

91 年 1 月

修正 修正頁

申請日期： 87. 9. 24	案號： 87115824
類別： C 25 D 13/00	補充 91. 1. 24

(以上各欄由本局填註)

公告本

發明專利說明書

482829

一、 發明名稱	中文	將一塗層施塗於包含具多孔三維網構物料之產品的方法、觸媒、及觸媒反應器
	英文	PROCESS FOR APPLYING A COATING TO A PRODUCT COMPRISING A POROUS THREE-DIMENSIONAL NETWORK OF MATERIAL, CATALYST, AND CATALYTIC REACTOR
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 洛瑟 史丘 2. 海德麥兒 谷契 3. 菲利普 赫齊
	姓名 (英文)	1. LOTHAR SCHUH 2. HEIDEMARIE GUTZEIT 3. PHILIPP HERSHEL
	國籍	1. 德國 2. 德國 3. 德國
	住、居所	1. 德國漢其謝莫街13號 2. 德國海德堡市費其法街7號 3. 德國費恩漢市梭德赫斯街12A號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 美商ABB祿慕全球公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. ABB LUMMUS GLOBAL INC.
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國紐澤西州花田市大街1515
	代表人 姓名 (中文)	1. D. M. 麥克卡斯
	代表人 姓名 (英文)	1. D. M. MCCARTHY



本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
美國 US	1997/09/23	60/059,795	有
美國 US	1998/08/21	60/097,483	有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼



五、發明說明 (1)

本申請案主此美國臨時申請案編號60/059,795 (1997年9月23日提出申請)及美國專利申請案編號60/097,483 (1998年8月21日提出申請)之優先權。

本發明係有關於經塗覆產品及其製造。本發明也有關於電泳塗覆及其製造之產品。本發明進一步係有關於藉由使用電泳塗覆或沉積提供更均勻塗層。在一特定方面，本發明係有關於一種物料內部及外部均經塗覆之經塗覆物料三維網構之製造。本發明進一步係有關於一種經塗覆觸媒結構，其中結構係由塗覆包括觸媒之微粒塗料之眾多纖維層所形成。

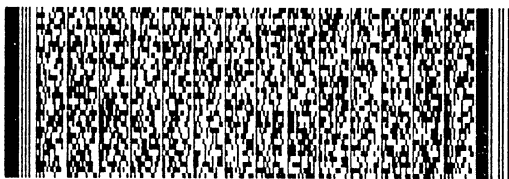
有各式各樣的技術可用於提供經塗覆物料。此種方法之一包含藉噴霧、浸漬來塗覆物料。使用此種技術塗覆物料之三維網構之嘗試一般所產生的經塗覆產品，只有物料的一部份內部被塗覆。

本技藝已知之另一種塗覆程序為電泳塗覆。此種電泳塗覆一般僅應用於密實物體或表面。

此外，在電泳塗覆程序中，有許多情形，提供以下塗層時會遭遇到各種困難；即，物料邊部之塗層厚度與物料其他部份之塗層厚度基本上相同時。

根據本發明之一方面，其提供者為一種將粒子，以塗料，沉積於由物料之三維網構成組成之產品或載體之方法，而粒子係藉電泳塗覆程序施塗於此種產品或載體上。

申請人已發現，藉由電泳塗覆物料之三維網構所構成之多孔產品或載體，此種多孔產品或載體即可有效地以微粒



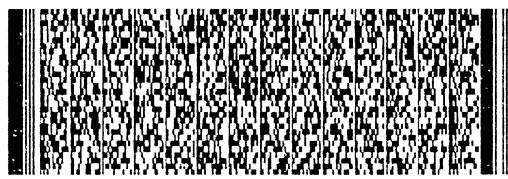
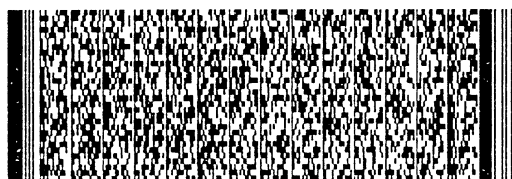
五、發明說明 (2)

塗料塗覆，塗料可滲入或不滲入多孔產品或載體之內部，較佳滲入且滲入程度可控制。此種三維厚物料網構較佳由眾多層任意定向之纖維所形成。

而且，可塗覆多孔產品之內部而在多孔產品之界定厚度上獲得均勻塗層；然而，本發不限於獲得此種均勻塗層；亦即，多孔產品可在界定厚度上具有非均勻塗層。雖然，在較佳具體例中，多孔產品係經電泳塗覆而產生具有微粒塗層之產品-其中其界定厚度經均勻塗覆(塗覆的是多層產品之內部)，但本發明也適用於製造經塗覆產品-其中基本上未滲入產品之內部或其中滲入獲得控制及其中塗層並非均勻。

申請人已驚異地發現，與本技藝之預期相反，電泳塗覆程序可用以將粒子沉積於由物料三維網構所構成之產品之內部內。而且，申請人已驚異地發現，電泳塗覆程序可用以將粒子以均勻塗層沉積於此種三維網構內部之界定厚度。

藉由使用電泳塗覆，其提供者為一種經塗覆多孔產品，其與藉由本技藝先前所用程序如噴塗或浸塗製得之經塗覆多孔產品迥異。例如，使用本發明技術提供的是一種更均勻的塗層，亦即，在產品界定厚度上塗層厚度之變異較低。此外，不像先前技藝程序，在形成三維網構之物料之交叉處，阻塞或封閉孔隙之塗料之過量蓄積可減少或消除。再者，藉由更均勻施塗塗層，孔隙之"阻塞"或"封閉"即可減少及/或消除。此外，在界定厚度上，依照本發明



五、發明說明 (3)

