表面可为任何处于环境空所流路中的现有表面。因此，本发明的设备和方法可在新汽车或改造的旧汽车的现有部件上。

另外，静止基材如广告牌可按本发明涂覆。可通过自然空气流在环境温度下与广告牌的涂覆表面接触使臭氧转化成氧。

静止基材也可包括住宅或商业建筑物外部（即窗式）空调体系，其中热交换器、风扇或其他适合的表面可被涂覆。空气通过空调器使臭氧转化成氧。本发明还适用于隧道，如通过机动车辆的地下隧道。隧道可装有本身经涂覆的风扇或其他可涂覆的表面，以便降低隧道内的臭氧含量。

当含有污染物处理组合物的基材是不移动的制品或与不移动的制品有关时（如发动机熄火的静止机动车辆）时，当必需补充自然风时，本发明也用于启动抽气设备，如风扇。通过检测污染物的含量或环境温度，或通过定时器或通过遥控的信号发生设备来启动抽气设备。还可安装一测量传感器，如果有足够的电力，则可驱动抽气设备并使车辆易于启动，而如果电力需要量不足时，则切断该体系。

参考附图 1 ~ 17，熟悉本专业的技术人员将理解本发明。本发明可用于任何不移动的基材。至少一个大气接触表面其上有污染物处理组合物（如催化剂或吸附剂）。当大气空气接触污染物处理组合物时，在空气中的各种污染物（包括颗粒物和/或气体污染物）可被催化反应或吸附，视在大气接触表面上的污染物处理组合物而定。

熟悉本专业的技术人员会理解，当基材是运输车辆时，任何适合的运输工具都可应用。这些运输工具包括小汽车、卡车、火车、艇、船只、飞机、飞艇、气球等。

大气接触表面可为在运输工具或其他设备静止时接触空气的任何适合的表面。在机动车辆中，接触设备优选在冷却体系风扇附近车辆正面的表面。适用的接触表面应有相当大的表面积。优选的接触表面是至少部分在车辆内的表面。适用的接触表面包括空调冷

凝器、散热器和散热器风扇的外表面，它们都在和支撑在车辆的外壳内。

参考附图 1 ~ 6，熟悉本专业的技术人员将理解本发明。

图 1 图示说明许多有大气接触表面的车辆部件的卡车 10。这些表面包括格栅 12、空调冷凝器 14、新鲜空气冷却器 25、散热器 16 和散热器风扇 18 的表面。也示出该卡车上正面挡风表面 22 的挡风板。应认识到，各种部件在不同的车辆上有不同的相对位置。

参考图 1 ~ 4，优选的接触表面包括空调冷凝器 14 的正面 13 和侧面 15、散热器 16 的正面 17 和侧面 19、新鲜空气冷却器 25 的相应表面以及散热器风扇 18 的正面 21 和背面 23。这些表面都在卡车外壳 24 内。它们通常在卡车正面 26 和发动机 28 之间的卡车发动机罩 24 下。空调冷凝器、新鲜空气冷却器、散热器和散热器风扇可直接或间接用外壳 24 或外壳内的框架（未示出）支持。

图 2 一般表示汽车成套设备的图示。在图 1 和 2 中相应的部件有相同的编号。汽车有外壳 30。有支撑在外壳 30 的正面的有格栅 12 的机动车辆正面 32。空调冷凝器 14、散热器 16 和散热器风扇 18 可在外壳 30 内。

参考图 1、2 和 6 中的实施方案，在格栅 12、空调冷凝器 14、新鲜空气冷却器 25 和散热器 16 中至少一个的正面和侧面；散热器风扇 18 的正面和背面以及挡风板 20 的正面的接触表面上可涂有污染物处理组合物。格栅 12 可有适合的格栅格型设计，当卡车 12 通过大气行驶时，栅格提供了空气通过的开孔 36。开孔由格栅栅条 38 限定。格栅栅条 38 有正格栅表面 40 和侧格栅表面 42。格栅栅条正面和侧面 40 和 42 可用作大气接触表面，其上有污染物处理组合物。

参考图 1 和 4，空调冷凝器 14 有许多空调冷凝器翅片 44。另外，有一空调流体导管 46，它将空调流体导流过冷凝器 14。空调翅片 44 的正面和侧面，以及空调导管 46 的正面可为大气接触表面，其上有污染物处理组合物。正如所述，散热器风扇 18 的正面

21 和背面 23 可为大气接触表面，其上有污染物处理组合物。

最优选的大气接触表面是在散热器 16 上，如图 3 所示。典型的散热器 16 有散热器正面 17 以及许多散热器波纹板或翅片 50（在相应的散热板中）或翅片通道 52（它通过散热器 16）。涂覆正面 17 以及散热器板 50 的侧面和通道 52 的表面是优选的。散热器是最优选的，因为它在外壳 24 和 30 中，受到至少格栅 12 和优选空调冷凝器 14 的保护。当机动车辆通过大气行驶时，除空气进入发动机罩 34 外，散热器风扇 18 也使空气通过通道 52。所以，散热器 16 受格栅 12、空调冷凝器 19 的保护并处于散热器风扇 18 的前面。另外，正如上述，散热器为了传热有大的表面积。

上述特别涉及和说明在设备如散热器 16 和空调冷凝器 14 上大气处理表面的应用。正如所述的，大气接触表面可在其他一些冷却发动机流体的适合设备上，包括大家熟悉的设备，如上述新鲜空气冷却器 25 以及发动机油冷却器、变速油冷却器和动力转向装置冷却器。所有这些冷却设备的共同点是有流体通过的外壳和导管。外壳有与流体接触的内表面壁和通常与车辆车架内的大气接触的外表面，通常在发动机舱内。为了在这些不同设备内从流体有效地传热，有翅片或板从冷却的外壳或导管外表面伸出。

申请人在这里将共同授权的专利申请 No.08/537208（律师卷号 3794/3810）“污染物处理设备及其制造方法”作为参考并入。另外，本发明设备的任何实施方案及其使用方法任选地还可包括如这里公开的可替代污染物处理设备。

污染物处理组合物也可在车辆的外表面上。正如所述的，在图 1 和 6 所示的卡车情况下，这样的组合物可在格栅 12 上，也可在挡风板 20 的正面挡风板表面 22 上。另外，污染物处理组合物可在视镜 54 的正面以及任何各种各样的正面表面上。

根据本发明，可在相当低的温度下处理大量的空气。车辆的高表面积部件，包括散热器、空调冷凝器和新鲜空气冷却器通常都有与空气接触的大的正面表面积。但是，这些设备是相当狭窄的，通

常约 $3/4$ 吋至约 2 吋厚，通常为 $3/4$ 至 $1\frac{1}{2}$ 吋厚。散热器风扇可使与这些设备正面接触的大气空气的线速通常达到至多约 10、更通常 5 ~ 10 英里/小时。当空气通过有催化剂的车辆部件时，被处理空气的数量指标一般称为空速，更确切地说是体时空速（VHSV）。它按每小时通过单位催化剂体积的空气体积（对应于催化元件的体积）来量度。它是按每小时立方英尺空气除以立方英尺催化剂基材计。催化剂基材的体积为正面面积乘以空气流方向的厚度或轴长。另一方面，体时空速是按催化剂制品体积计的催化剂体积的每小时要处理的空气体积数。由于本发明含催化剂的元件相对较薄，所以空速是相当高的。可按本发明处理的空气的体时空速可高达 750000 小时⁻¹ 或更高。空气对这些元件之一的面速在 5 英里/小时下可得到的空速高达 300000 小时⁻¹。根据本发明，设计催化剂在空速高达 250000 ~ 750000、一般在 300000 ~ 600000 小时⁻¹ 范围内，处理在大气中的污染物。这一点甚至在相当低的环境温度下和在含有本发明的污染物处理组合物的车辆元件的环境操作温度下完成。

污染物处理组合物优选是催化剂组合物或吸附剂组合物。适用的和优选的催化剂组合物是在与表面接触时的空气的空速下，和在接触点表面的温度下，可催化目标污染物的反应的组合物。通常，这些催化反应在大气接触表面的温度范围为 0 ~ 50 °C、特别是 20 ~ 40 °C、更典型的是约 20 至 40 °C 下进行。但是，在空气流本身被加热的场合下，温度可更高。在大气空气在前面的一些加工步骤中被加热的场合下，这样的温度可高达 100 ~ 130 °C，甚至更高、对反应的效率没有限制，只要这些反应发生。优选的是，有至少 1 % 的转化率，应有尽可能高的转化效率。适用的转化效率优选为至少约 5 %、更优选至少约 10 %。优选的转化率取决于特定的污染物和污染物处理组合物。在臭氧用大气接触表面上的催化剂组合物处理时，优选的是转化效率大于约 30 至 40 %、更优选大于 50 %、更优选大于 70 %。一氧化碳优选的转化率大于 30 %、优选大于 50

%。烃类和部分含氧的烃类的优选转化效率为至少 10 %、优选至少 15 %、最优选至少 25 %。在表面温度和/或空气温度更高的场合下，优选大于 40 °C、更优选大于 90 °C 下，一氧化碳和烃类的转化率更高。在大气接触表面或空气有补充加热的场合下，如用电加热的整体催化剂、格栅、筛网、网子等，优选转化效率大于 90 %、更优选大于 95 %。转化效率是基于在催化剂组合物存在下空气中特定污染物反应的摩尔百分数。

臭氧处理催化剂组合物含有包括二氧化锰的含锰化合物，包括非化学计量的二氧化锰（如 $\text{MnO}_{(1.5\sim 2.0)}$ ）和/或 Mn_2O_3 。通常称为 MnO_2 的优选二氧化锰有这样一化学式，其中锰与氧的摩尔比为约 1.5 至 2.0，如 Mn_8O_{16} 。直到 100 %（重量）的二氧化锰 MnO_2 可用于处理臭氧的催化剂组合物。可得到的替代组合物含有二氧化锰和其他一些化合物，如单独的氧化铜或氧化铜和氧化铝。

适用的和优选的二氧化锰类为通常锰与氧的摩尔比为 1 ~ 2 的 α -二氧化锰类。适用的 α -二氧化锰在授与 O'Young 等的 US 5340562 中公开；也在 O'Young 在沸石和层柱白土结构物进展讨论会上发展的“有孔道结构的氧化锰类的水热合成”，美国化学会石油化学分会，New York City Meeting, August 25-30, 1991, 从第 342 页开始，以及在 McKenzie, “钠水锰矿、钾锰矿和一些其他的锰的氧化物和氢氧化物的合成”，矿物学杂志，1971 年 12 月，第 38 卷，第 493 ~ 502 页。对于本发明来说，优选的 α -二氧化锰是 2×2 孔道结构物，可为碱硬锰矿（ $\text{BaMn}_8\text{O}_{16} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ）、钾锰矿（ $\text{KMn}_8\text{O}_{16} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ）、锰钠矿（ $\text{NaMn}_8\text{O}_{16} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ）和铅硬锰矿（ $\text{PbMn}_8\text{O}_{16} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ）。

适用于本发明的二氧化锰类的表面积优选大于 150 米²/克、更优选大于 200 米²/克、更优选大于 250 米²/克、最优选大于 275 米²/克。这些材料的表面积上限可高达 300 米²/克、325 米²/克，甚至 350 米²/克。优选材料的表面积在 200 ~ 350 米²/克范围内、优选 250 ~ 325 米²/克、最优选 275 ~ 300 米²/克。组合物优选含有下述类型的粘合剂，优选的粘合剂是聚合物粘合剂。组合物还可含

有贵金属组分，优选的贵金属组分是贵金属的氧化物，优选铂族金属的氧化物，最优选钯或铂的氧化物，也称为钯黑或铂黑。按锰组分和贵金属组分的重量计，钯黑或铂黑的数量可在 0 ~ 25 % 范围内，适用的数量为约 1 至 25 和 5 ~ 15 %（重量）。

现已发现，使用含有钾锰矿类 α -氧化锰的组合物（还含有聚合物粘合剂）在臭氧浓度为 0 ~ 400ppb 下，在空气流以空速为 300000 ~ 650000 时^{-1} 通过散热器时，可得到大于 50 %、优选大于 60 %、最优选 75 ~ 85 % 的臭氧转化率。在一部分钾锰矿被至多 25 %、优选 15 ~ 25 %（重量）钯黑（PdO）代替的场合下，在上述条件下使用粉末反应器时，臭氧的转化率为 95 ~ 100 %。

优选的钾锰矿二氧化锰的晶体粒度为 2 ~ 10、优选小于 5 纳米。它可在 250 ~ 550 $^{\circ}\text{C}$ 、优选 500 $^{\circ}\text{C}$ 以下和大于 300 $^{\circ}\text{C}$ 下，焙烧至少 1.5 小时、优选至少 2 小时直至约 6 小时。

优选的钾锰矿可根据上述 O'Young 和 McKenzie 的参考文献和专利制备。钾锰矿可通过包括选自 MnCl_2 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 MnSO_4 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的盐在内的锰盐与高锰酸盐化合物反应来制备。钾锰矿用高锰酸钾来制备；碱硬锰矿用高锰酸钡来制备；铅硬锰矿用高锰酸铅来制备；以及锰钠矿用高锰酸钠来制备。已认识到适用于本发明的 α -氧化锰可含有一种或多种碱硬锰矿、钾锰矿、锰钠矿或铅硬锰矿化合物。甚至当制备钾锰矿时，少量其他金属离子如钠可存在。制备 α -二氧化锰的适用方法在上述参考文献中描述，在这里作为参考并入本发明。

本发明使用的优选 α -锰是钾锰矿。优选的钾锰矿是“纯净的”或基本上不含无机阴离子，特别是在表面上。这样的阴离子可包括氯离子、硫酸根和硝酸根，它们是在制备钾锰矿的过程中引入的。制备纯净的钾锰矿的另一方法是羧酸锰优选乙酸锰与高锰酸钾反应。已发现，已焙烧的材料是纯净的。含有无机阴离子的材料的使用可使臭氧转化成氧的转化率至多为约 60 %。有“纯净”表面的钾锰矿的使用可得到高达约 80 % 的转化率。

