[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
B01J 37/02
B01D 53/86 F01N 3/28

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99804542.X

[43] 授权公告日 2003 年 7 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1116115C

[22] 申请日 1999.3.26 [21] 申请号 99804542.X
[30] 优先权
[32] 1998. 4. 7 [33] DE [31] 19815608.1
[86] 国际申请 PCT/EP99/02066 1999.3.26
[87] 国际公布 WO99/51346 德 1999.10.14
[85] 进入国家阶段日期 2000.9.27
[71] 专利权人 发射技术有限公司
地址 德国洛马尔
[72] 发明人 A·博格曼
审查员 许 俊

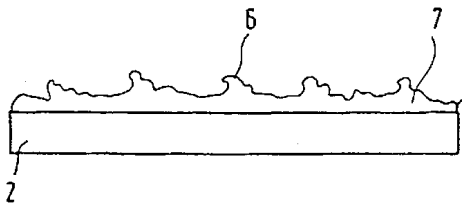
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 黄泽雄

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称 催化活性结构物

[57] 摘要

为了减少内燃机废气的污染组分，提出一种有金属薄板(2)的结构物，它有催化活性表面(6)。金属薄板(2)的表面(6)至少部分有催化活性金属氧化物层(7)，特别是氧化钛。



ISSN1008-4274

1. 一种催化活性蜂窝状结构物（1），它由至少一种金属薄板（2，3）制成，内燃机的废气可通过它流动，金属薄板（2，3）有催化活性表面（6），其中金属薄板（2，3）的表面（6）至少部分有催化活性金属氧化物层（7），氧化物层（7）是由涂覆到金属薄板（2'）上的金属层（10）的氧化来制成的，其特征在于，金属氧化物是第 4 周期的一种金属的氧化物，该金属选自 Ti、V、Zn、Fe、Cr、Mn、Ni、Cu、Co。

2. 根据权利要求 1 的结构物，其中金属氧化物层（7）的金属比金属薄板（2'）的材料组分有更高的氧化势。

3. 根据权利要求 1 或 2 的结构，其中金属氧化物的金属有适中的向金属薄板（2'）中的扩散，其防止了在金属氧化物形成之前金属向金属薄板的扩散，以致催化活性金属氧化物层保留在金属薄板上。

催化活性结构物

技术领域

本发明涉及一种催化活性结构物，具体地说涉及一种蜂窝状结构物，内燃发动机的废气可从该结构物中流过，它由至少一种有催化活性表面的金属薄板制成。

背景技术

为了减少污染组分，例如未燃烧的烃类、一氧化碳和氮氧化物，使用有催化活性表面的结构物，特别是蜂窝状结构物。结构物可由整体的陶瓷蜂窝状物制成。由卷起来的和/或重叠的金属薄板制成的结构物也是已知的。金属结构物用氧化铝薄层(基面涂层)涂覆。氧化铝使结构物的表面积增加。催化活性材料分布在氧化铝层上。催化活性材料包括铂、铑和钯。

为了优化废气催化转化器起作用的方法，需要准确控制废气中的空气－燃料混合比。为此，将λ探针(Lambda probe)安装在相对于废气流向废气催化转化器上游的废气管线中。λ探针与内燃机的控制系统连接，用它可控制内燃机的混合气生成。减少废气污染组分的这一系统也称为汽车用三元净化催化转化器。

根据Nonnenmann在他的“汽车中的废气催化转化器的金属载体”，MTZ马达技术杂志，第45卷，第12期/1984中的内容，也有由活性金属薄板例如蒙乃尔高强度耐蚀镍铜合金制作的金属催化剂，但是它们没有可渗透性。

同样在小型发动机领域中，例如在有小汽缸容量的割草机、链锯、摩托车等中，也希望用催化活性结构物来减少从这样的内燃机中排出的废气组分。但是，这样的内燃机没有发动机控制系统，以及在废气管中没有λ探针，其结果是不可能控制混合气的生成，以便减少污染。

小型发动机在富油混合气条件下运转，也就是说燃料过量。使用这样的内燃机，产生大量未燃烧的烃类到达催化活性结构物并在那里燃烧

的问题。在这方面，产生形成所谓过热点的危险，它可使催化活性表面破坏。特别是，当使用有基面涂层的催化活性结构物时，存在基面涂层可能陶瓷化的危险，以致催化活性结构物仅有较短的工作寿命。