進行，物料裸露或未塗覆部份即可減少或消除。

因此，根據本發明之一方面，可製造由物料三維網構所構成之產品，其中物料內部之界定厚度皆以均勻方式塗覆著粒子。物料三維網構之界定厚度可為整個厚度之一部份或可為此種三維網構之整個厚度。

在本發明此一方面之較佳具體例中，由粒子所構成之塗料會在物料三維網構之外部及內部均形成多孔塗層，該塗層可由一、二或多層沉積粒子所組成。

根據本發明之另一方面，其提供者一種方法及經塗覆產品，其中非微粒載體係以具平均粒度大於0.5微米之粒子電泳塗覆，其中此等大粒子係與具平均粒度小於150毫微米之較小粒子(此等小粒子可為溶膠或膠體之形式)一起電泳塗覆於載體上。申請人已發現，大粒子(平均粒度大於0.5微米)之電泳塗覆可更有效的施塗，若電泳塗覆方法所用之塗覆浴包括除大粒子外平均粒度小於150毫微米之粒子。

雖然申請人不願受任何理論推論所約束，但咸信小粒子可更有效地使大粒子相互及/或與塗覆中之載體或產品相結合。事實上，小粒子可作為"膠料"以改進大粒子相互間及/或與經塗覆產品或載體間之粘附並提高大粒子在電場中之流動性。

在特佳具體例中，欲塗覆於產品或載體上之大粒子不是觸媒載體，觸媒前驅物，觸媒，便是微粒載體上之觸媒或觸媒前驅物。



五、發明說明(4)

小粒子可為與大粒子相同之材料，或可為不同材料。

在許多情形，需要製造一種觸媒系統，其中粒狀觸媒（塗覆於非微粒載體之粒狀觸媒可為經塗覆或浸漬觸媒之微粒觸媒載體）係以塗層存在於非微粒載體上，其中微粒觸媒，以非微粒載體支撐時，具有平均粒子度大於0.5微米。在此等情形時，申請人發現，使用電泳方法塗覆觸媒或觸媒前驅物或觸媒載體（有或無觸媒或觸媒前驅物）於非微粒固態載體上而觸媒，觸媒前驅物或載體之平均粒度大於0.5微米時，則含有此等大粒子之電泳塗覆浴有需要也。包括小粒子（溶膠或膠體形式），其用量為亦可在非微粒載體上提供大粒子之塗層，致大粒子塗層可有效粘附於非微粒載體。小粒子可由與大粒子相同之材料構成，或可為不同材料，或可包括大粒子加上不同材料之材料。如以上所示，咸信小粒子可作為"膠料"，其可改進大粒子相互間及/或與非微粒載體間之粘附。

如上所示，小粒子之平均粒度一般為小於150毫微米。一般而言，平均粒度為至少2毫微米。例如，在一具體例中，平均粒度為20至40毫微米。

欲塗覆在非微粒載體上之大粒子一般具有平均粒度為至少0.5微米，例如，至少1.0微米。一般而言，平均粒度不超過20微米。

在塗覆浴中，大粒子和小粒子之相對量係經選擇，以在最後塗層獲得所要量之大粒子，而小粒子之量可使含有大粒子之塗層有效粘附於非微粒載體。一般言，以大粒子及



五、發明說明 (5)

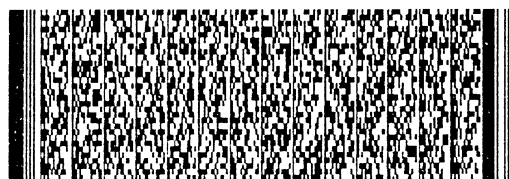
小粒子之總量為準，塗覆浴中所用小粒子之量為0.1至10重量%。

本發明大粒子電泳塗覆於載體之這一方面也適用於電泳塗覆多孔載體(具有一定厚度之三維載體-其中塗層係施塗於載體之外部或內部)，以及電泳塗覆密實或非多孔載體-其中塗層基本上僅施塗於載體外部。

藉由電泳塗覆施塗粒子塗層之產品或載體為可接受電荷者。該產品可僅用導電材料形成，或由導電與非導電材料之混合物形成，設若整個產品可接受電荷，可單獨或組合使用於形成由物料三維網構所構成產品之全部或一部份之代表性導電材料實例，可提及者有金屬，碳以及導電聚合物及/或陶磁。代表性較佳金屬實例，可提及者有：不銹鋼，Fe-Ni或Fe-Cr合金，Fe-Cr-Al合金，銅，鎳，黃銅等等。

塗覆之產品或載體可為美國專利5,304,330號，5,080,962號，5,102,745號或5,096,663號所述類型。

物料三維網構可為由纖維或鐵絲所構成者，如鐵絲或纖維網，金屬毡或紗網，金屬纖維濾器或紙及類似物，或可為由燒結多孔金屬粉所形成之多孔金屬複合物。壓實粉末及/或鐵絲或纖維即可定出具有一定厚度之物料三維結構。一般而言，含有均勻金屬之物料三維結構之厚度至少5微米，且一般不超過10毫米。根據較佳具體例，含有均勻塗層之網構厚度為至少50微米，且更佳為至少100微米，而一般不超過2毫米。



五、發明說明 (6)

一般而言，當產品為物料之纖維狀網構時，纖維之厚度或直徑為小於500微米，較佳小於100微米，而更佳小於30微米。

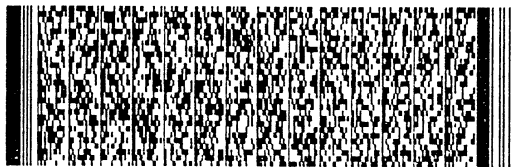
塗覆之產品較佳係由各層中纖維任意定向之眾多纖維層所構成，且根據本發明，產品內部以及外部之纖維均以微粒塗料塗覆而形成多孔塗層。