我们认为，在焙烧过程中羧酸根被烧掉。但是，即使在焙烧过

程中，无机阴离子仍留在表面上。无机阴离子如硫酸根可用水溶液或稍酸性的水溶液洗去。优选的是， α -二氧化锰是“纯净的” α -二氧化锰。可将钾锰矿在约 60 至 100 °C 下洗涤约 1.5 小时，以便除去显著数量的硫酸根阴离子。硝酸根阴离子也可用类似的方法除去。“纯净的” α -二氧化锰的特征是有图 19 所示的 IR 光谱图和图 20 所示的 XRD 图。这样的钾锰矿的表面积优选大于 200 米²/克、更优选大于 250 米²/克。图 19 所示的最优选的钾锰矿的 IR 光谱图的特征是，没有归属于碳酸根、硫酸根和硝酸根的谱峰。预期的碳酸根谱峰出现在 1320 ~ 1520 波数范围内；而硫酸根谱峰出现在 950 ~ 1250 波数范围。图 20 为实施例 10 中制备的高表面积钾锰矿的粉末 X 射线衍射图。适用于本发明的钾锰矿的 X 射线衍射图的特征是，由小晶粒（约 5 至 10 纳米）得到宽峰。用 CuK α 射线，在图 17 中所示的钾锰矿的近似峰位（ $\pm 0.15^\circ$ 2θ ）和近似相对强度（ ± 5 ）为： 2θ /相对强度 - 12.1/9；18/9；28.3/10；37.5/100；41.8/32；49.7/16；53.8/5；60.1/13；55.7/38 和 68.0/23。

制备适用于本发明的钾锰矿的优选方法包括酸性锰盐的水溶液与高锰酸钾溶液混合。酸性锰盐溶液的 pH 值优选为 0.5 ~ 3.0，可用任何常用的酸优选乙酸产生酸性，优选浓度为 0.5 ~ 5.0N、更优选 1.0 ~ 2.0N。混合物制成浆液，将它在 50 ~ 110 °C 下进行搅拌。过滤浆液，将滤液在 75 ~ 200 °C 范围内干燥。生成的钾锰矿晶体的表面积通常为 200 ~ 350 米²/克。

其他适用的组合物含有二氧化锰和任选的氧化铜和氧化铝；以及至少一种贵金属组分如载在二氧化锰上的铂族金属，在存在氧化铜和氧化铝的场合下。适用的组合物含有直至 100、40 ~ 80、优选 50 ~ 70 %（重量）二氧化锰和 10 ~ 60、通常 30 ~ 50 %（重量）氧化铜。适用的组合物包括约 60 % 二氧化锰和约 40 % 氧化铜的碱硬锰矿；以及 Carulite[®] 200（由 Carus 化学公司销售），据报道含有 60 ~ 75 %（重量）二氧化锰、11 ~ 14 % 氧化铜和 15 ~ 16 % 氧化铝。据报道，Carulite[®] 的表面积约为 180 米²/克。在 450

℃下焙烧使 Carulite® 的表面积下降约 50 %，而不会明显影响其活性。在 300 ~ 500、更优选 350 ~ 450 ℃ 下焙烧锰化合物是优选的。在 550 ℃ 下焙烧使表面积和臭氧处理活性大大下降。在与乙酸一起球磨并涂覆到基材上后，焙烧 Carulite® 可改善涂层附着到基材上。

处理臭氧的其他组合物可含有二氧化锰组分和贵金属组分，如铂族金属组分。虽然两种组分都有催化活性，但二氧化锰也可起负载贵金属组分的作用。铂族金属组分优选是钯组分和/或铂组分。铂族金属化合物的数量优选为组合物的约 0.1 至约 10 %（重量）（按铂族金属的重量计）。在铂存在的场合下，其数量优选为 0.1 ~ 5 %（重量）；而按负载材料的体积计，在污染物处理催化剂体积上的适用的和优选的数量为约 0.5 至约 70 克/呎³。钯组分的数量优选为组合物的约 2 至约 10 %（重量），而在污染物处理催化剂体积上的适用的和优选的数量为约 10 至约 250 克/呎³。

各种适用的和优选的污染物处理催化剂组合物，特别是那些含有催化活性组分如贵金属催化组分的，可含有适合的载体材料，如难熔的氧化物载体。优选的难熔氧化物可选自氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化锆、氧化锆和氧化铬，以及混合物。更优选的是，载体是至少一种选自氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化硅-氧化铝、氧化硅-氧化锆、氧化铝-硅酸盐、氧化铝-氧化锆、氧化铝-氧化铬和氧化铝-氧化锆的活化的高表面积化合物。难熔氧化物可制成适合的形式，包括粒度为约 0.1 至约 100、优选 1 ~ 10 微米的疏松颗粒形式，或者粒度为约 1 至约 50、优选约 1 至约 10 纳米的溶胶形式。优选的氧化钛溶胶载体含粒度为约 1 至约 10、通常为约 2 至 5 纳米的氧化钛。

氧化锰和氧化锆的共沉淀物也是适用的和优选的载体。该组合物可按 US 5283 041 中公开的制备，在这里作为参考并入本发明。简单地说，这种共沉淀的载体材料按重量计锰和锆的重量比为 5：95 至 95：5、优选 10：90 至 75：25 更优选 10：90 至 50：50、最优选 15：85 至 50：50。适用的和优选的实施方案的 Mn:Zr

重量比为 20 : 80。US 5283041 公开了一种制备氧化锰组分和氧化锆组分的共沉淀物的优选方法。正如 US5283041 中公开的, 氧化锆和氧化锰材料可通过以下步骤来制备。将适合的氧化锆前体的水溶液如硝酸氧化锆、乙酸锆、氯氧化锆或硫酸氧化锆和适合的氧化锰前体如硝酸锰、乙酸锰、二氯化锰或二溴化锰混合; 加入足够数量的碱如氢氧化铵, 使 pH 值达到 8 ~ 9; 过滤生成的沉淀; 用水洗涤; 然后在 450 ~ 500 °C 下干燥。

处理臭氧的催化剂的适用载体选自这样一种难熔氧化物载体, 优选氧化铝和氧化硅-氧化铝, 更优选的载体是含有约 1 至约 10 % (重量) 氧化硅和 90 ~ 99 % (重量) 氧化铝的氧化硅-氧化铝。

对于处理一氧化碳的含铂族金属的催化剂来说, 适用的难熔氧化物载体选自氧化铝、氧化钛、氧化硅-氧化锆和氧化锰-氧化锆。对于处理一氧化碳的催化剂组合物来说, 优选的载体是如 US5145825 中公开的氧化锆-氧化硅载体、US 5283041 中公开的氧化锰-氧化硅载体以及高表面积氧化铝。对于处理一氧化碳的催化剂来说, 最优选的载体是氧化钛。有氧化钛载体的还原催化剂比相应的未还原催化剂有更高的一氧化碳转化率。

对于处理烃类如低分子量烃类、特别是低分子量烯烃 (有 2 至约 20 个碳原子、通常 2 至约 8 个碳原子) 以及部分含氧的烃类的催化剂来说, 载体优选选自包括氧化铝和氧化钛在内的难熔的金属氧化物。与处理一氧化碳的催化剂一样, 还原的催化剂有更高的烃类转化率。特别优选的是氧化钛载体, 已发现它能得到有高的臭氧转化率以及显著的一氧化碳转化率和低分子量烯烃转化率的催化剂组合物。高表面积大孔的难熔氧化物也是适用的, 优选这样的氧化铝和氧化钛, 其表面积大于 150 米²/克、优选约 150 至 350、优选 200 ~ 300、更优选 225 ~ 275 米²/克; 孔隙率大于 0.5 毫升/克、通常 0.5 ~ 4.0、优选约 1 至 2 毫升/克 (基于压汞法孔隙率); 以及粒度为 0.1 ~ 10 微米。适用的材料是 Versal GL 氧化铝, 其表面积为约 260 米²/克、孔隙率为 1.4~1.5 毫升/克, 由 LaRoche 工业

公司提供。

对于用于一氧化碳和/或烃类来说，用于铂的优选的难熔载体是二氧化钛。氧化钛可以疏松粉末形式或以二氧化钛溶胶的形式使用。该催化剂组合物可通过将液体介质中的铂族金属、优选以溶液的形式如硝酸铂溶液加到氧化钛溶胶中来制备，该溶胶是最优选的。然后可将制得的浆液涂覆到适合的基材上，如大气处理表面如散热器、金属整体基材或陶瓷基材。优选的铂族金属是铂化合物。由上述步骤制得的铂氧化钛溶胶催化剂在环境操作温度下，对一氧化碳和/或烃类氧化有高的活性。可与氧化钛溶胶结合的除铂族组分以外的金属组分包括金、钯、铑和银组分。对于处理烃类特别是烯烃来说，还发现在对处理一氧化碳是优选的钛催化剂上的还原铂族组分、优选铂组分是适用的和优选的。

优选的氧化钛溶胶载体含有粒度为约 1 至约 10、通常约 2 至 5 纳米的氧化钛。

优选的疏松氧化钛的表面积为约 25 至 120、优选 50 ~ 100 米²/克；粒度为约 0.1 至 10 微米。一种具体的和优选的疏松氧化钛载体的表面积为 45 ~ 50 米²/克、粒度为 1 微米，由 DeGussa 公司作为 P - 25 销售。

优选的氧化硅 - 氧化锆载体含 1 ~ 10 % 氧化硅和 90 ~ 99 % 氧化锆。优选的载体颗粒有高的表面积，如 100 ~ 500 米²/克、优选 150 ~ 450 米²/克、更优选 200 ~ 400 米²/克，以提高催化金属组分在载体上的分散度。优选的难熔金属氧化物载体还有高的孔隙率（有高达约 145 纳米半径的孔），如约 0.75 至 1.5 毫升/克、优选约 0.9 至 1.2 毫升/克，至少约 50 % 的孔隙率的孔半径为 5 ~ 100 纳米的孔提供。

适用的臭氧处理催化剂含有至少一种贵金属组分，优选分散在适合载体如难熔的氧化物载体上的钯组分。按贵金属（金属和不是氧化物）和载体的重量计，组合物在载体上含有 0.1 ~ 20.0、优选 0.5 ~ 15 %（重量）贵金属。钯优选的用量为 2 ~ 15、更优选 5 ~ 15、更优选 8 ~ 12 %（重量）。铂优选的用量为 0.1 ~ 10、更优

选 0.1 ~ 5.0、更优选 2 ~ 5 % (重量)。钯最优选用于催化臭氧生成氧的反应。载体材料可选自上述的载体材料。在优选的实施方案中,象贵金属、优选钯组分那样,还可有上述的疏松的锰组分,或分散在相同的或不同的难熔氧化物载体上的锰组分。在污染物处理组合物中,按钯和锰金属的重量计,可有至多 80、优选至多 50、更优选 1 ~ 40、更优选 5 ~ 35 % (重量) 锰组分。另一方面,优选有约 2 至 30、更优选 2 ~ 10 % (重量) 锰组分。每立方呎催化剂体积的催化剂载量为 20 ~ 250 克、优选约 50 至 250 克钯。催化剂体积是成品催化剂组合物的总体积,所以包括由气流通道提供的空间在内的空调冷凝器或散热器的总体积。通常,钯的载量越高,臭氧的转化率越高,即在被处理的空气流中臭氧分解的百分数越大。

在约 40 至 50 °C 下,用钯/锰载在氧化铝上的催化剂组合物达到的臭氧生成氧的转化率有约 50 % (摩尔),条件是臭氧浓度为 0.1 ~ 0.4ppm,面速率为约 10 英里/小时。使用铂/氧化铝催化剂得到较低的转化率。

特别有意义的是含上述的氧化锰和氧化锆的共沉淀产物的载体的使用,它用来负载贵金属,优选铂和钯、最优选铂。铂是特别有意义的,因为已发现,当铂用在这种共沉淀载体上时,它是特别有效的。按金属铂和共沉淀载体计,铂的数量可为 0.1 ~ 6、优选 0.5 ~ 4、更优选 1 ~ 4、最优选 2 ~ 4 % (重量)。已发现,在这种载体上铂用于处理臭氧是特别有效的。另外,正如下面讨论的,这种催化剂也适用于处理一氧化碳。优选的是,贵金属是铂,而催化剂是经还原的催化剂。

其他适用于臭氧催化转化成氧的催化剂在 US 4343776 和 4405507 中公开,在这里两者作为参考并入本发明。一种适用的和最优选的组合物在 1994 年 2 月 25 日提交的共同授与的美国专利 08/202397,现为 US5422331 “飞机用轻型低压降臭氧分解催化剂”中公开,在这里作为参考并入本发明。可使臭氧转化成氧的其他组合物含有炭以及载在炭上钯或铂、二氧化锰、Carulite®和/或碱硬

锰矿。还发现载在难熔氧化物如上述氧化物上的锰也是适用的。

其他污染物可能需要高于环境温度的温度来进行转化(如一氧化碳、烃类、氮氧化物等)。热量可由加热器或通过与其基材的受热部件的偶然接触来提供。

一氧化碳处理催化剂优选含有至少一种贵金属组分,优选铂和钯组分,铂组分是最优选的。组合物在适合的载体如难熔氧化物载体上含有 0.01~20 % (重量)、优选 0.5 ~ 15 % (重量) 贵金属组分,贵金属的数量是基于贵金属(金属和不是金属组分)和载体的重量。铂是最优选的,优选的用量为 0.01~10、更优选 0.1~5、最优选 1.0~5.0 % (重量)。钯的用量为 2 ~ 15、优选 5 ~ 15、更优选 8 ~ 12 % (重量)。优选的载体是氧化钛,如上所述氧化钛溶胶是最优选的。当载在整体结构物如散热器中,或载到其他大气接触表面上时,催化剂载量优选为约 1 至 150、更优选 10 ~ 100 克铂/呎³ 催化剂体积和/或 20 ~ 250、优选 50 ~ 250 克钯/呎³ 催化剂体积。优选的催化剂是经还原的催化剂。在一氧化碳的浓度为 15 ~ 25ppm,空速为 300000 ~ 500000 小时⁻¹ 的情况下,在 25 ~ 90 °C 下,使用由有 1 ~ 6 % (重量) 铂(按金属计)/氧化钛组合物的汽车散热器得到的涂芯样品得到 5 ~ 80 % (摩尔) 一氧化碳转化成二氧化碳。同样,在一氧化碳的浓度为约 15ppm、空速为约 300000 小时⁻¹ 的情况下,在至多约 95 °C 下,用 1.5 ~ 4.0 % (重量) 铂/氧化铝载体组合物得到 5 ~ 65 % (摩尔) 一氧化碳转化成二氧化碳。使用钯/氧化铈载体得到较低的转化率。