发明内容

在此基础上，本发明的目的是提供这样一种催化活性结构物，它也适用于没有控制混合气生成系统的内燃机。

根据本发明，这一目的通过具有如下特点的结构物来实现：它由至少一种金属薄板 2、3 制成，内燃机的废气可通过它流动，金属薄板 2、3 有催化活性表面 6，其中金属薄板 2、3 的表面 6 至少部分有催化金属氧化物层 7，氧化物层 7 是由涂覆到金属薄板 2'上的金属层 10 的氧化来制成的，其特征在于，金属氧化物是第 4 周期的一种金属的氧化物，该金属选自 Ti、V、Zn、Fe、Cr、Mn、Ni、Cu、Co。

本发明优选具有蜂窝状设计的结构物由至少一种有至少一催化活性表面的金属薄板制成。金属薄板的表面至少部分有催化活性金属氧化物层。在这种情况下，金属氧化物层的比活性低于选自贵金属族的催化活性金属的比活性，后者如在三元净化催化转化器中使用的。这样的催化活性结构物特别适用于没有控制混合气生成系统的内燃机，因为燃料过量的混合气只有一部分在金属氧化物层的表面上被催化转化，所以所谓过热点的生成可避免。

金属氧化物层直接在金属薄板上形成，以致有可能不涂覆基面涂层形式的载体层，从而简化了这样的结构物的生产。

根据本发明结构物的优选实施方案，提出金属氧化物层的金属是金属薄板材料的一种材料组分。这一构型的优点在于，把金属氧化物层的金属结合到金属薄板的材料中，它提供了金属氧化物层对金属薄板的良好结合。这一金属氧化物层可通过在氧化气氛中热处理金属薄板来形成。

根据结构物另一有利的实施方案，提出通过将涂覆到金属薄板上的

金属层氧化来形成金属氧化物层。例如，可用滚压在金属薄板上来涂覆金属层。可将基础材料浸泡在液体金属中来涂覆金属层。作为替代方法，可将金属层喷涂到金属薄板上。在这一情况下，形成金属层的金属可以液体的形式或作为粉尘喷涂。视在什么金属上形成金属层而定，也可用电解沉积法形成金属层。将金属层全表面地涂覆到金属薄板上不是绝对必要的。也可将金属层仅涂覆到金属薄板的某些部分。通过涂覆到金属薄板上的金属层的氧化制成金属氧化物层。

也可直接将金属氧化物层涂覆到金属薄板上，以致金属氧化物层一旦涂覆到金属薄板上，金属薄板就具有催化活性。

根据结构物的另一有利的实施方案，提出金属氧化物层的金属比金属薄板的材料组分有更高的氧化势。这样得到的结果是，首先形成催化活性的金属氧化物层。在催化结构物使用过程中常用的温度下，该金属优选不形成稳定的钝化层。

根据结构物的另一有利的实施方案，提出金属氧化物的金属或金属氧化物至多具有适中的扩散到金属薄板中的能力。这就防止金属在金属氧化物形成以前或者金属氧化物扩散到金属薄板中，以致催化活性的金属氧化物层保留在金属薄板上。特别是还必需确保在升温下有适中的扩散。

为了确保金属氧化物层的催化活性不受金属薄板的材料组分扩散到金属氧化物层中的影响或只有较弱的影响，提出这样构成结构物，以致金属薄板的所有材料组分扩散到金属氧化物层的金属中的扩散至多是适中的。这就防止了金属氧化物层被金属薄板的材料组分富集。

根据本发明结构物的有利的实施方案，提出金属氧化物为第4周期金属的氧化物。特别是，金属氧化物为过渡金属的氧化物。金属氧化物优选为选自Ti、V、Zn、Fe、Cr、Mn、Ni、Cu和Co的金属的氧化物。优选的是，金属氧化物为氧化钛，它比所提到的金属的其他氧化物有相对更高的催化活性。金属薄板本身优选由含有钛作为合金组分的材料制成。此外，金属层的材料还可含铁、铬和镍作为合金组分。

金属氧化物优选由在耐腐蚀基础材料上形成的氧化锌构成。对于氧

化反应来说，氧化锌的催化活性比较高。它比氧化铁或氧化铬的高。锌层作为金属层可通过将金属薄板浸泡在液体锌中或通过喷涂锌（液体形式或粉尘）或通过从锌盐溶液中电解沉积来涂覆。