藉由電泳塗覆方法，以塗層施塗於物料三維網構之粒子一般具有不超過100微米，且大多數情形不超過10微米之平均粒度。一般而言，此等粒子之粒度為至少1毫微米，較佳至少2毫微米。粒子可為膠態粒子或膠態粒子之混合物及/或膠態粒子與一種或多種非膠態粒子之粒子之混合物。

所形成塗層之厚度可變化。一般而言，厚度為至少1微米，且一般而言不大於100微米。

欲塗覆於載體上之粒子可由單一材料或多種材料(二，三或更多種不同材料)所構成。例如，材料可為二種或三種材料之絡合物，如離子或經吸收絡合物。

根據本發明塗覆之產品之內部，其孔隙度足以令構成塗料之粒子滲透或移入三維網構中。因此，三維物料之孔隙大小及構成塗料之粒子之粒度，事實上，即決定了粒子滲透及塗覆物料三維網構內部之距離及/或網構中之塗層厚度。孔隙愈大，根據本發明可均勻塗覆之塗層厚度愈大。一般而言，塗覆之產品之平均空隙孔為至少10微米，較佳至少20微米，較佳空隙體積為60-90%(空隙百分率為開放



五、發明說明 (7)

體積與總體積之比乘100)。因此，將粒度和欲塗覆產品之孔隙大小調和，即可藉由改變欲塗覆物料之孔隙大小控制塗料滲透或移入多孔產品之內部。

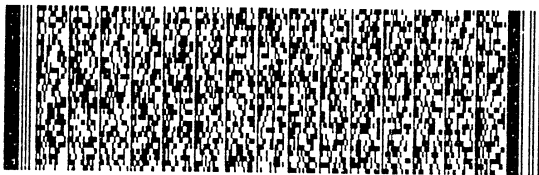
塗覆之產品或載體可在其整個厚度上具有不同孔隙大小，且在本發明之範圍內，其所涵蓋的為塗覆之三維產品將整體具有均勻孔隙度或其孔隙度將不同，及此種產品可層合及/或由相同或不同材料所組成及/或可具有眾多層。形成三維網構且欲電泳塗覆之物料可塗覆或不塗覆，而此種三維網構可具有陷入或含於其中之粒子。一般而言，此等粒子，若有時，其粒度為1-300微米。

用作為塗料之微粒材料可由單一材料或材料之混合物所構成，而當使用混合物時，粒子可為由小粒子(溶膠)粘附於大粒子所構成之複合物。

材料及其粒度以及塗覆條件之選擇須予協調以確保粒子保留足夠的電荷以進行電泳塗覆。因此，在某些情形，例如以大粒子(例如觸媒載體或觸媒形式之大粒子)塗覆載體時，塗料混合可包括適當溶膠，其全部或一部份粘附於大粒子以提供足夠之電荷及/或結合性質以產生本發明之微粒塗層。

應了解的是，在本發明之範圍內，以塗料施塗之微粒材料可為大於溶膠之粒子，該大粒子可以添加或不添加溶膠，較佳添加溶膠之塗料施塗。

在有些情形，可能需要在塗覆之前將產品加以處理以便利塗覆及/或改良塗層之粘附；例如，酸蝕或以含氧氣體



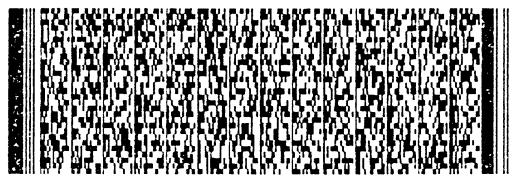
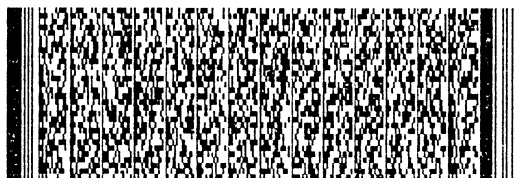
五、發明說明 (8)

作氣體處理。

在較佳具體例中，施塗於多孔物料三維網構之粒子可為觸媒粒子或觸媒載體及/或含有活性觸媒或前驅物之觸媒載體及/或觸媒前驅物。在此一具體例中，粒子較佳在物料三維網構之界定厚度上形成均勻塗層，而此物料三維網構為多孔(具空隙體積)，且在此物料上之粒子塗層亦為多孔。依此方式，可提供其中有高空隙體積之整個觸媒結構，且其中觸媒均勻分佈於三維網構內部之界定厚度。

在粒子為觸媒前驅物之情形時，產品在沉積粒子之後即予以處理將觸媒前驅物轉化成活性觸媒。在沉積於物料三維網構中之粒子為觸媒載之情形時，則活性觸媒或觸媒前驅物可藉例如噴塗、浸塗或浸漬施塗至此種載體。

觸媒活性材料及前驅物可為多重。例如，以代表性而非限制性實例言之，觸媒活性材料可包含一種或多種族 VIB, VIIB, VIII 觸媒活性金屬，金屬氧化物或硫化物及其混合物，及視情況包括活性劑如磷，鹵素或硼；或族 VIB, VIIB, VIII 觸媒活性金屬，金屬氧化物或金屬硫化物或金屬硝化物及視情況包括活性劑如磷，鹵素或硼及其混合物，沉積於耐火金屬氧化物基底上如氧化鋁，氧化矽，氧化矽/氧化鋁，氧化鈦，氧化鋯等等及其混合物，及鋁矽酸鹽如天然或合成沸石如沸石 X，沸石 Y，沸石貝他，ZSM-5，offretite，絲光沸石，erronite 等及其混合物上。氧化物，像氧化鋁，沸石，氧化鋯，氧化矽，氧化鈦相，氧化鈮相，過渡氧化鉛，鋅相皆可自懸浮液，例如