一种处理一氧化碳的替代的和优选的催化剂组合物含有载在上述氧化锰和氧化锆的共沉淀物上的贵金属组分。共沉淀物按上述制得。氧化锰与氧化锆的优选比例为 5: 95 至 95: 5、10: 90 至 75: 25、10: 90 至 50: 50 和 15: 85 至 25: 75,优选的共沉淀物的氧化锰与氧化锆比为 20: 80。按铂金属计,载在共沉淀物上的铂的百分数为 0.1 ~ 6、优选 0.5 ~ 4、更优选 1 ~ 4、最优选 2 ~ 4 % (重量)。催化剂优选是经还原的催化剂。催化剂可以粉末的形式还原或涂覆到负载基材后再还原。其他可将一氧化

碳转化成二氧化碳的适用组合物包括载在炭上或含二氧化锰的载体上的铂组分。

处理烃类的催化剂含有至少一种贵金属组分，优选选自铂和钯，铂是最优选的，烃类通常为上面涉及到的不饱和烃，特别是有 2 至约 20 个碳原子优选 2 ~ 8 个碳原子的不饱和单烯烃，以及部分含氧的烃类。适用的催化剂组合物包括那些用于处理一氧化碳的组合物。处理烃类的组合物含有载在适合的载体如难熔氧化物载体上的 0.01 ~ 20、优选 0.5 ~ 15 % (重量) 贵金属组分，贵金属的数量是基于贵金属、(不是金属组分) 和载体的重量。铂是最优选的，优选的用量为 0.01~10、更优选 0.1 ~ 5、最优选 1.0~5 % (重量)。当载到整体结构物如发动机车辆的散热器或其他大气接触表面上时，催化剂的载量优选为约 1 至 150、更优选 10 ~ 100 克铂/呎³ 催化剂体积。优选的难熔氧化物载体是难熔金属氧化物，它们优选选自氧化锆、氧化硅、氧化锆、氧化铝、氧化钛及其混合物，氧化铝和氧化钛是最优选的。优选的氧化钛的特征如上述，氧化钛溶胶是最优选的。优选的催化剂是经还原的催化剂。涂覆的汽车散热器的试验得出，在丙烯浓度为约 10ppm、空速为约 320000 小时⁻¹ 的场合下，使用 1.5~4 % (重量) 铂/氧化铝或氧化钛，低分子量单烯烃如丙烯生成水和二氧化碳的转化率为 15 ~ 25 %。这些催化剂是未还原的。催化剂的还原可提高转化率。

适用于一氧化碳和烃类两者氧化的催化剂通常包括上述那些适用于处理一氧化碳或烃类的催化剂。已发现对处理一氧化碳和烃类如不饱和烯两者有良好活性的最优选的催化剂含有载在优选的氧化钛载体上的铂组分。组合物优选含粘合剂，并可涂覆到适合的载体结构物上，其数量为 0.8~1.0 克/呎³。在氧化钛载体上的铂金属的浓度为 2 ~ 6、优选 3 ~ 5 % (重量)。适用的和优选的基材的泡孔密度等于约 300 至 400 个泡孔/呎² (CPSi)。催化剂优选以粉末形式或在涂覆的制品上用适合的还原剂还原。催化剂优选在含有约 7 % 氢、其余为氮的气流中，在 200 ~ 500 °C 下还原 1 ~ 12 小时。最优选的还原条件或制备温度为 400 °C、2 ~ 6 小时。已发

现，该催化剂在直到 100 ℃ 的升温下，在空气和潮湿空气中长期暴露后仍保持高的活性。

可处理臭氧和一氧化碳两者的适用催化剂含有至少一种贵金属组分，最优选的贵金属选自钯、铂及其混合物，它载在适合的载体上，如难熔的氧化物载体上。适用的难熔氧化物是氧化铈、氧化锆、氧化铝、氧化钛、氧化硅及其混合物，包括上述的氧化锆和氧化硅的混合物。适用的和优选的载体还有上述的氧化锰和氧化锆的共沉淀物。按贵金属和载体的重量计，组合物在载体上含有 0.1 ~ 20.0、优选 0.5 ~ 15、更优选 1 ~ 10 %（重量）贵金属组分。钯的用量优选为 2 ~ 15、更优选 3 ~ 8 %（重量）。铂的用量优选为 0.1~6、更优选 2 ~ 5 %（重量）。优选的组合物是这样一种组合物，其中难熔的组分为氧化铈，而贵金属组分为钯。该组合物有相当高的臭氧和一氧化碳转化率。更具体地说，在接触 95 ℃ 表面的空气流中含有 16ppm 一氧化碳，气体的面速度为 5 英里/小时下，对涂覆到散热器上的该组合物的试验得到，一氧化碳转化率为 21 %。在气流含 0.25ppm 臭氧、处理表面温度为 25 ℃、空气气流面速度为 10 英里/小时的情况下，相同的催化剂得到 55 % 臭氧转化率。同样，优选的组合物含有贵金属和上述氧化锰和氧化锆的共沉淀物，贵金属优选铂族金属、更优选选自铂和钯组分，更优选铂组分。这种以催化剂粉末或涂覆在适合基材上的形式的含上述贵金属的催化剂为还原形式催化剂。优选的还原条件包括上述的那些条件，最优选的条件是在 250 ~ 350 ℃ 下，在含有 7 % 氢和 93 % 氮的还原气体中还原 2 ~ 4 小时。已发现该催化剂特别适用于同时处理一氧化碳和臭氧。其他适用于臭氧转化成氧和一氧化碳转化成二氧化碳的组合物含有载在炭、二氧化锰或难熔氧化物载体上的铂组分，以及任选含有另外的锰组分。

可同时处理臭氧、一氧化碳和烃类以及部分含氧的烃类的适用的和优选的催化剂含有贵金属组分、优选铂组分，载在适合的载体上，如难熔的氧化物载体上。适用的难熔氧化物载体包括氧化铈、氧化锆、氧化铝、氧化钛、氧化硅及其混合物，包括上述的氧化锆

和氧化硅的混合物。上述氧化锰和氧化锆的共沉淀物载体也是适用的。按贵金属和载体的重量计，组合物在难熔的载体上含有 0.1 ~ 20、优选 0.5 ~ 15、更优选 1 ~ 10 %（重量）贵金属组分。在试图将烃类组分转化成二氧化碳和水的场合下，铂是最优选的催化剂，其优选用量为 0.1 ~ 5、更优选 2 ~ 5 %（重量）。在具体的实施方案中，可有这样一种催化剂的组合物，它包括上述的催化剂以及一种特别优选用于处理臭氧的催化剂，如含锰组分的催化剂。锰组分可任选与铂组分结合。锰和铂可在相同的或不同的载体上。按贵金属和锰的重量计，在污染物处理组合物中可有至多 80、优选至多 50、更优选 1 ~ 40、更优选 10 ~ 35 %（重量）锰组分。催化剂载量与上述有关臭氧转化催化剂的相同。优选的组合物是这样一种组合物，其中难熔组合物为氧化铝或氧化钛载体，而贵金属组分为铂组分。当与 95 °C 表面接触，气面流的速度为约 10 英里/小时（空速为 320000 时⁻¹），空气露点为 35°F 时，涂覆在散热器上的组合物的试验得到，一氧化碳的转化率为 68 ~ 72 %，臭氧的转化率为 8 ~ 15 % 以及丙烯的转化率为 17 - 18 %。通常，随着接触表面温度下降以及大气空气流过污染物接触表面的空速或面速度增加，百分转化率下降。

催化剂的活性，特别是处理一氧化碳和烃类的活性可通过在如氢、一氧化碳、甲烷或烃类 + 氮气的混合气体中还原催化剂来进一步提高。另一方面，还原剂可为液体形式，如肼、甲酸和甲酸盐，如甲酸钠溶液。催化剂可作为粉末或涂覆到基材后还原。还原可在气体中在 150 ~ 500 °C、优选 200 ~ 400 °C 下进行 1 ~ 12 小时、优选 2 - 8 小时。在一优选过程中，涂覆的制品或粉末可在含 7 % 氢的氮气中，在 275 ~ 350 °C 下还原 2 ~ 4 小时。

适用于本发明方法和设备的替代组合物含有选自贵金属组分（包括铂族金属组分、金组分和银组分）的催化活性材料和选自钨组分和铼组分的金属组分。按金属的重量计，催化活性材料与钨组分和/或铼组分的相对数量为 1：25 至 15：1。

含有钨组分和/或铼组分的组合物优选含氧化物形式的钨和/

或铼。氧化物可通过首先用钨盐或铼盐制成组合物，随后焙烧组合物得到氧化钨和/或氧化铼的方法来制备。组合物还可含有其他组分，如载体，包括难熔氧化物载体、锰组分、炭以及氧化锰和氧化锆的共沉淀物。适用的难熔金属氧化物包括氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化铬及其混合物。组合物还可含有粘合剂材料，如包括氧化铝溶胶或氧化钛溶胶在内的金属溶胶，或者可得到聚合乳胶粘合剂形式的聚合物粘合剂。

在优选的组合物中，有 0.5 ~ 15、优选 1 ~ 10、最优选 3 ~ 5 %（重量）催化活性材料。优选的催化活性材料是铂族金属，铂和钯是更优选的，铂是最优选的。按金属计，钨和/或铼组分的数量为 1 ~ 25、优选 2 ~ 15、最优选 3 ~ 10 %（重量）。粘合剂的数量可在 0 ~ 20、优选 0.5 ~ 20、更优选 2 ~ 10、最优选 2 ~ 5 %（重量）变化。视载体材料而定，粘合剂可不一定在该组合物中。优选的组合物含有 60 ~ 98.5 %（重量）难熔氧化物载体、0.5 ~ 15 %（重量）催化活性材料、1 ~ 25 %（重量）钨和/或铼组分和 0 ~ 10 %（重量）粘合剂。

含有钨组分和铼组分的组合物可在上面提到的条件下焙烧。另一方面，组合物可被还原。但是，正如以下实施例表明的，组合物不需还原，而钨和/或铼组分的存在可使一氧化碳和烃类转化与含有经还原的铂族金属的组合物相当。

本发明的污染物处理组合物优选含有粘合剂，它使组合物粘合，并对大气接触表面产生粘附性。已发现，优选的粘合剂是聚合物粘合剂，其用量按组合物的重量计为 0.5 ~ 20、更优选 2 ~ 10、最优选 2 ~ 5 %（重量）。优选的是，粘合剂是可热固的或热塑的聚合物粘合剂。聚合物粘合剂可有聚合物专业已知的适合稳定剂和防老化剂、聚合物可为塑性聚合物或弹性聚合物。最优选的是作为乳胶引入到催化剂组合物浆液优选水浆液中的热固性弹性聚合物。当组合物涂覆并加热时，粘合剂材料可交联，提供适合的支撑，它使涂层的整体性增加，对大气接触表面的粘附性增加，并在发动机车辆中产生的振动下保持结构稳定性。优选的聚合物粘合剂的应

用使污染物处理组合物能粘附到大气接触表面上，而不需要打底层。粘合剂可含耐水添加剂，以提高耐水性和粘附性。这样的添加剂包括氟碳乳化液和石油蜡乳化液。

适用的聚合组合物包括聚乙烯、聚丙烯、聚烯烃共聚物、聚异戊二烯、聚丁二烯、聚丁二烯共聚物、氯化橡胶、丁腈橡胶、聚氯丁二烯、乙烯-丙烯-二烯烃弹性体、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚(乙烯基酯)、聚(乙烯基卤)、聚酰胺、纤维素聚合物、聚亚酰胺、丙烯酸类树脂、乙烯基丙烯酸类树脂和苯乙烯丙烯酸类树脂、聚乙烯醇、热塑性聚酯、热固性聚酯、聚苯醚、聚苯硫醚、氟化的聚合物如聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚氟乙烯和氟/氟共聚物如乙烯-氟三氟乙烯共聚物、聚酰胺、酚醛树脂和环氧树脂、聚氨酯以及硅酮聚合物。最优选的聚合物材料是在附后的实施例中公开的丙烯酸聚合物乳胶。

特别优选的聚合物和共聚物是乙烯基丙烯酸类聚合物和乙烯乙酸乙烯酯共聚物。优选的乙烯基丙烯酸类聚合物是 National Starch and Chemical Company 以 Xlink 2833 销售的交联聚合物。它称为乙烯基丙烯酸类聚合物，其 T_g 为 -15°C 、固含量 45 %、pH 值 4.5 和粘度 300 厘泊。特别是，表示为乙酸乙烯酯 CAS No. 108-05-4，其浓度范围为小于 0.5 %。表明为乙酸乙烯酯共聚物。由 National Starch and Chemical Company 销售的其他优选的乙酸乙烯酯共聚物包括 Dur-O-Set E-623 和 Dur-O-Set E-646。Dur-O-Set E-623 为乙烯-乙酸乙烯酯共聚物，其 T_g 为 0°C 、固含量 52 %、pH 值 5.5 和粘度 200 厘泊。Dur-O-Set E-646 是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物，其 T_g 为 -12°C 、固含量 52 %、pH 值 5.5 和粘度 300 厘泊。

替代的和适用的粘合材料是使用锆化合物。乙酸氧锆是优选使用的锆化合物。据认为氧化锆作为高温稳定剂，促进催化活性并提高催化剂的粘附性。当焙烧时，锆化合物如乙酸氧锆转化成 ZrO_2 ；据认为它是粘合材料。各种适用的锆化合物包括乙酸盐、氢氧化物、硝酸盐等，用于在催化剂中生成 ZrO_2 。在用乙酸氧锆作为本