附图简要说明

本发明结构物的其他细节和优点将参考附图表示的说明性实施方案来说明，其中：

图 1 图示说明结构物 1，

图 2 图示说明有金属氧化物层的金属薄板，

图 3 说明用于制成有金属氧化物层的金属薄板的设备的第一个说明性实施方案，

图 4 说明用于制成有金属氧化物层的金属薄板的设备的第二个说明性实施方案，

图 5 说明用于制成有金属氧化物层的金属薄板的设备的第三个说明性实施方案。

实施方式

图 1 作为例子图示说明结构物 1。结构物 1 基本上具有蜂窝状设计。它由波纹金属薄板 2 和平金属薄板 3 制成。将波纹金属薄板 2 和平金属薄板 3 重叠，并缠绕成“S”形。波纹金属薄板 2 和平金属薄板 3 构成一些孔道，内燃机的废气可通过这些孔道流动。将波纹金属薄板 2 和平金属薄板 3 排列在外管 4 中。

作为例子在图 1 中表示的结构物 1 按这样的方式设计，以致它是催化活性的。如果内燃机的废气通过结构物 1，那么内燃机废气的组分发生还原和/或氧化。图 2 为由金属箔制成的金属薄板 2 的图示放大图。金属薄板 2 有催化活性表面 6。金属薄板 2 的催化活性表面 6 由金属氧化物层 7 构成。金属薄板的整个表面可有金属氧化物层 7。波纹金属薄板 2 和平金属薄板 3 都可有金属氧化物层。金属氧化物层 7 为非贵金属氧化形成的氧化物层。

为了生产有金属氧化物层 7 的金属薄板 2，提出根据图 3，将不含氧化物的金属薄板 2’连续通过氧化设备 8。氧化设备 8 有一室 12，它处

于适用于生成金属氧化物层的气氛。氧化设备 8 还有加热器（未示出），用加热器使室 12 中达到适用于生成金属氧化物层 7 的温度。优选将金属薄板 2'在氧化设备 8 中加热到至少 350℃，并在这一氧化温度下保持一段预定的时间。氧化温度和氧化时间主要取决于金属薄板 2'的材料和室 12 中的氧化气氛。根据所希望生成的金属氧化物层 7，单个的参数可这样设定，以致在金属薄板 2 上形成所希望的金属氧化物层 7。

在图 3 的金属薄板 2 中，通过金属薄板 2'的材料组分的金属氧化来生成金属氧化物层 7。在这种情况下，金属氧化物层的金属优选比金属薄片 2 的其他材料组分有更高的氧化势。金属薄板 2'的氧化优选按这样的方式进行，以致金属薄板 2'不完全被形成金属氧化物层的金属沉积。

还应该这样选择金属薄板 2'的金属合金，以致金属氧化物层的金属或金属氧化物显示至多中等的扩散到金属薄板中的扩散。这就确保了实际上形成金属氧化物层 7。为了达到金属氧化物层的最大活性，如果金属薄板 2'的其他材料组分有至多中等的扩散到金属氧化物层中的扩散速率也是有利的。所以，氧化过程比材料组分扩散到金属氧化物层更快，以致防止了混合氧化物生成。金属氧化物层优选为金属氧化物特别是 TiO_2、V_2O_5、ZnO、Fe_2O_3、Cr_2O_3、MnO_2、NiO、CuO 和/或 CO_3O_4 形成的氧化物层。但是，由氧化钛生成的金属氧化物层是优选的。

代替金属薄板 2'的连续氧化过程，也可进行至少一金属薄板 2'的断续氧化。但是，由于经济原因，连续生产过程是有利的。

图 4 图示了用于制作有金属氧化物层 7 的金属薄板 2 的设备的第二个说明性实施方案。该设备有涂覆单元 9。使用涂覆单元 9，将金属 10 涂覆到金属薄板 2 上，金属 10 可为金属箔。金属 10 在金属薄板 2'上形成金属层 11。将用这一方法制成的金属薄板 2'送入氧化设备 8。在有室 12 的氧化设备 8 中，金属层 11 发生氧化。经氧化的金属层 11 形成本发明含义的金属氧化物层 7。室 12 有氧化气氛。氧化设备 8 还有加热设备（未示出），用它将有金属层 11 的金属薄板加热。除金属层 11 的氧化外，还发生金属氧化物层 7 的金属或金属氧化物结合到金属薄板 2 上。

可用物理方法或化学方法将金属 10 涂覆到金属薄板 2'上。视涂覆金属薄板 2'的步骤而定，如果金属 10 在氧化气氛中涂覆到金属薄板 2'上，那么有可能不需要在单独的氧化设备 8 中进行另外的氧化。例如，可通过液体金属喷雾到氧化气氛中来涂覆金属。