五、發明說明 (9)

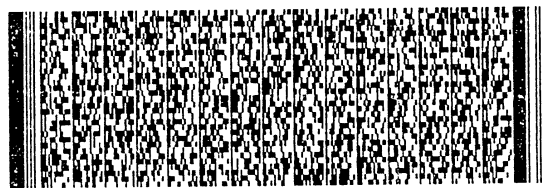
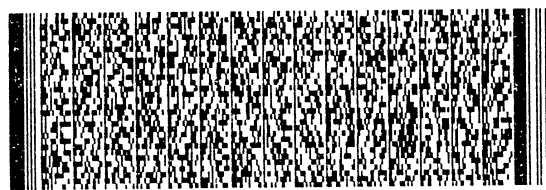
以毫微米或微米子，或自該等化合物之溶膠或兩者之混合物直接沉積，經塗覆粒子可包括碳載體，如碳黑，氧化之碳載體，碳分子篩等等，多孔或非多孔。懸浮液中固體之濃度可在0.01至80重量%間變化。

一般而言，施塗於三維物料(觸媒，觸媒載體，觸媒前驅物)之粒子為無機粒子。

使用塗覆浴時，塗覆浴在有些情形可包括額外藥劑，如穩定劑，粘結劑，流動性增強劑等等，且在有些情形，單一材料可在這一方實現眾多功能。作為代表性穩定劑，可提及者有：聚合物，像聚丙烯酸，丙烯胺，有機第四銨化合物或其他特殊混合物，此等係根據欲塗覆之粒子加以選用。

藉由選擇適當粘結劑/穩定劑，不同材料即可同時沉積，此意指彼等同時遷移至欲塗覆之物件且同時沉積。沉積之是係藉系統中之遷移速度及粒子濃度測定。溶膠之優點為其在隨後熱處理時不會熱分解；大多數情形都使用熱處理來使塗層與基質間達到適當粘結。例如，為獲得氧化物與金屬線間有極強附著之珐瑯氧化鋁塗層，係將氧化鋁粉末懸浮於含水系統中並加入氧化鋁溶膠以獲得，例如，氧化鋁在此種含水系統中之濃度介於1與30重量%之間。沉積後，即將物件烘乾並煨燒。經烘乾及煨燒之溶膠即為氧化鋁的一種很好粘結劑。此外，在塗覆過程中，溶膠即作為穩定劑並提供氧化鋁粒子流動性。

根據本發明製備觸媒時，該觸媒可以各種不同方式施塗



五、發明說明 (10)

於載體。

在一具體例中，微粒觸媒載體可根據本發明電泳塗覆施塗於載體，接著例如藉噴塗或浸漬將觸媒溶液施塗至經塗覆產品。

在另一具體例中，無載體觸媒粒子可根據本發明施塗於載體。

在進一步具體例中，其上施塗觸媒或觸媒前驅物之微粒觸媒載體係根據本發明塗覆於載體上。

在以上任一程序中，電泳塗覆混合物中加或不加粘結劑，電泳塗覆都可完成。

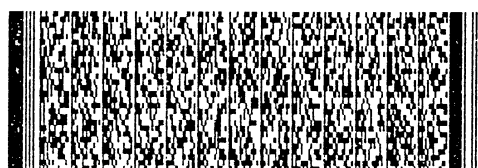
在進一步具體例中，粘結劑可在以微粒材料塗觸之前或之後施塗至三維網構，而此等粘結劑較佳係根據本發明電泳塗覆予以施塗。

在又一具體例中，多層塗層可以多重塗覆步驟施塗於相同產品，該等塗層可為相同或相互不同。

在還有另一具體例中，在電泳塗覆時，除藉由電泳塗覆施塗之微粒外，也可施塗一種材料於非微粒載體上。

這些和其他具體例，熟諳本技藝者由此處之教示，應可明白。

由物料三維網構所構成之產品具有藉由使用電泳塗覆或沉積方法施塗於其上之粒子；該電泳方法可為本技藝所知類型。此種已知電泳塗覆或沉積程序並未預期可有效施塗於由物料多孔三維網構所構成之產品或載體(具有厚度之產品)內部和外部，因為早先預期的，粒子僅可施塗於



五、發明說明 (11)

此種三維網構之外部表面而非外部和內部表面兩者。

根據本發明，由物料三維網構所構成之產品係以正極或負極連接至電源，視欲施塗於此種產品之粒子之電荷而定。粒子係以在適當液體介質中之懸浮液使用以供施塗於產品或載體。因此，欲施塗粒子之產品即形成該程序中所用極或電極之一。

施塗於載體之粒子之速度及量，及因此塗層之厚度可藉控制電流(其係藉電泳沉積參數如程序中所用電壓及粒子懸浮液之固體含量，及添加劑測定)及塗覆過程之總時間控制。

塗覆程序之後，通常將經塗覆多孔體烘乾，及如需要，可進行一項或多項處理步驟。

更特定言之，係將欲塗覆之物件浸入塗覆懸浮液中。電極平行於被視為片狀之物件之幾何表面放置。電極可由金屬(例如，不銹鋼)構成。視懸浮粒子之表面電荷而定，欲塗覆之物件為十或一極(陰極或陽極沉積)。沉積過程通常在恒電壓下進行，視整個系統(電極大小/距離)之形狀及懸浮液性質而定。一般而言，其相關性如下：