发明催化剂的粘合剂的情况下，只有在散热器涂层被焙烧后才生成 ZrO_2 。因为在仅仅 120°C 的“焙烧”温度下达到良好的粘附性，所以认为乙酸氧锆未分解成氧化锆，而是与污染物处理材料如 Carulite[®] 颗粒和由用乙酸球磨生成的乙酸盐形成交联网络。因此，在本发明中，任何含锆的化合物的使用都不仅限于氧化锆。另外，锆化合物可与其他粘合剂如上述的聚合物粘合剂一起使用。

一种替代的污染物处理催化剂组合物可含活性炭组合物。炭组合物含活性炭、粘合剂如聚合物粘合剂和任选的常规添加剂如消泡剂等。适用的活性炭组合物含 75 ~ 85 % (重量) 活性炭，如“椰子壳”炭或木材炭，以及粘合剂如丙烯酸酯粘合剂和去泡剂。适用的浆液含有 10 ~ 50 % (重量) 固体。活性炭可催化臭氧还原成氧，以及吸附其他的污染物。

本发明的污染物处理催化剂组合物可用任何适合的方法来制备。一种优选的方法在 US 4134860 中公开，在这里作为参考并入本发明。根据这一方法，难熔氧化物载体如活化氧化铝、氧化钛或活化氧化硅 - 氧化铝经研磨，用催化活性的金属盐溶液优选贵金属盐溶液浸渍，然后在适合的温度下焙烧约 0.5 至约 12 小时，通常约 300 至约 600°C 、优选约 350 至约 550°C 、更优选约 400 至约 500°C 。钨盐优选为硝酸钨或钨胺，如乙酸钨四胺或氢氧化钨四胺。铂盐优选包括在胺中增溶的氢氧化铂。在具体的和优选的实施方案中，经焙烧的催化剂按上述还原。

在臭氧处理组合物中，锰盐如硝酸锰然后可在去离子水存在下与经干燥和焙烧的氧化铝负载的钨混合。加入的水量应为这样的数量，直到达到开始润湿点。涉及到在上述引用和并入的 US 4134 860 中评述的方法。开始润湿点是这样一点，在这一点下加入的液体量是粉末混合物仍是足够干燥，以致基本上吸收所有的液体的最低浓度。用这一方法，可将可溶于水中的锰盐如 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 加到经焙烧的负载的催化贵金属中。然后将混合物干燥并在适合的温度下焙烧，优选 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 下焙烧约 0.5 至约 12 小时。

另一方面，负载的催化剂粉末（即载在氧化铝上的钨）可与液

体优选水混合，制成浆液，将锰盐如 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液加到浆液中。优选的是，锰组分和载在难熔载体如活性氧化铝、更优选活性氧化硅-氧化铝上的钨与适合数量的水混合，得到有 15 ~ 40、优选 20 ~ 35 %（重量）固体的浆液。合并的混合物可涂覆到载体如散热器上；然后在空气中，在适合的条件如 50 ~ 150 °C 下干燥 1 ~ 12 小时。负载涂层的基材然后可在炉中，在适合条件下（通常为 300 ~ 550 °C、优选 350 ~ 500 °C、更优选 350 ~ 450 °C、最优选 400 ~ 500 °C），在含氧的气氛中，加热约 0.5 至约 12 小时，焙烧各组分，有助于涂层固定到基材的大气接触表面上。在组合物还含有贵金属组分的场合下，优选在焙烧后还原。

本发明的方法包括制成含有选自至少一种铂族金属组分、金组分、银组分、锰组分的催化材料和水混合物。催化活性材料可载在适合的载体上，优选难熔氧化物载体。混合物可研磨、焙烧和任选地还原。焙烧步骤可在加入聚合物粘合剂以前进行。在加入聚合物粘合剂以前还原催化活性材料也是优选的。浆液含有羧酸化合物或含羧酸的聚合物，其量使浆液的 pH 值为约 3 至 7、通常 3 ~ 6，以及按催化剂活性材料和乙酸的重量计，优选含 0.5 ~ 15 %（重量）冰醋酸。可加入适量水，以得到有所需粘度的浆液。百分固含量通常为 20 ~ 50、优选 30 ~ 40 %（重量）。优选的媒介物是去离子水（D.I.）。当制成可能已焙烧的催化活性材料与水混合物时，可加入乙酸。另一方面，乙酸可与聚合物粘合剂一起加入。使用二氧化锰作催化剂的处理臭氧的优选组合物可用约 1500 克二氧化锰与 2250 克去离子水和 75 克乙酸混合来制得。混合物在 1 加仑球磨机中混合，并球磨约 8 小时，一直到约 90 % 的颗粒小于 8 微米为止。从球磨中取出，加入 150 克聚合物粘合剂。然后在辊磨机中将混合物共混 30 分钟。生成的混合物准备好根据下述方法涂覆到适合的基材上，如汽车散热器上。

污染物处理组合物可用任何适合的方法涂覆到大气接触表面上，例如喷涂、粉末涂装、刷涂或将表面浸涂在催化剂浆液中。

大气接触表面优选经清洗，除去可能使污染物处理组合物对表

面的粘附性变差的表面尘埃，特别是油。如果可能，优选加热基材，使基材表面处于足够高的温度下，使表面腐质和油类汽化或烧掉。

在其上有大气接触表面的基材由可耐高温的材料制成(如铝散热器)的情况下，基材表面可用这样的方法处理，以便提高对催化剂组合物，优选臭氧、一氧化碳和/或烃类催化剂组合物的粘附性。一种方法是在空气中将铝基材如散热器加热到足够高的温度，加热足够长的时间，使得在表面上形成氧化铝的薄层。这样有助于通过除去可能对粘附性起有害作用的油类来清洁表面。另外，如果表面是铝，已发现足够厚的氧化铝层可通过以下方法制成：在空气中，在 350 ~ 500、优选 400 ~ 500、更优选 425 ~ 475 °C 下加热 0.5 ~ 24、优选 8 ~ 24、更优选 12 ~ 20 小时。在某些情况下，在铝散热器在 450 °C 下，在空气中加热 16 小时的情况下，在不使用打底层的情况下，就可达到足够高的粘附性。当在作为原设备或作为更换设备组装以前将涂层涂覆到新表面如散热器或空调冷凝器表面上时，这种方法是特别适用的。

通过对基材涂覆打底层或预涂层可提高粘附性。适用的打底层或预涂层包括上述类型的难熔氧化物载体，氧化铝是优选的。为提高大气接触表面和臭氧催化剂组合物顶涂层之间的粘附性的优选打底层在共同授与的 US 5422331 中公开，在这里作为参考并入本发明。打底层为含细颗粒难熔金属氧化物和选自氧化硅、氧化铝、氧化锆和氧化钛溶胶的一种溶胶的混合物。根据本发明的方法，当基材如散热器、散热器风扇或空调冷凝器在车辆上时，现有车辆的表面可适当涂覆。催化剂组合物可直接涂覆到表面上。在希望增加粘附性的情况下，如上所述可用打底层。

在散热器与车辆分离是实用的情况下，载体材料如活性氧化铝、氧化硅-氧化铝、疏松氧化钛、钛溶胶、氧化硅氧化锆、氧化锰氧化锆和所述的其他载体可制成浆液并涂在基材上，优选硅溶胶来提高粘附性。经预涂层的基材随后可用可溶性贵金属盐如铂和/或钯盐涂覆，任选用硝酸锰涂覆。经涂覆的基材然后在炉中，在空气中加热足够长的时间(在 350 ~ 550 °C 下加热 0.5 ~ 12 小时)，

使钨和锰组分焙烧，形成其氧化物。

本发明可包括载在大气接触表面上的吸附剂组合物。吸附剂组合物可用来吸附气体污染物如烃类和二氧化硫，以及颗粒物如颗粒烃类、烟灰、花粉、细菌和微生物。适用的负载的组合物可包括吸附剂如吸附烃类的沸石。适用的沸石组合物在 1994 年 12 月 8 日公布的 WO 94/27709，标题为氮氧化物分解催化剂中公开，在这里作为参考并入本发明。特别优选的沸石是 β 沸石和脱铝的 Y 型沸石。

炭优选活性炭可制成炭吸附剂组合物，它们含有活性炭和粘合剂，如本专业中已知的聚合物。可将炭吸附剂组合物涂覆到大气接触表面上。活性炭可吸附烃类、挥发性有机组分、细菌、花粉等。另一吸附剂组合物可含有吸附 SO_3 的组分。特别适用的 SO_3 吸附剂是氧化钙。氧化钙被转化成硫酸钙。氧化钙吸附剂组合物还可含有钒或铂催化剂，它们可用来将二氧化硫转化成三氧化硫，然后被吸附在氧化钙中，生成硫酸钙。

参考图 8 ~ 18，在那里表示本发明特别适合由静止基材从大气中除去污染物的实施方案。所谓静止基材指本身不动的基材或者连接到不动的设备上的基材（如发动机熄火的静止机动车辆）。这样的基材可通过在其上涂有催化剂组合物或吸附剂组合物有效地用于从大气中除去污染物。

具体参考图 8，在那里表示了体系 60，它使环境空气通风与其上涂有污染物处理组合物的基材接触。基材例如可为格栅 12、空调冷凝器 14、散热器 16 或散热器风扇 18。

散热器风扇 18 用由电源 62 如汽车电池、太阳能电池板等得到的电能驱动。根据本发明的一个方面，可设定定时器 64 在预定的时期内，例如当臭氧污染达到它的峰值期（如中午至下午 6 点）时启动风扇 18。当定时器达到中午时，定时设备 64 与电源 62 之间连通，足够的电力供给风扇 18，将环境空气送入车辆，使它与车辆的污染物处理组合物涂覆的部件接触。

可通过与被加热的和正在冷却过程中的基材部件（如机动车辆

的发动机)的偶然接触,或者通过通常用编号 65 表示的单独加热设备来使环境空气的温度升高。加热设备可独立启动或与定时设备 64 相连。如果与定时设备相连,那么加热设备 65 只有在体系 60 启动时才启动。

加热设备 65 的目的是使环境空气的温度升高,以便更容易除去在升温下更好地与催化剂组合物反应的污染物,如一氧化碳。

本发明也适用于只有当污染物达到某一预定的浓度水平时才按时启动抽气设备。参考图 9,装有一能检测出大气中设定的一种或多种污染物(如臭氧)的传感器 66。传感器 66 测定由风扇 18 抽出的环境空气中的污染物数量,并将信号送到控制器 68。在那里对环境空气中污染物的实际浓度与预定的浓度(如 120ppm 臭氧)进行比较。如果实际的浓度超过预定的浓度,就将一信号送到电源 62 以启动风扇 18,并开始减少污染的操作。

在本发明范围内的一替代实施方案是用大气的温度作为什么时候启动体系的变量。具体参考图 10,表示出一传感器 70,它用于测定环境空气的温度,并将相应于实际温度的信号送到温度控制器 72。该温度传感器 70 可为现时使用的任何适用的传感器,包括常用于机动车辆的那些传感器。

温度控制器 72 将相应于实际温度的信号与预定温度(如 30℃)进行比较。如果实际温度超过预定温度,那么一个“接通”的信号被送到电源 62 并使风扇启动。温度传感器的使用是本发明的一优选实施方案,因为 a)这样的传感器相当便宜和可靠, b)大气温度和大气中污染物的浓度之间有密切的相互关系,以及 c)许多机动车辆已有温度传感器作为标准设备。

正上所述,许多不同的电源可用来启动抽气设备,包括标准的机动车辆电池、太阳能电池板等。当电源如电池使用时,优选确定是否有充足的电力来启动该体系,否则电池可能失去电能,以致使机动车辆不能开动。所以,希望在体系使用一种电力检测设备,当电池的电力水平下降时,它可切断该体系。

参考图 11,表示出本发明的一实施方案,它使用了一个与电

池 62 操作相连的电力传感器 74。电力传感器 74 测定电池 62 中的电力水平（如可用的电压），并将一信号送到控制器 76。将相应于可得到的电力的实际数量与预定的电力水平相比较。如果实际可得到的电力小于预定的电力水平，那么一个“断开”的信号送到电源 62，从而使体系停止操作。

正如图 11 所示，上述体系可与分别在图 9 和 10 中描述的定时设备或污染物传感器或温度传感器偶联。这样的体系的操作可参考图 12 来说明。如果传感器 74 测定电力不足，体系将停止操作。即使由电源得到的电力水平足以启动体系，定时设备 64 也只有在预选的时期（如中午至下午 6 点）才能启动。另一方面，如果使用污染传感器，即使有足够的电力可提供，风扇 18 也只有在环境空气的污染物浓度超过预定的浓度时才启动。另外，如果使用温度传感器，只有当环境空气的温度超过预定的温度水平时才能启动。

本发明可使用传感器或定时器的组合，以便更准确地确定什么时间启动体系。作为例子，参考图 13。装有定时设备 64 和温度传感器 70。参考图 14 来描述这一体系的操作。在操作中定时设备 64 可按预选的时期（如中午至下午 6 点）来设定。一旦由电力传感器 76 测定可提供足够的电力时，只有当实际的温度超过预定的温度时，该体系在这一预选的时期内才启动。如果是这样的话，一个适宜的信号从温度控制器 72 送到电源 62。对于熟悉本专业的普通技术人员来说，反映类似排列的其他实施方案是显然的，例如污染物传感器和定时设备组合等。

本发明还包括遥控启动体系的设备。参考图 15，表示了一能产生如无线电信号等的遥控定位信号发生器 78。该发生器例如是通常用于无键门锁的手提遥控器或一固定位置的设备。机动车辆或其他静止基材装有一接收器 80，它接收信号，并将它转变成“接通”信号，以启动电源 62，将电力送到风扇 18。

这一体系象以前描述的其他体系一样优选装有电力传感器 74 和控制器 76，以确保电源 62 有足够数量的储备电力供体系操作，同时又不耗尽电源的条件下使车辆易于起动。

如上所述，本发明可用于许多不移动的基材上。参考图 16，那里示出一自由竖立的广告组件 90，它有广告显示板 92、前支架 94 和后支架 96。污染物处理组合物可涂覆到前后支架 94、96 上和/或显示板 92 的边框 98 上。本发明的这一主案靠自然风流使环境空气与污染物处理组合物接触。