使用涂覆设备 9，可用金属在所选的区域内涂覆金属薄板 2'。也可能制成这样一种有金属氧化物层 7 的金属薄板 2，这一金属氧化物层含有不同的金属氧化物或含有不同金属氧化物的加工区域。

图 5 图示说明生产有金属氧化物层 7 的金属薄板 2 的可能途径的另一说明性实施方案。通过用金属氧化物膜 13 滚压在金属薄板 2'上来制作有金属氧化物层 7 的金属薄板 2。如果需要，可将生成的有金属氧化物层 7 的金属薄板 2 进行进一步处理，特别是热处理，通过这一处理使金属氧化物层 7 和金属薄板 2 之间产生永久性结合。优选用大约 8 微米厚的金属箔制成金属薄板 2 或 2'。特别是该金属箔为钛箔，为了稳定加入铁、铬和钒。这样的钛膜可很容易变形，以致可特别用于制成金属薄板。

作为一种替代方法，也可通过电镀耐腐蚀的无铝金属箔然后将它在氧化气氛中氧化的方法来制作有金属氧化物层的金属薄板。

符号表

1.结构物
2.波纹金属薄板
3.平金属薄板
4.外管
5.孔道
6.表面
7.金属氧化物层
8.氧化设备
9.涂覆单元
10.金属
11.金属层
12.室
13.金属氧化物膜

图 1

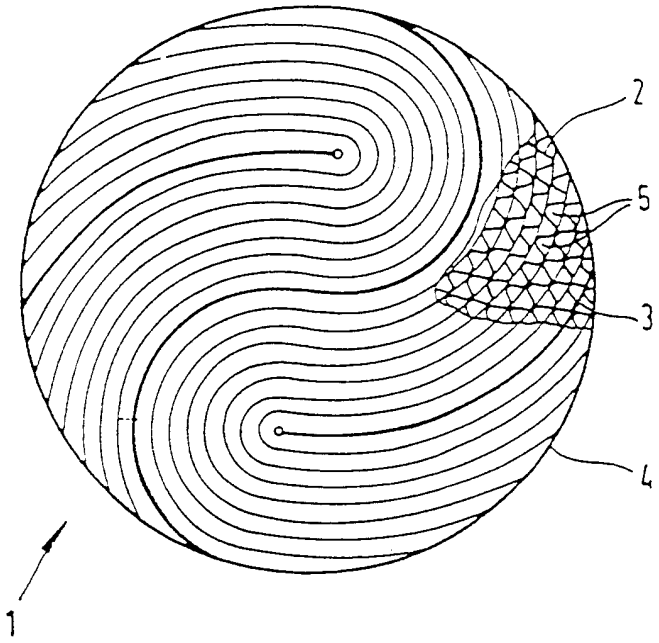


图 2

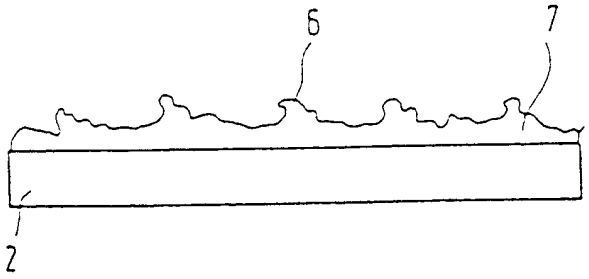


图 3

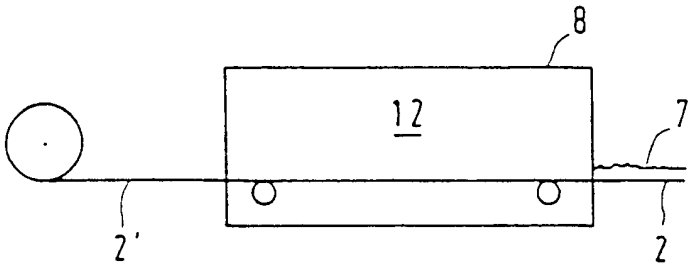


图 4

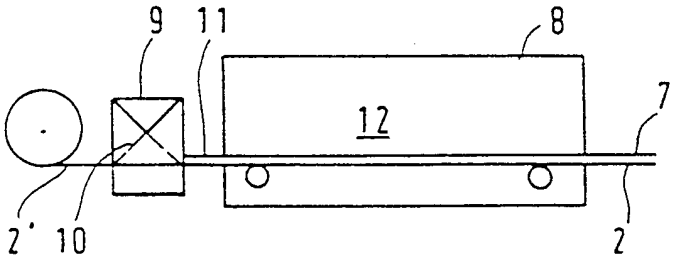


图 5