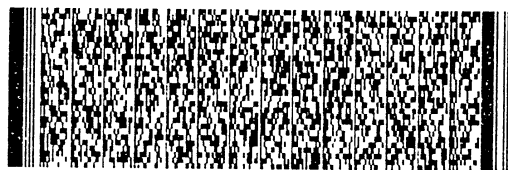
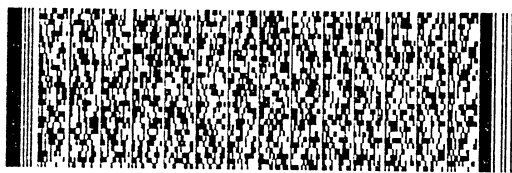
$$I = n_2 * Q^2 / \eta * Uv / d$$

I = 電流

n_2 = 膠態粒子濃度

Q = 膠態粒子電荷

η = 膠態粒子粘度



五、發明說明 (12)

U = 電壓

v = 電極間體積

d = 電極之距離

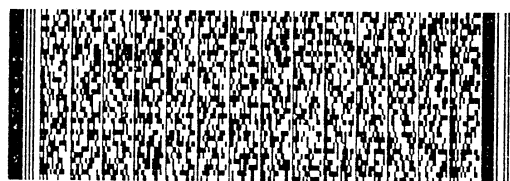
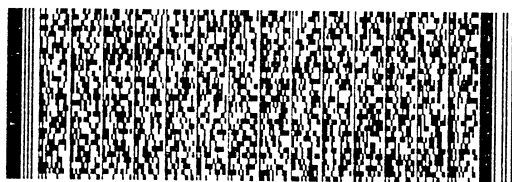
塗層沉積之後，即將已塗覆之物件於 0°C 與 150°C 之間烘乾。接著進行第二加熱步驟以使塗層適當粘結於表面並使塗層本身對磨損及其他影響更穩定。特定加熱週期及條件視塗層而定。使用溶膠時，加熱週期將使適當結晶相形成。氧化鋁溶膠，例如，可在 110°C 下烘乾，其後在惰性或含氧氛圍中於 550°C 下處理而成過渡-氧化鋁。

因此，根據本發明，可將均勻塗層施塗於幾乎整個物料達多孔三維網構內部之界定厚度。例如，若此種三維網構係由纖維或鐵絲或其混合物所構成，則在界定厚度內之每一纖維及鐵絲都可用此等粒子均勻塗覆。

雖然在較佳具體例中，物料之整個厚度幾乎全部塗有粒子，但此等粒子塗不滿整個厚度也在本發明之精神及範圍內。同時，在三維結構內有各種不同塗層厚度也可在本發明之精神及範圍內。

如以上所示，本發明藉由使用溶膠或膠體更有效將較大粒子電泳塗覆於載體或產品之此一方面適用於基本上僅塗覆外部之多孔載體之電泳塗覆，以及內部及外部兩者皆塗覆之多孔載體之塗覆。

本發明進一步係有關於觸媒反應器，其中反應器含有至少一固定觸媒床，該床係由本發明之經塗覆，多孔，三維



五、發明說明 (13)

產品所構成。

多孔，三維產品之塗層包括適當觸媒。塗層全都或一部係藉上述電泳程序施塗於產品或載體，其中電泳施塗之塗層係由觸媒單獨，或觸媒與載體之組合或載體所構成，且在唯有觸媒載體係藉電泳塗覆之情形時，觸媒才藉另一程序，例如，噴塗或浸塗或浸漬施塗。

經塗覆產品之空隙體積較佳為至少45%，較佳至少55%，更佳至少65%。一般而言，空隙體積不超過95%，較佳不超過90%。"空隙體積"一詞，在此處所用，係藉經塗覆產品之開放體積(無觸媒及形成網之材料)除以經塗覆產品之總量體積(開孔，網材及塗層)測定，再剩100。

反應器含有至少一個觸媒床，而此種觸媒床可由一層或多層本發明之經塗覆產品所形成。在大數情形，觸媒床係由多層此種經塗覆產品所構成。

經塗覆產品，根據本發明，可形成各式各樣形狀，而因此可用作為觸媒反應器的填充元件。因此，例如，網狀物可製造成波浪形填充元件，其中形成固定觸媒床之每一波浪形填充元件係由經塗覆產品所形成。觸媒床可由眾多此種波浪形元件所形成，而各元件可以各種不同形狀或形式安排。

根據本發明之另一方面，其提供者為一種觸媒結構，其係由眾多纖維層(各層形成物料三維網構)所構成；纖維在各該層中任意定向，且纖維塗有多孔微粒塗層，其中微粒塗層係以微粒狀施塗於纖維。



五、發明說明 (14)

因此，製造觸媒結構時，包含觸媒或觸媒前驅物或觸媒載體(觸媒載體可包括或不包括觸媒或觸媒前驅物)係在塗覆過程時以粒子形式施塗至纖維。

根據本發明之一方面，其提供者為一種製造觸媒結構之方法(及所得產品)；該觸媒結構係由以包含觸媒之微粒塗料塗覆之載體結構所構成。載體結構是一種多孔網狀結構，由多層任意定向之纖維所構成，其中網狀結構內部之纖維及網狀結構外部之纖維均塗覆微粒塗料。根據本發明，微粒塗料之粒子在施塗於纖維時係粒子之形式。

因此，根據本發明之一方面，其提供者為一種多孔非微粒載體，其係由眾多層纖維(較佳任意定向)所構成，其中多層之纖維以包含觸媒之微粒塗料塗覆，其中塗料之粒子係以粒子施塗於纖維。

以塗料施塗之粒子可為(i)可包括或不包括觸媒或觸媒前驅物之觸媒載體或(ii)觸媒或(iii)觸媒前驅物。

在粒子為不含觸媒之觸媒載體之情形時，觸媒可加至塗覆於纖維上之載體粒子。在粒子為或包括觸媒前驅物或粒子為含有觸媒前驅物之觸媒載體之情形時，觸媒前驅物係以本技藝所知程序轉化成觸媒。