参考图 17，那里示出一常用的住宅窗式安装的空调单元 100，它有外壳 102，内有通常用编号 104 表示的空调组件，它包括风扇 106、冷凝器 108 和电动机（未示出）。空调组件 104 和外壳 102 的任一表面或所有表面都用本发明的污染物处理组合物涂覆。

本发明也可用于从地下隧道如机动车辆行驶的运输隧道中除去污染物，特别是臭氧。参考图 18，那里示出一运输隧道 120，它有供机动车辆通过的进口 122 和出口 124。根据本发明，隧道可供有一风道 126，有前部开孔 128，它供至少一个风扇 130 抽风或强制空气进入风道 126。在风道 126 内的风扇 130 或其他适合的表面或风道本身都可涂覆本发明的污染物处理组合物。在操作中，风扇抽气或强制环境空气进入风道。当空气与风道内的涂覆表面接触时，臭氧被转化成氧，然后通后面的开口或在风扇下游的放气孔 134 放空。

本发明用以下的实施例作进一步说明，但不打算用这些实施例来限制本发明的范围。另外，适用的组合物在共同授与的和未决公开的美国专利申请书中举例说明，申请书题目为“有大气污染物处理表面的车辆”，同时提交并有代理备审件号 3777C。

实施例 1

将 1993 Nissan Altima 散热器芯（Nissan 部件号 21460 - 1E400）在空气中 450℃ 下加热处理 16 小时，以便使表面氧化；然后用以下步骤，用高表面的氧化硅 - 氧化铝底涂层（干量为 0.23 克/吋³）涂覆一部分表面：将含氧化硅 - 氧化铝的水浆液倒入散热器孔道；用空气枪吹出过量的浆液；在室温下用风扇干燥；然后在 450℃ 焙烧。通过将高表面积焙烧的 SRS - II 氧化铝（Davison）与乙酸（按氧化铝计为 0.5%）和水（总固含量为约 20%）一起球

磨到 90 % 粒度小于 4 微米的方法来制备氧化硅 - 氧化铝浆液。经球磨的材料然后与 Nalco 硅溶胶 (# 91SJ06S - 28 % 固体) 按 25 % /75% 的比例共混。 SRS - II 氧化铝的特征是结构式为 $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, 活化后有 92 - 95 % (重量) Al_2O_3 和 4 ~ 7 % (重量) SiO_2 。焙烧后 BET 表面积最小为 260 米²/克。

通过用含有足够数量的乙酸钯四胺的水溶液浸渍高表面积 SRS - II 氧化铝 (Davison) 到开始润湿点来制备 Pd/Mn/ Al_2O_3 催化剂浆液 (通常 10 % (重量) Pd/ Al_2O_3)。干燥生成的粉末, 然后在 450 °C 下焙烧 1 小时。随后在高剪切下将粉末与硝酸锰水溶液 (其量相当于 5.5% (重量) $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末) 和足够量的稀释水混合, 制得 32 - 34 % 固体的浆液。用该浆液涂覆散热器、在空气中用风扇干燥, 然后在 450 °C、空气中焙烧 16 小时。这种臭氧分解催化剂在高表面积 SRS - II 氧化铝上含有钯 (干载量 263 克/呎³ 散热器体积) 和二氧化锰 (干载量 142 克/呎³)。部分涂覆的散热器与图 7 所示的冷却剂联管箱组装在一起。

用以下步骤测定涂覆催化剂的臭氧分解性能: 将含有一定浓度臭氧的空气物流以通常驱动速度的面速度吹过散热器孔道; 然后测定散热器背面排出气的臭氧浓度。所用的空气处于约 20 °C, 其露点为约 35°F。臭氧浓度为 0.1 ~ 0.4ppm。在空气线速 (面速度) 等于 12.5 英里/小时下测量的臭氧转化率为 43 %; 在 25 英里/小时下为 33 %; 在 37.5 英里/小时下为 30 %, 而在 49 英里/小时下为 24 %。

实施例 2 (对比例)

未用催化剂涂覆的实施例 1 中所用的一部分相同散热器进行类似的臭氧分解性能的评价 (即对比实验)。观测到臭氧未转化。

实施例 3

将 1993 Nissan Altima 散热器芯 (Nissan 部件号 21460 - 1E400) 在空气中, 在 400 °C 下加热处理 16 小时, 然后一部分按以下步骤用 Condea 高表面积 SBA - 150 氧化铝涂覆 (干载量 0.86 克/吋³) : 将含有氧化铝的水浆液倾倒并通过散热器孔道; 用空气

枪吹去过量的浆液；在室温下用风扇干燥；然后在 400 °C 下焙烧。按实施例 3 描述的制备氧化铝预涂层浆液。然后用七种不同的 CO 转化催化剂按 2 吋 × 2 吋正方形小区涂覆散热器（表 II）。用以下步骤涂覆每一涂层：将含有特定催化剂配方的水浆液倾倒并通过散热器孔道；用空气枪吹去过量的浆液；在室温下用风扇干燥。

按实施例 3 描述的步骤来制备 Carulite[®] 和 2 % Pt/Al₂O₃ 催化剂（分别为小区 4 和 6）。首先在 500 °C 下焙烧 510 克氧化锆/氧化硅料（95 % ZrO₂/5% SiO₂-Magnesium Elektron XZ0678/01）1 小时制得 3 % Pt/ZrO₂/SiO₂ 催化剂（小区 3）。然后通过将 468 克生成的粉末、42 克冰醋酸和 79.2 克由 H₂Pt(OH)₆ 用胺增溶得到的铂盐溶液（18.2% Pt）加到 480 克去离子水中制得催化剂浆液。将生成的混合物在球磨机上研磨 8 小时，使 90 % 的粒度小于 3 微米。

通过在常规的掺混机中将 500 克 TiO₂(Degussa P25)、500 克去离子水、12 克浓氢氧化铵和 82 克由 H₂Pt(OH)₆ 用胺增溶制得的铂盐溶液（18.2% Pt）混合制得 3 % Pt/TiO₂ 催化剂（小区 7）。掺混 5 分钟使 90 % 的粒度小于 5 微米后，加入 32.7 克 Nalco 1056 硅溶胶和足量去离子水，使固含量下降到约 22 %。将生成的混合物在球磨机上掺混，使所有组分混合。

通过将 70 克含有 20 %（重量）锰和 80 %（重量）氧化锆（按金属重量计）的锰/氧化锆料（Magnesium Elektron XZO719/01）、100 克去离子水、3.5 克乙酸和 11.7 克由 H₂Pt(OH)₆ 用胺增溶得到的铂盐溶液（18.2% Pt）在球磨机中混合来制备 3 % Pt/Mn/ZrO₂ 催化剂浆液（小区 5）。将生成的混合物研磨 16 小时，使 90 % 的粒度小于 10 微米。

通过用由胺增溶的 H₂Pt(OH)₆ 和溶于去离子水（总体积 155 毫升）得到的 54.9 克铂盐溶液浸渍 490 克用高表面积氧化铈稳定的氧化铝（Rhone Poulenc）制得 2 % Pt/CeO₂ 催化剂（小区 1）。将粉末在 110 °C 下干燥 6 小时，然后在 400 °C 下焙烧 2 小时。然后通过将球磨中将 491 克粉末加到 593 克去离子水中，然后将混合物

研磨 2 小时，使 90 % 的粒度小于 4 微米来制得催化剂浆液。同样通过用 209.5 克 (180 毫升) 乙酸钯四胺溶液的开始润湿浸渍制备 4.6 % Pd/CeO₂ 催化剂 (小区 2) 。

所有 7 种催化剂涂覆后，将散热器在 400 °C 下焙烧约 16 小时。将散热器芯装到塑料箱中后，用以下步骤测定各种催化剂的一氧化碳转化性能：将含有 CO (约 16ppm) 的空气物流以 5 英里/小时线面速 (空速 315000 小时⁻¹) 吹过散热器孔道；然后测量散热器背面排出气的 CO 浓度。散热器的温度约为 95 °C，空气流的露点约为 35°F。结果汇总于表 II。

按实施例 1 描述的，在 25 °C、0.25ppm 臭氧、线面速 10 英里/小时、流量 135.2 升/分和空速 640000 小时⁻¹ 下，测量臭氧的分解性能。所用空气的露点为 35°F。结果汇总于表 II。图 4 说明小区 3、6 和 7 的 CO 转化率与温度的关系。

还通过在线面速 5 英里/小时、流量 68.2 升/分和空速 320000 小时⁻¹ 下使含丙烯 (约 10ppm) 的空气流吹过散热器孔道，然后测量散热器背面流出气的丙烯浓度的方法来测试催化剂的丙烯转化能力。散热器的温度约为 95 °C，空气流的露点为约 35°F。结果汇总于表 I。

表 I CO/烃类/臭氧转化率汇总

小区#	催化剂	CO 转化率(%) ¹	臭氧转化率(%) ²	丙烯转化率(%) ³
1	2% Pt/CeO ₂ 0.7 克/吋 ³ (24 克/呎 ³ Pt)	2	14	0
2	4.6% Pd/CeO ₂ 0.5 克/吋 ³ (40 克/呎 ³ Pd)	21	55	0
3	3% Pt/ZrO ₂ /SiO ₂ 0.5 克/吋 ³ (26 克/呎 ³ Pt)	67	14	2
4	Carulite 200 0.5 克/吋 ³ 3% SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 粘合剂	5	56	0
5	3 % Pt/Mn/ZrO ₂ 0.7 克/吋 ³ (36 克/呎 ³ Pt)	7	41	0
6	2% Pt/Al ₂ O ₃ 0.5 克/吋 ³ (17 克/呎 ³ Pt)	72	8	17
7	3% Pt/TiO ₂ 0.7 克/吋 ³ (36 克/呎 ³ Pt) 3% SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 粘合剂	68	15	18

¹ 试验条件: 16ppm CO; 95 ℃; 5 英里/小时面速度; 68.2 升/分;

LHSV = 320000 小时⁻¹; 空气露点 = 35°F

² 试验条件: 0.25ppm O₃; 25 ℃; 10 英里/小时面速度; 135.2 升/分; LHSV = 640000 小时⁻¹; 空气露点 = 35°F

³ 试验条件: 10ppm 丙烯; 95 ℃; 5 英里/小时面速度; 68.2 升/分; LHSV = 320000 小时⁻¹; 空气露点 = 35°F

实施例 4

在空气中 450 ℃ 下热处理 60 小时后, Lincoln Town Car 散热器芯(部件 # F1VY - 8005 - A)随后用各种不同的臭氧分解催化剂组合物(即不同的催化剂、催化剂量、粘合剂配方和热处理)

涂覆 6 吋 × 6 吋正方形小区。几个散热器小区用高表面积氧化铝或氧化硅 - 氧化铝预涂覆，并在涂覆催化剂以前在 450 °C 下焙烧。实际的涂层类似实施例 1 用以下步骤来完成：将含有具体催化剂配方的水浆液倒入并通过散热器孔道；用空气枪吹去过量的浆液；然后在室温下用风扇干燥。然后将散热器芯在 120 °C 干燥，或者在 120 °C 干燥，然后在 400 ~ 450 °C 焙烧。然后再将散热器芯装在其塑料箱上，并在散热器表面温度为约 40 ~ 50 °C、面速度 10 英里/小时下测定各种催化剂的臭氧分解性能，如实施例 1 中所述的。

表 I 汇总了涂覆到散热器上的各种催化剂。催化剂浆液制备的详情在下面给出。

将溶解于 520 克水中的由在胺中增溶的 $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ 得到的 114 克铂盐溶液（17.9% Pt）浸渍到 1000 克 Condea SBA-150 高表面积（为约 150 米²/克）氧化铝粉末上来制备 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂（通常为 2 %（重量） $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ）。随后加入 49.5 克乙酸。然后将粉末在 110 °C 下干燥 1 小时，在 550 °C 下焙烧 2 小时。然后在球磨中将 875 克粉末加到 1069 克水和 44.6 克乙酸中，并将混合物研磨到 90 % 的粒度小于 10 微米来制得催化剂浆液（小区 1 和 4）。

炭催化剂浆液是由 Grant 工业公司（Elmwood Park, NJ）购买的一种配方（29 % 固体）。炭由椰子壳制得。含有丙烯酸酯粘合剂和消泡剂（小区 8 和 12）。

Carulite[®] 200 催化剂（ CuO/MnO_2 ）通过首先将 1000 克 Carulite[®] 200（由 Carus 化学公司购买，Chicago, IL）与 1500 克水球磨到 90 % 的粒度小于 6 微米。Carulite[®] 200 含有 60 ~ 75 %（重量） MnO_2 、11 ~ 14 % CuO 和 15 ~ 16 % Al_2O_3 。生成的浆液然后稀释到约 28 % 固体，然后或与 3 %（按固体计）Nalco #1056 硅溶胶或 2 %（按固体计）National Starch #X4260 丙烯酸共聚物混合。（小区 5、9 和 10）。

按实施例 1 描述的来制备 $\text{Pd}/\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂浆液（通常为 10 %（重量） $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ）（小区 2、3 和 6）。

同样通过首先用含乙酸钨四胺的水溶液将高表面积 SRS - II

氧化铝 (Davison) 浸渍到开始润湿点来制备 I.W. (开始润湿) Pd/Mn/Al₂O₃ 催化剂 (通常为 8 % Pd+5.5% MnO₂/Al₂O₃)。将粉末干燥并在 450 ℃ 下焙烧 2 小时后, 粉末再次用含有硝酸锰的水溶液渍浸到开始润湿点。此外, 干燥和在 450 ℃ 下焙烧 2 小时后, 将粉末在球磨中与乙酸 (催化剂粉末的 3 % (重量)) 和足够的水混合, 得到 35 % 固体的浆液。然后将混合物研磨, 一直到 90 % 的粒度小于 8 微米为止。 (小区 7 和 11)。