觸媒結構所用纖維可為以上所述類型，且所得觸媒結構也可具有以上所述性質(空隙體積等等)。

本發明此一方面所用之載體結構係由眾多層任意定向之纖維所構成，而因此為非本技藝所用纖網結構且不同。特定言之，纖網結構包括單層物料。



五、發明說明 (15)

因此，根據本發明之一方面，其提供者為一種供觸媒反應器用之三維觸媒載或填充料，其中載體或填充料係由具有上述特徵之經塗覆，多孔，三維產品所形成。

反應器-特別是本發明之固定床反應器-中使用經觸媒塗覆之填充料，可提供一種或多種以下改良：低副產品形成(改良選擇率)；高體積活性/每單位反應器體積；增加之觸媒壽命，逆向混合減至最少或消失；底壓力降；改良之反應物及/或產品以液體及/或氣體之混合；高觸媒之幾何表面積與體積比；改良之質量及熱傳送等等。

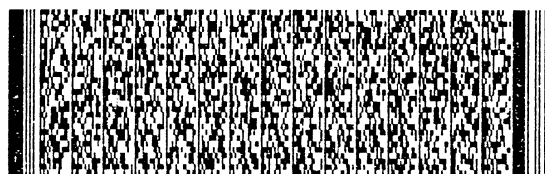
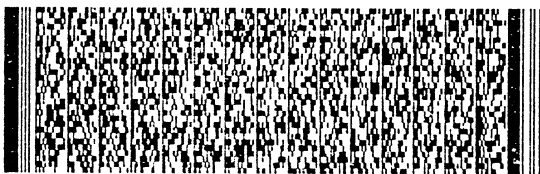
觸媒反應器可用於各式各樣化學反應，作為此等化學反應之代表性實例，可提及者為氫化反應，氧化反應，脫氫反應，觸媒或蒸汽重整，烷基化反應，氫處理，縮合反應，氫裂解，醚化反應，異構化反應，選擇性觸媒還原，及揮發性有機化合物之觸媒移除等等。

根據本發明之另一方面，其提供者為一種電泳塗覆一種物料之方法，其方式為能降低有關物料上塗層之"邊部效應"。

"邊部效應"為一種其中塗覆中之物料在邊部周圍比其他部份，尤其是中間部份接受更厚塗層之效應。

雖然降低此處所述"邊部效應"之能力特別適用於以上所述三維物料之電泳塗覆，但本發明在這一方面之教示也適用於多孔物料(其中僅物料表面塗覆)之電泳塗覆。

根據本發明之此一方面，"邊部效應"降低，將導致經塗覆物料邊部周圍之塗層厚度與經塗覆物料之其他部份間之



五、發明說明 (16)

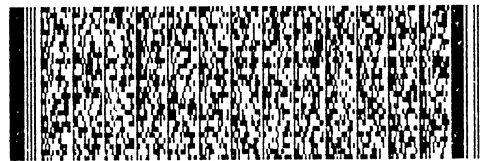
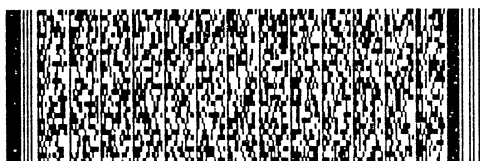
差異減至最少；亦即，在同一表面上，物料邊部之塗層厚度基本上等於物料其他部份之塗層厚度。

根據本發明降低邊部效應之具體例，此種邊部效應係藉電泳塗覆物料而降低，其所用方式為使包含欲塗覆物料之電極，及與包含欲塗覆物料之電極相鄰之相反極性之電極間之場像中斷。申請人已發現，邊部效應可藉中斷或改變包含欲塗覆物料之電極與相鄰相反極性之電極間之場像而降至最低。此等邊部效應降低不必使用中斷平衡電極即可完成。因此，根據本發明之一方面，電泳塗覆係藉使用非均質或非均勻場像而成。

在另一具體例中，電泳塗覆過程之邊部效應係藉電泳塗覆一種物料而減至最低，其所用方式為使包含欲塗覆物料之電極及與欲塗覆物料相鄰之相反極性之電極之剖面，與此電極間塗覆浴之剖面相互相等。因此，此等電極之形狀及外部尺寸，及此等電極間塗覆浴之外部尺寸基本上相等。申請人已發現，此等尺寸之使用會降低邊部效應。

根據另一具體例，包含欲塗覆物料之電極及與包含欲塗覆物料之電極相鄰之相反極性之電極間之距離係選擇在一數值，其在此種電泳塗覆時使邊部效應降至最低。申請人已發現，藉由降低此等電極間之距離，邊部效應即可降低。在較佳具體例中，包含欲塗覆物料之電極及/與此等電極相鄰之相反極性之電極間之距離為小於100毫米，一般小於1毫米。

在另一具體例中，包含欲塗覆物料之電極與相鄰之相反



五、發明說明 (17)

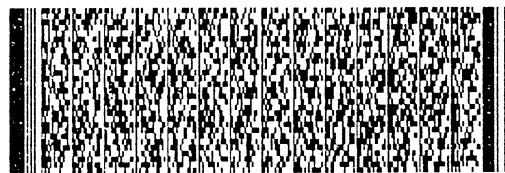
極性之電極間，放置一介電材料，此種介電材料有開孔，且其介電常數不同於塗覆浴中懸浮液者。較佳為，此種介電材料之介電常數大於塗覆浴中懸浮液之介電常數至少10倍。

介電材料中之開孔一般占介電材料面積之10%至90%。特定言之，開孔或眾多開孔之大小或面積小於欲塗覆物之大小或剖面積。

在進一步具體例中，電泳塗覆係以下述方式進行，即鄰近包含欲塗覆物料之電極且極性與其相反之電極係由眾多分開之電極所構成，每一電極均小於包含欲塗覆物料之電極。因此，事實上，極性與包含欲塗覆物料之電極相反且鄰近欲塗覆物料之電極每一支皆係由眾多針狀電極所構成，固定或放置於介電材料中，且針電極相互隔開。此等針電極會產生非均勻或中斷之電場，而改進電泳塗覆之均勻性，即，降低邊部效應。

涵蓋在本發明內的是，可使用降低邊部效應之上述技術之組合。因此，可使用二種或多種此等技術以改良塗層之均勻性。在這一方面，例如，使用其中電極之尺寸與電極間之浴具有基本上完全相同尺寸之技術時，電極間之距離須經選擇以使欲塗覆物料與鄰近相反極性之電極間之距減至最小，藉以改良塗層之均勻性。同樣地，在有些情形，以上二種技術可和在相鄰兩電極間使用具適當開孔之介電材料合併使用。

使用具有適當開孔之介電材料時，塗層厚度之均勻性可



五、發明說明 (18)

控制以提供各種不同塗層厚度差異。因此，可控制此種介電材料之開孔，以致塗覆中物料之中間部份具有較邊部為大之塗層厚度，及邊部之塗層厚度較中間部份為大。然而，在較佳具體例中，藉由適當控制介電材料之開孔，即可降低邊部效應，並在塗覆物料之一定平面之剖面積上獲得均勻塗層。

附圖顯示本發明之具體例，其中：

圖1為電泳塗覆裝置之簡化示意圖；

圖2為具有降低邊部效應裝置之電泳塗覆裝置之簡化示意圖；

圖3為降低邊部效應之電極之簡化示意圖；

圖4為降低邊部效應之電泳塗覆裝置之簡化示意圖；

圖5為包括欲塗覆物料定位裝置之電泳塗覆裝置之簡化示意圖。

主要元件代表符號

1	電極	10	膠態流體
15	容器	20	欲塗覆物件
21	產品電極	22	相反極性之電極
23	介電材料	24	隙縫
31	針狀電極	32	介電材料
41	包含欲塗覆物料之電極		
42	極性相反之電極	43	極性相反之電極
44	槽	46	電泳塗覆塗料
60	薄片	61	距離固定器
62	電極	63	電極

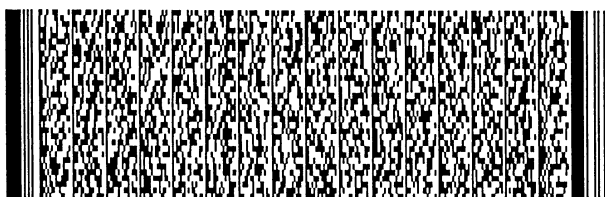
五、發明說明 (19)

64 容器

67 電極

圖 1顯示沉積裝置之一實例。由導電板(例如不銹鋼)所製造之電極(1)係浸沒於膠態流體(10)中，其再全部置入容器(15)中。欲以膠態粒子塗覆之物件則置於兩電極間。配置之形狀可變化，故可使用一支電極或二支以上電極。欲塗覆物件(20)可置於二電極間，或單一電極反面，或二支以上電極配置之間。

圖 2所示為塗覆裝置之概略圖，該裝置包括介於包含欲塗覆產品之電極與相反極性之電極間之介電材料。如圖 2所示，產品電極為 21，相反極性之電極為 22，及介電材料為 23，其包括隙縫 24。雖然如上所示，介電材料具有隙縫，



五、發明說明 (19)

但介電材料也可有其他開口且本發明之範圍內。例如，開口可為正方形或長方形口，或介電材料有眾開口。

請閱圖3，所示為電極，其中電極係由眾多分開獨立之電極所構成，該等電極作為一電極使用，其極性與包含欲電泳塗覆物料之電極相反。如圖3所示，此種電極係由介電材料32中眾多針狀電極31所構成。

圖4中所示為電泳塗覆設計之概略圖，其中包含欲塗覆物料之電極，極性與其相反之電極及電極間之塗覆浴基本上具有相同尺寸。如圖4所示，包含欲塗覆物料之電極以41表示，而極性相反的兩電極則以42及43表示。如所示，電極41，42及43基本上相同尺寸，而用以盛裝電泳塗覆塗料46之槽44之高度及寬度，應使槽內電泳塗覆材料之高度可維持基本上相等於電極之高度。

如上所示，用以降低本發明邊部效應之技術特別適用於藉電泳塗覆進行物料多孔三維網構之塗覆，其方式為除物料外部外，應使此種三維網構之內部至少一部份被塗覆。然而，此等技術也可用以塗覆非多孔物料之表面。

在本發明之較佳但非限制性具體例中，電泳塗覆係以薄片與相反極性之每一電極間之距離為50毫米之方式進行電極，試片及浴剖面之大小為30×30厘米。在這一方面，此種配置可藉使用固定器將欲塗覆薄片固定在距另一電極所要距離之處。薄片係固定在可活動之容器箱內。容器再置入塗覆裝置與烘乾裝置中。可移動容器裝有電極，其設計能使網狀薄片"藉重力自行定位"(距離固定器)。電接觸係



五、發明說明 (20)