按实施例 1 描述的制备 SiO₂/Al₂O₃ 预涂层浆液 (小区 3 和 11)。

通过将高表面积 Condea SBA-150 氧化铝与乙酸 (按 Al₂O₃ 计为 5 % (重量)) 和水 (总固含量为约 44 %) 一起球磨到 90 % 的粒度小于 10 微米来制备 Al₂O₃ 预涂层浆液。 (小区 9 和 12)。

结果汇总于表 I。在实施例 1 所述的条件下, 对小区 4 也测量了汽车行驶 5000 英里后一氧化碳的转化率。在散热器温度为 50 ℃ 和线速为 10 英里/小时下未观测到转化。

表 II 催化剂汇总

小区	催化剂	臭氧转化率 (%)
1	Pt/Al ₂ O ₃ 0.67 克/吋 ³ (23 克/呎 ³ Pt) 无薄涂层未焙烧(仅 120 ℃)	12
2	Pt/Mn/Al ₂ O ₃ 0.97 克/吋 ³ (171 克/呎 ³ Pd) 无薄涂层 450 ℃ 焙烧	25
3	Pd/Mn/Al ₂ O ₃ 1.19 克/吋 ³ (209 克/呎 ³ Pd) SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 薄涂层(16 克/吋 ³) 450 ℃ 焙烧	24
4	Pt/Al ₂ O ₃ 0.79 克/吋 ³ (27 克/呎 ³ Pt) 无薄涂层 450 ℃ 焙烧	8

5	Carulite 200 0.49g 克/吋 ³ 3% SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 粘合剂 无薄涂层 400 ℃ 焙烧	50
6	Pd/Mn/Al ₂ O ₃ 0.39 克/吋 ³ (70 克/呎 ³ Pd) 无薄涂层 450 ℃ 焙烧	28
7	I. W. Pd/Mn/Al ₂ O ₃ 0.69 克/吋 ³ (95 克/呎 ³ Pd) 无薄涂层未焙烧 (仅 120 ℃)	50
8	碳 0.80 克/吋 ³ 无薄涂层未焙烧 (仅 120 ℃)	22
9	Carulite 200 0.65 克/吋 ³ 3 % SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 粘合剂 Al ₂ O ₃ 薄涂层 (0.25 克/吋 ³) 450 ℃ 焙烧	38
10	Carulite 200 0.70 克/吋 ³ 2 % 乳胶粘合剂 无薄涂层未焙烧 (仅 120 ℃)	42
11	I. W. Pd/Mn/Al ₂ O ₃ 0.59 克/吋 ³ (82 克/呎 ³ Pd) SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 薄涂层 (0.59 克/吋 ³) 两涂层未焙烧 (仅 120 ℃)	46
12	炭 1.07 克/吋 ³ Al ₂ O ₃ 薄涂层 (0.52 克/吋 ³) 450 ℃ 焙烧 顶涂层未焙烧 (仅 120 ℃)	17

实施例 5

将约 28 克铂胺氢氧化物 (Pt(A) 盐) 稀释在水中得到的 80 克溶液浸渍由 LaRoche 工业公司得到的 100 克 Versal GL 氧化铝。加入 5 克乙酸, 使 Pt 固定到氧化铝表面上。混合半小时后, 通过

加水，将浸 Pt 的催化剂制成药 40 % 固体的浆液。将浆液球磨 2 小时。测量的粒度 90 % 小于 10 微米。将催化剂涂覆到直径 1.5 吋、长 1.0 吋 400cpsi 陶瓷基材上，得到干燥后薄漆膜载量为约 0.65 克/吋³。催化剂然后在 100 °C 下干燥，500 °C 下焙烧 2 小时。按实施例 8 描述的，在 60 ~ 100 °C 下，在干燥空气中测试催化剂的 C₃H₆ 氧化性能。

上述一部分经焙烧的 Pt/Al₂O₃ 样品还在 7 % H₂/N₂ 中，在 400 °C 下还原 1 小时。通过在 H₂/N₂ 气体流速为 500 毫升/分下，将催化剂的温度从 25 °C 升至 400 °C 来进行还原。升温速度为约 5 °C/分。将催化剂冷却至室温，然后按实施例 8 描述的，测试催化剂的 C₃H₆ 氧化性能。

实施例 6

将 6.8 克钨酸铵溶于 30 毫升水中，并将 pH 值调节到 10，将溶液浸渍到 50 克 Versal GL 氧化铝（LaRoche 工业公司）。将该材料在 100 °C 下干燥，并在 550 °C 下焙烧 2 小时。将约 10 %（重量）W/Al₂O₃ 冷却到室温，并用 13.7 克铂胺氢氧化物（18.3% Pt）浸渍。加入 2.5 克乙酸并充分混合。然后通过加水将催化剂制成含 35 % 固体的浆液。然后将浆液涂覆到 400cpsi 1.5 吋 × 1.0 吋直径的陶瓷基材上，干燥后催化剂的薄涂膜载量为 0.79 克/吋³。然后干燥涂覆的催化剂，并在 550 °C 下焙烧 2 小时。经焙烧的催化剂在 C₃H₆ 和干燥空气中，在 60 ~ 100 °C 下测试。

实施例 7

将 6.8 克高铼酸（36 % Re 溶液）进一步稀释在水中，制得 10 % 高铼酸溶液。将该溶液浸渍到 25 克 Versal GL 氧化铝上。将浸渍的氧化铝干燥，并在 550 °C 下将粉末焙烧 2 小时。然后进一步用 6.85 克铂胺氢氧化物溶液（溶液中含金属 Pt 为 18.3%）浸渍经浸渍的 10 %（重量）Re/Al₂O₃ 粉末。（加入 5 克乙酸，再混合半小时。通过加水得到 28 % 固体的浆液。将浆液球磨 2 小时，然后涂覆到直径 1.5 吋 × 长 1.0 吋的 400cpsi 陶瓷基材上，干燥后催化剂薄涂膜载量为 0.51 克/吋³。将涂有催化剂的基材在 100 °C 下干燥，

在 550 °C 下焙烧 2 小时。焙烧形式的催化剂在 60 ~ 100 °C 下，用含 60ppm C₃H₆ 的干燥空气进行测试。

实施例 8

实施例 5、6 和 7 的催化剂在微反应器中进行测试。催化剂样品的尺寸为直径 0.5 吋和长度 0.4 吋。进料由 60ppm C₃H₆ 和干燥空气组成，温度 25 ~ 100 °C。在 60、70、80、90 和 100 °C 下，在稳态条件下测量 C₃H₆ 含量。结果汇于表 III 中。

表 III C₃H₆ 转化结果

催化剂	Pt/Al ₂ O ₃ 焙烧 (实施例 18)	Pt/Al ₂ O ₃ 焙 烧和还原 (实施例 18)	Pt/10% W/ Al ₂ O ₃ 焙烧 (实施例 19)	Pt/10% W/ Al ₂ O ₃ 焙烧 (实施例 20)
C ₃ H ₆ 转化 率, % @				
60 °C	0	10	9	11
70 °C	7	22	17	27
80 °C	20	50	39	45
90 °C	38	70	65	64
100 °C	60	83	82	83

从上表可清楚看出，W 或 Re 的氧化物的加入使焙烧形式的 Pt/Al₂O₃ 的活性增加。当催化剂在 400 °C 下还原 1 小时后，焙烧的 Pt/Al₂O₃ 的 C₃H₆ 转化率显著提高。加入 W 或 Re 的氧化物的焙烧催化剂也观测到活性增加。

实施例 9

这是用 MnSO₄ 制备高表面积锰钾矿的例子。

KMnO₄: MnSO₄: 乙酸的摩尔比为 1: 1.43: 5.72。在混合以前 Mn 在溶液中摩尔浓度为:

0.44 M KMnO₄

0.50M MnSO₄

FW KMnO₄=158.04 克/摩尔

FW $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ = 169.01 克/摩尔

FW $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ = 60.0 克/摩尔

进行以下步骤:

1. 制成 3.50 摩尔 (553 克) KMnO_4 于 8.05 升去离子水中的溶液, 并加热到 68°C 。
2. 用 1260 克冰醋酸并用去离子水稀释到 10.5 升制得 10.5 升 2N 醋酸。该溶液的密度为 1.01 克/毫升。
3. 称量 5.00 摩尔 (846 克) 硫酸锰 - 水合物 ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 并溶于上述 10115 克 2N 乙酸中, 并加热到 40°C 。
4. 在不断搅拌下, 在 15 分钟内将溶液 3 加到溶液 1 中。加完后, 按以下加热速率加热浆液

下午 1:06	69.4 $^\circ\text{C}$
---------	-----------------------

下午 1:07	71.2 $^\circ\text{C}$
---------	-----------------------

下午 1:11	74.5 $^\circ\text{C}$
---------	-----------------------

下午 1:15	77.3 $^\circ\text{C}$
---------	-----------------------

下午 1:18	80.2 $^\circ\text{C}$
---------	-----------------------

下午 1:23	83.9 $^\circ\text{C}$
---------	-----------------------

下午 1:25	86.7 $^\circ\text{C}$
---------	-----------------------

下午 1:28	88.9 $^\circ\text{C}$
---------	-----------------------

5. 在下午 1:28, 从容器中取出大约 100 毫升浆液, 并迅速在布氏漏斗上过滤, 用 2 升去离子水洗涤, 然后在炉中 100°C 下干燥。测定样品的 BET Multi-Point 表面积为 $259.5 \text{ 米}^2/\text{克}$ 以及 Matrix (T - Plot) 表面积为 $254.1 \text{ 米}^2/\text{克}$ 。

实施例 10

这是用 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 制备高表面积锰钾矿的一个例子。

$\text{KMnO}_4:\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$: 乙酸的摩尔比为 1: 1.43: 5.72

FW KMnO_4 = 158.04 克/摩尔 Aldrich Lot #08824MG

FW $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ = 245.09 克/摩尔 Aldrich Lot #08722HG

FW $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ = 60.0 克/摩尔

进行以下步骤:

1. 制成 2.0 摩尔 (316 克) KMnO_4 于 4.6 升去离子水中的溶液, 并在加热板上加热到 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2. 720 克冰醋酸用去离子水稀释到 6.0 升制成 6.0 升 2N 乙酸。该溶液的密度为 1.01 克/毫升。

3. 称取 2.86 摩尔 (700 克) 乙酸锰 (II) 四水合物 $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 并溶于上述 5780 克 2N 乙酸溶液中 (在反应器中)。并在反应器中加热到 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 。

4. 在 $62 \sim 63\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 在不断搅拌下, 将溶液 1 加到溶液 3 中。加完后, 按如下逐渐加热浆液:

下午 3:58	82.0 $^\circ\text{C}$
下午 4:02	86.5 $^\circ\text{C}$
下午 4:06	87.0 $^\circ\text{C}$
下午 4:08	87.1 $^\circ\text{C}$

停止加热后, 将 10 升去离子水泵入容器中使浆液急冷。在下午 4:13, 浆液冷却到 $58\text{ }^\circ\text{C}$ 。

浆液在布氏漏斗上过滤。将生成的滤饼再次浆化在 12 升去离子水中, 用机械搅拌器在 5 加仑桶中搅拌过夜。早上再次过滤经洗涤的产物, 然后在炉中在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥。测定样品的 BET Multi-Point 表面积为 $296.4\text{ 米}^2/\text{克}$, Matrix (T - Pbt) 表面积为 $267.3\text{ 米}^2/\text{克}$ 。生成的锰钾矿用图 20 的 XRD 谱图表征。预计其 IR 谱图类似图 19 所示的。

实施例 11

以下是这一实施例用于测定臭氧百分分解率的臭氧试验方法的说明。试验设备包括臭氧发生器、气体流速控制设备、水鼓泡计、冷镜面露点湿度计和臭氧检测器, 用它来测量催化剂样分解的臭氧百分数。臭氧是利用臭氧发生器在由空气和水蒸汽组成的气流中原位产生的。用臭氧检测器测量臭氧的浓度, 而用露点湿度计测定水含量。在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下在露点为 $15 \sim 17\text{ }^\circ\text{C}$ 的约 1.5 升/分气流中臭气的进口浓度为 $4.5 \sim 7\text{ ppm}$ 的样品被测试。 - 25/+ 45 目颗粒装在内径 1/4 吋 Pyrex[®] 玻璃管中的玻璃毛塞之间进行测试。测试的样品

装在玻璃管中 1 厘米部分。

测试的样品通常需 2 ~ 16 小时来达到转化稳态。当试验开始时，样品通常的转化率接近 100 %，然后缓慢下降到“变平”的转化率，并在较长期间（48 小时）保持稳定。达到稳态后，用以下方程式计算转化率：臭氧转化率 % = $[(1 - (\text{通过催化剂后的臭氧浓度}) / (\text{通过催化剂前的臭氧浓度}))] \times 100$ 。

在实施例 9 上的臭氧分解试验的转化率为 58 %。

在实施例 10 上的臭氧分解试验的转化率为 85 %。

实施例 12

该实施例试图说明实施例 10 的方法制得“清洁”的高表面积钾锰矿，其臭氧分解性能不能通过焙烧和洗涤进一步提高。实施例 10 所示的 20 克样品在空气中，在 200 °C 下焙烧 1 小时，冷却至室温，然后在 100 °C 下在 200 毫升去离子水通过将浆液搅拌 30 分钟进行洗涤。过滤生成的产物，在 100 °C 下在炉中干燥。测定样品的 BET 多点表面积为 265 米²/克。样品的臭氧分解试验转化率为 85 %。与实施例 10 样品的试验相比说明，实施例 10 的样品的洗涤和焙烧对臭氧转化没有什么好处。

实施例 13

由商业供应商处得到高表面积钾锰矿样品，并经焙烧和/或洗涤改性。按实施例 11 的方法测试购得的粉末和改性的粉末的臭氧分解性能，并用 X 射线粉末衍射、红外光谱和氮吸附法 BET 表面积测量表征。

实施例 13a

将商业供应的高表面积钾锰矿样（Chemetals, Inc., Baltimore, MD）在去离子水中，在 60 °C 下洗涤 30 分钟，过滤，清洗并在 100 °C 下炉中干燥。购得样的臭氧转化率为 64 %，相比洗涤样的臭氧转化率为 79 %。洗涤不会改变样品的表面积或晶体结构（223 米²/克锰钾矿），正如分别用氮吸附法和 X 射线粉末衍射法测定的。但是，红外光谱结果表明，在经洗涤的样品的谱图中 1220 和 1320 波数的峰消失。说明硫酸根阴离子被除去。

实施例 13b

将商业供应的高表面积钾锰矿样 (Chemetals, Inc., Baltimore, MD) 在 300 °C 下焙烧 4 小时, 和在 400 °C 下焙烧 8 小时。购买样品的臭氧转化率为 44 % , 相比在 300 °C 下焙烧的样品的臭氧转化率为 71 % , 而在 400 °C 焙烧的样品的臭氧转化率为 75 % 。焙烧不会明显改变 300 °C 或 400 °C 样的表面积或晶体结构 (334 米²/克钾锰矿) 。在 400 °C 样品中检测出微量 MnO₂ 。焙烧使这样品中脱羟基化。红外光谱结果表明, 属于表面羟基的 2700 ~ 3700 波数的谱带强度下降。

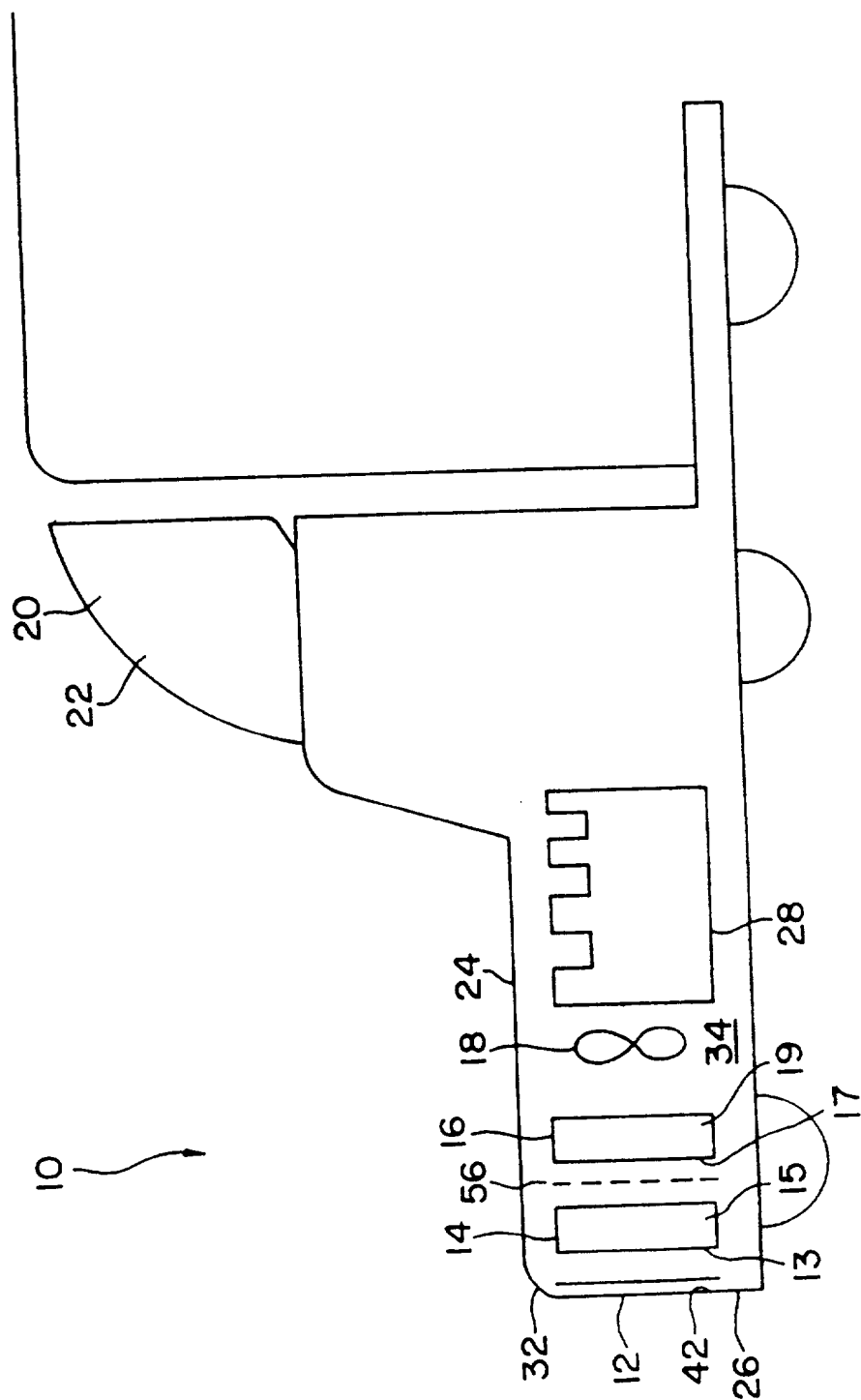
实施例 14

已发明将 Pd 黑 (含金属钯和氧化物) 加到高表面积钾锰矿中可显著提高臭氧分解性能。为了比较与 (1) 商业购得的钾锰矿 (实施例 28 中描述的 300 °C 焙烧的样品) 和 (2) 在实施例 10 中合成的、在 200 °C 下焙烧 1 小时的高表面积钾锰矿物理混合的 Pd 黑粉末, 制备了这些样品。通过在干燥状态下将 Pd 黑和钾锰矿按重量比 1 : 4 混合来制备样品。将干燥混合物振荡, 一直到颜色均匀为止。在烧杯中, 将一定数量的去离子水加到混合物中, 制成 20 ~ 30 % 固含量的悬浮液。用搅拌棒机械破碎悬浮液中的团聚物。将悬浮液在 Branson[®] 5210 型超声波清洗器中超声处理 10 分钟, 然后在炉中, 120 ~ 140 °C 下干燥约 8 小时。

在 300 °C 下焙烧的商业购得的钾锰矿的臭氧转化率为 71 % , 如在粉末反应器上测量的 (实施例 13b) 。与 20 % (重量) Pd 黑混合的该产物样的臭氧转化率为 88 % 。

在 200 °C 下焙烧的在实施例 10 中制备的钾锰矿样的臭氧转化率为 85 % 。加入 20 % (重量) Pd 黑后臭氧转化率提高到 97 % 。

图1



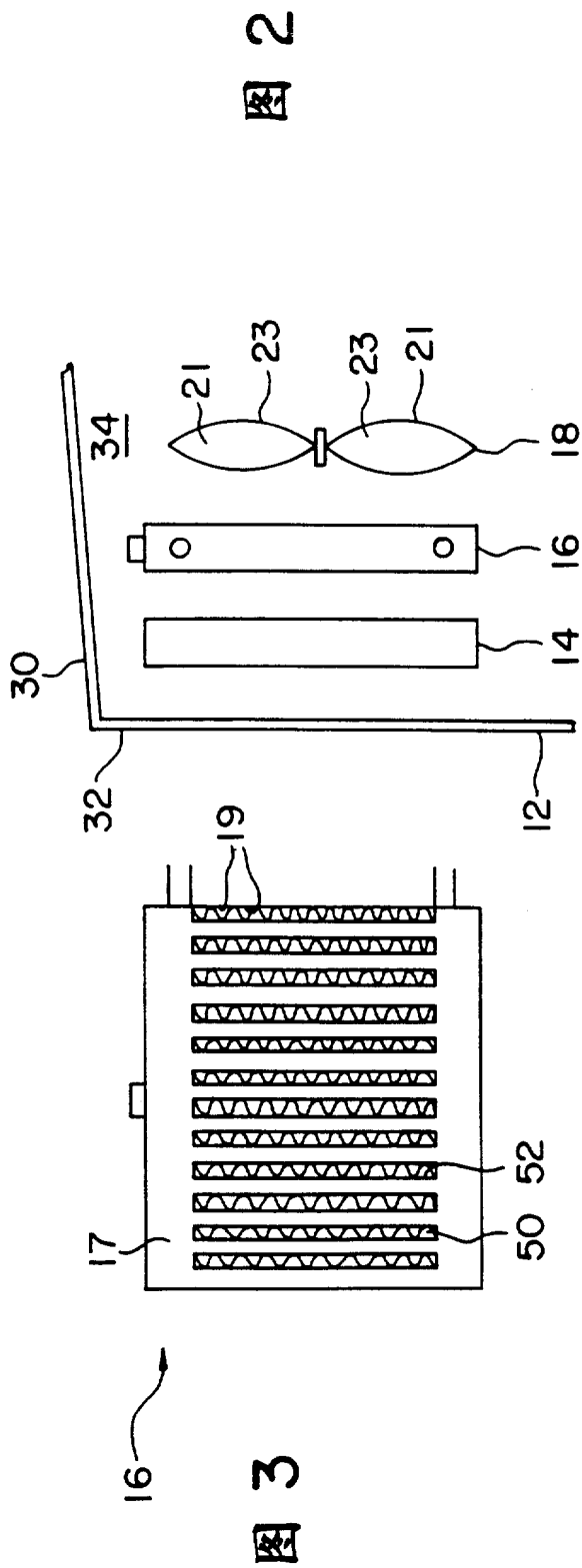
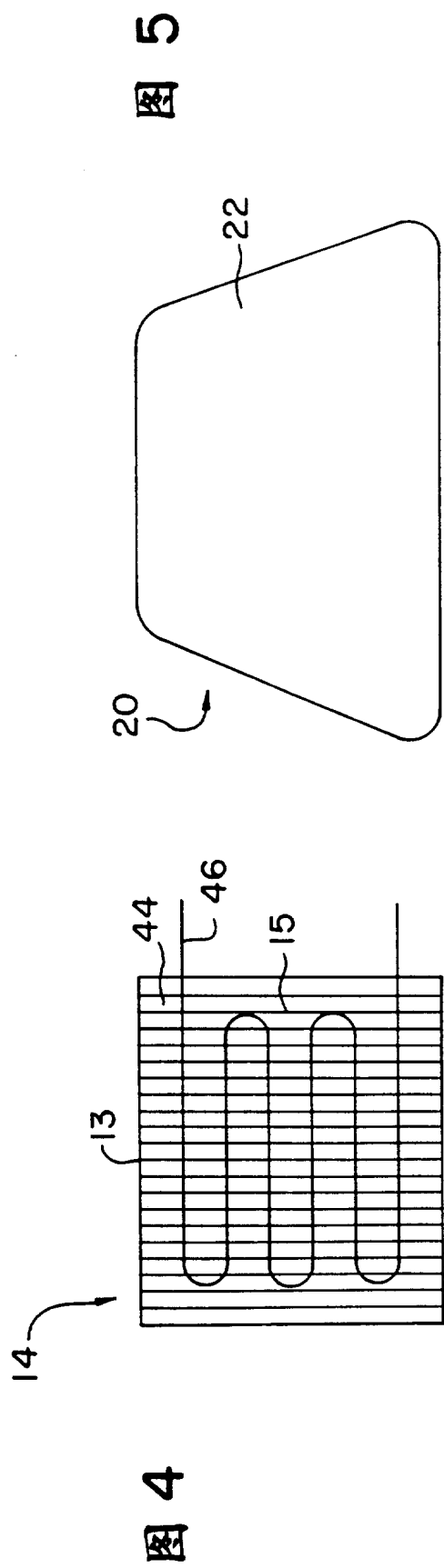
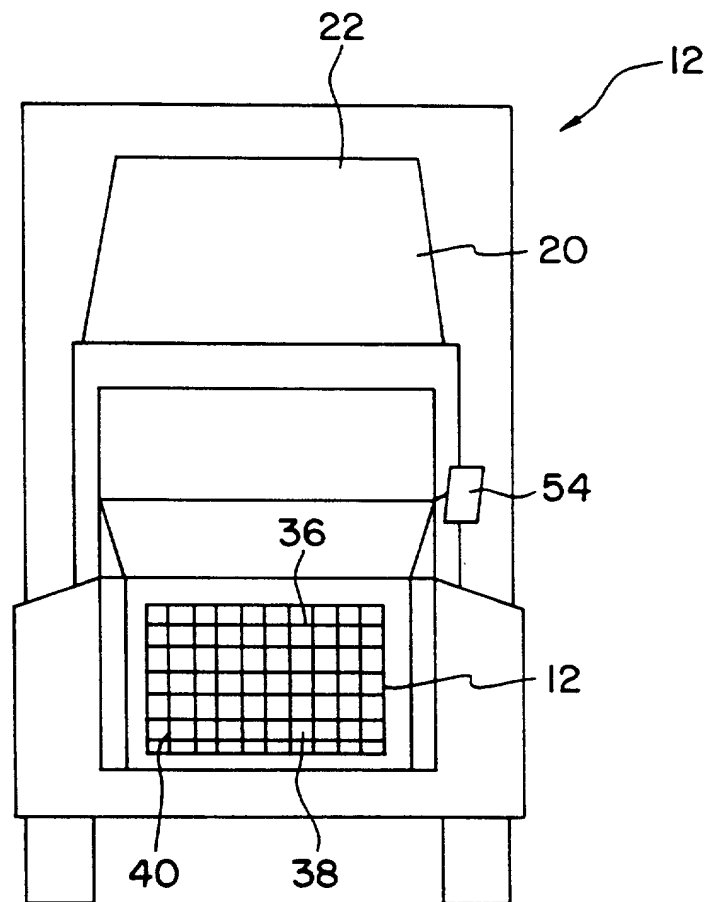


图 6



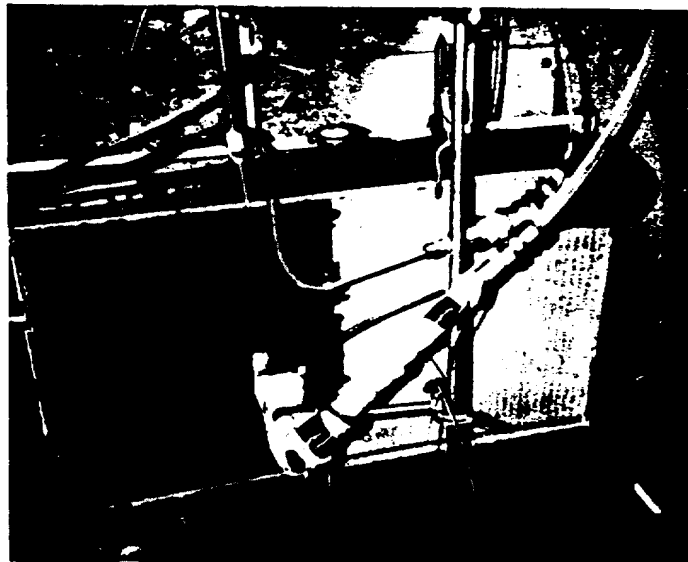


图 7



图 8

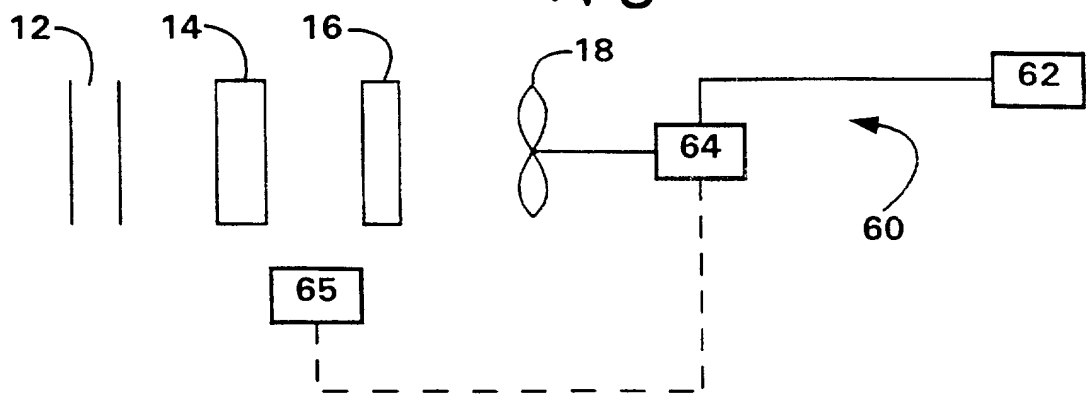


图 9

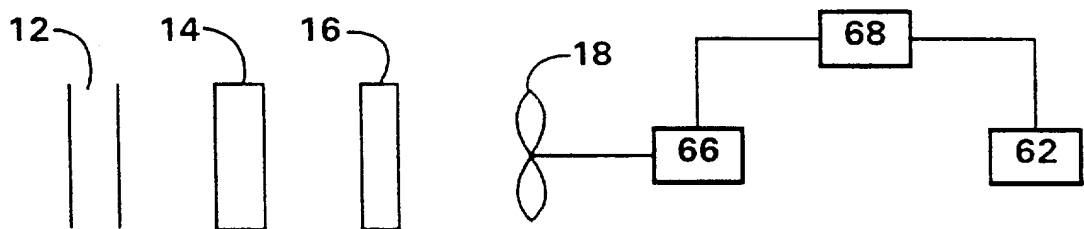


图 10

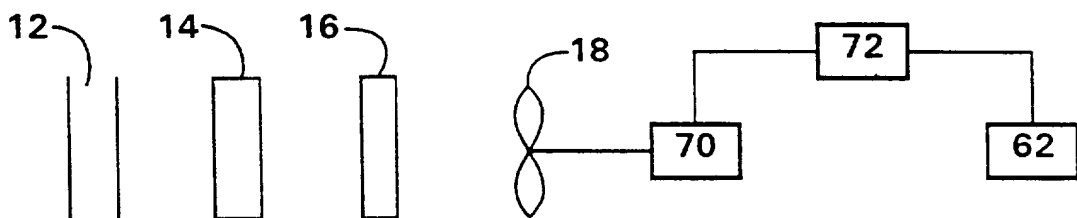


图 11

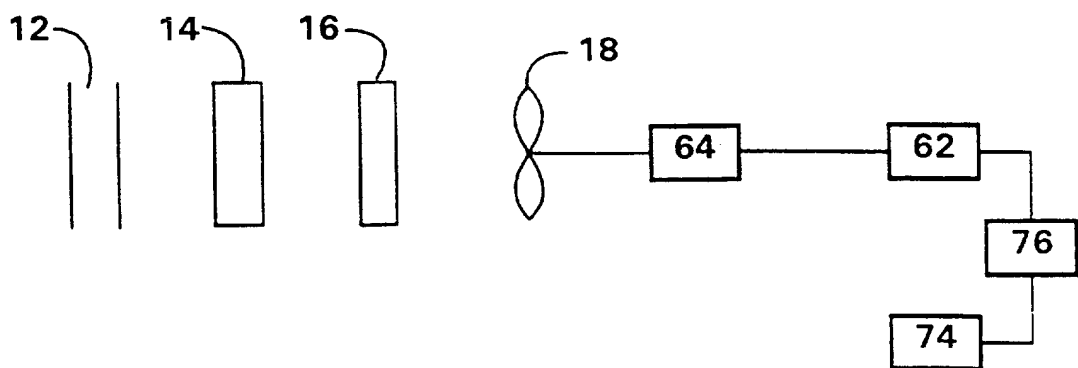




图 12

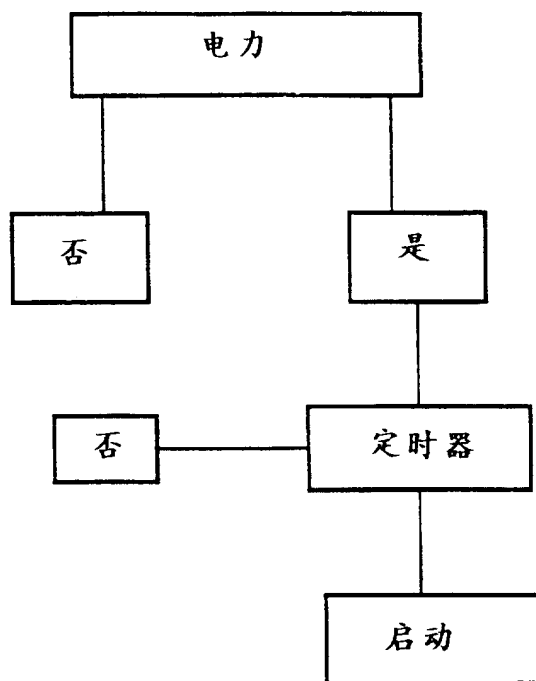


图 13

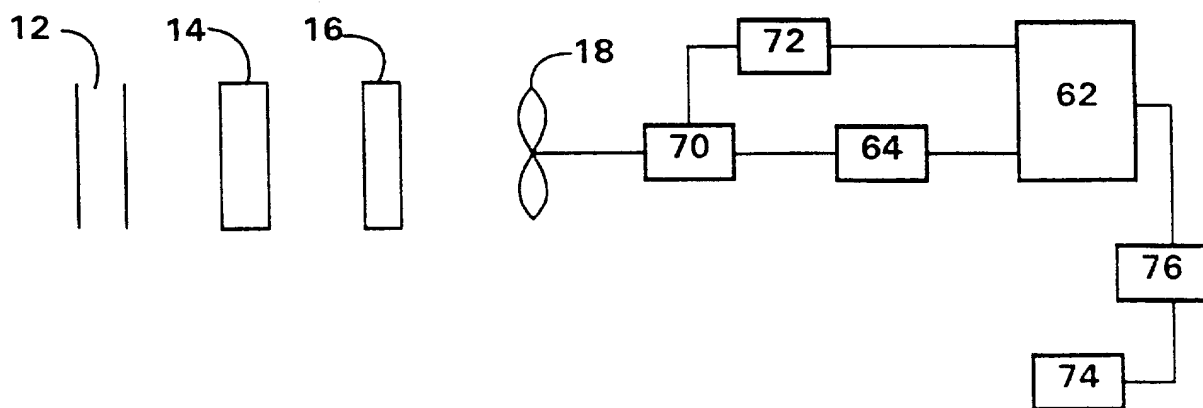


图 14

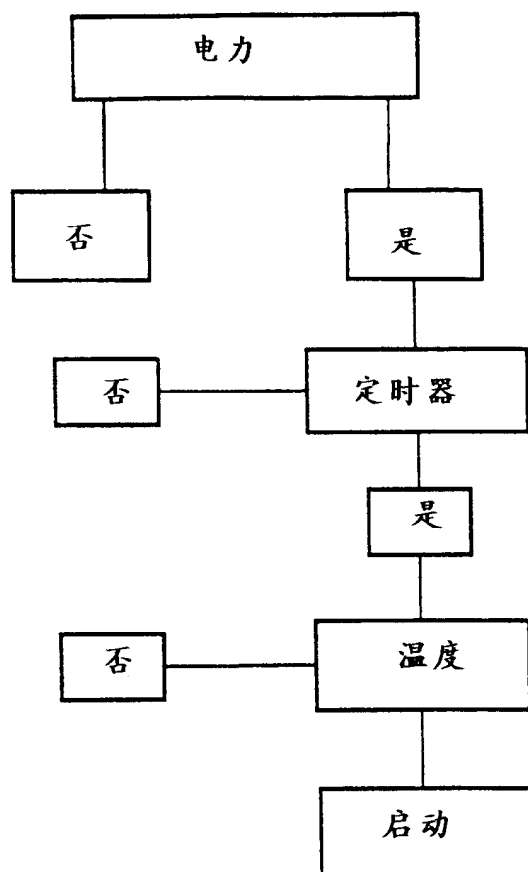


图 15

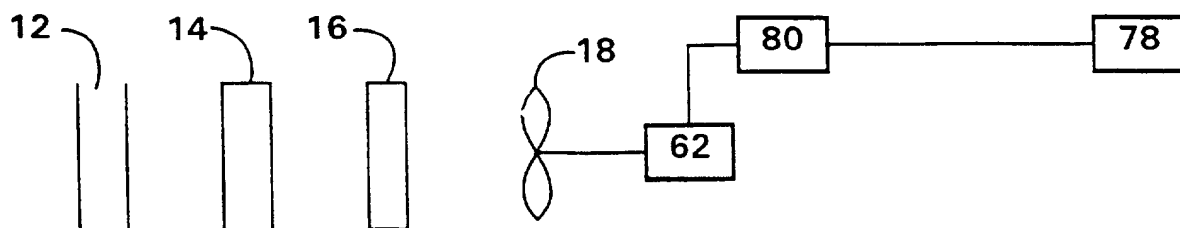




图 16

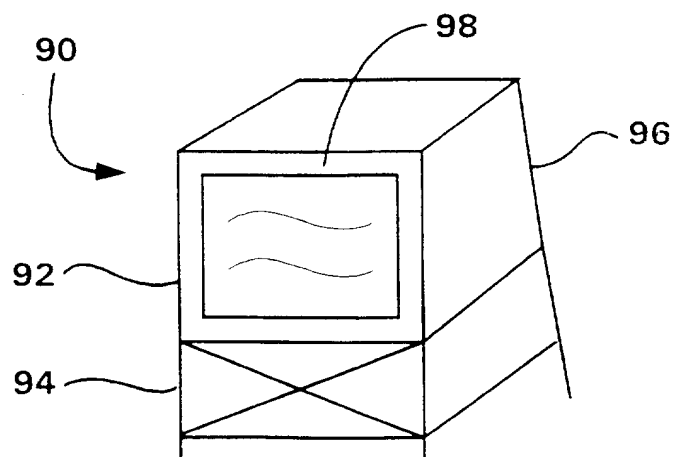


图 17

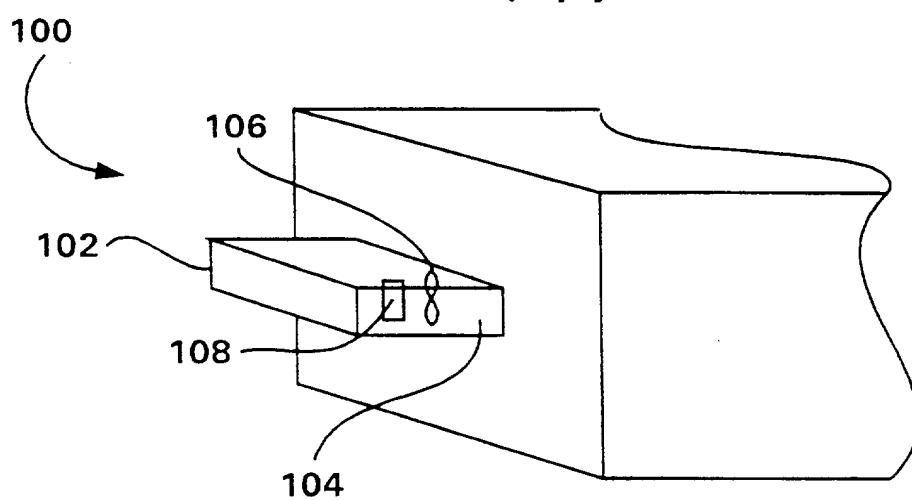


图 18

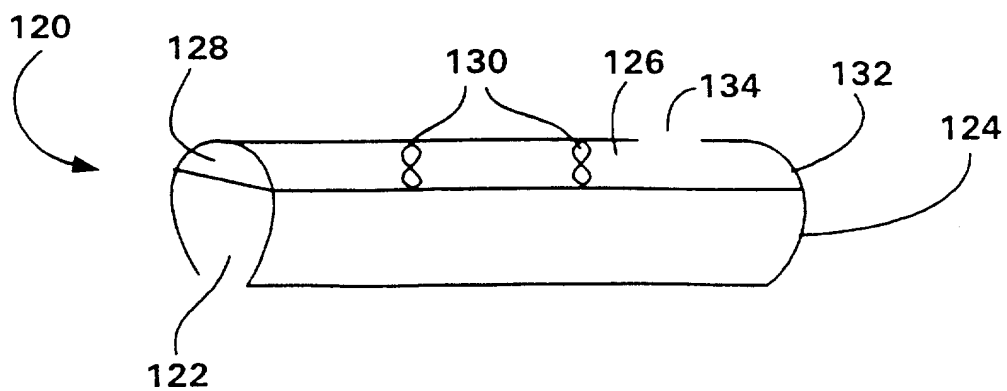


图 19