經由距離固定器引導，故無需外部電接觸。這使得過程容易應付，可靠且能簡單自動化。

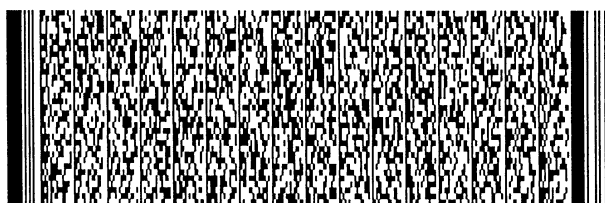
請參閱圖5，其所示電極62形式之第一壁，電極63形式之第二壁及底部非導電壁66所構成之容器或室64。如圖5所示，欲塗覆之薄片60放入沉積容器64內(圖5a)；及(薄片60"未固定"靜置在沉積室或容器64中(圖5b)。容器傾斜成45°角(圖5c)，而薄片60掉在距離固定器61上，其包括極性與電極62及63相反之電極67。

電泳沉積時電流之輸送係受膠態粒子之電荷輸送及離子輸送支配。後者非所欲，因為這是一種無任何益處之電流輸送。因此，離子濃度應保持最低。

本發明將下列實例進一步加以說明；然而，本發明範圍不受彼等所限：

實例1：將珐瑪氧化鋁併入一片金屬毡上及中之構型及方法。

槽裝有氧化鋁溶膠，其粒子大小自1至60毫米，較佳10-30毫米。該系統藉添加硝酸或醋酸穩定而建立足夠長之擱置壽命。含水溶液較佳，因此等系統容易處理。溶膠中氧化鋁之固體濃度為介於1與30重量%，較5-10重量%之間。不銹鋼板之正電極較佳，當負電之電極為欲塗覆之物件時；該正電極可由例如1毫米厚金屬毡所組成，而金屬毡係由20微米厚金屬纖維所作成，具90%空隙體積及平均空隙開口20微米。欲塗覆物件之大小為10×10厘米。沉積時施加電流，電壓介於10與20伏特之間，而電流則介於



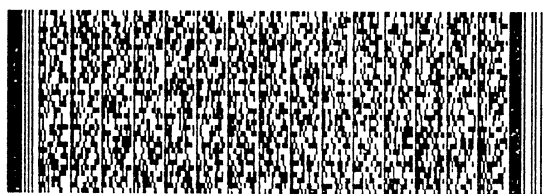
五、發明說明 (21)

0.1與100毫安培/平方厘米試片表面之間，較佳10-40 mA/平方厘米面積。沉積1至10分鐘後，自槽中取出試片，烘乾使水蒸發，然後燒結(例如，在溫度500°C-550°C下1至3小時，較佳500°C下1小時)，以形成珈瑪氧化鋁，其適當地粘結於金屬表面並具適當活性表面介於100與300平米/克之間。視濃度電流及沉積時間而定，達30%之氧化鋁負載量可併入金屬毡中。

實例2：溶膠和粒子之共沉積

粒米粒子之懸浮液具有電泳流動性，而固體粒子會移動進入欲塗覆物件之纖維網構中。具有較佳0.5-10微米大小之此等微米大小之粒子可為氧化鈦，氧化鋁，浮石或任何其他化合物。視粒子之本質而定，可藉由粒子與溶膠共沉積來改良粒子在金屬線表面上之附著。溶膠係用作為粘著劑以將粒子與纖維表面及粒子相互連接。該過程以含有溶膠(毫微米粒子)，濃度自1%以下至達20%或甚至更高之微米粒子之穩定懸浮液開始。使懸浮液/溶膠混合物接受電泳沉積，會造成毫微米粒子(即溶膠)及微米粒子兩者移向纖維網構。在纖維表面之共沉積即開始進行。結果，微米粒子藉由溶膠而更牢固附著於金屬表面；在加熱至溫度高於100°C後，烘乾之塗層開始固化，而溶膠開始形成結晶態。微米粒子埋入多孔薄膜塗層中，而藉此堅固附著於金屬。

本發明之經塗覆產品可用於許多用途，包括，但不限於，用作為觸媒，隔膜，特殊蒸餾塔之塔內填充料(非觸



五、發明說明 (22)

媒或觸媒式)；傳感器；隔膜以外之隔離裝置；吸收塔之吸收劑。這些及其他用途，熟諳本技藝者自此處之教示，應將明白。

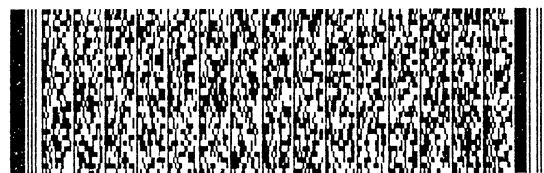
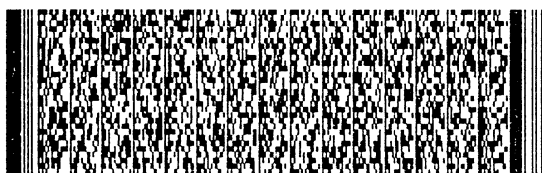
實例3：消除邊部效應之塗層

塗覆沉積室含有相同形狀之二板狀不銹鋼電極作為浴之剖面：30厘米×30厘米。電極相互間之距離為100毫米。

將水和氧化鋁溶膠粘結劑(40毫微米)混合：溶膠-粘結劑之量受氧化物粉末之氧化鉛(<3微米)之總量之支配，該總量在本實例為10重量%。溶膠-粘結劑之量為固體粉末之量之2重量%。將此混合物劇烈攪拌，並加入1重量%(以氧化物粉末之量為準)之第四胺。然後藉添加稀硝酸將pH調整至pH 4-4.5。最後氧化鋁(<3微米)粉末逐步加入，並一邊進一步攪拌懸浮液。

將懸浮液移至沉積裝置後，即將已在300°C下退火1小時之纖維網片(30×30厘米)插入兩電極間之中間平面。將10伏特之電壓施加於電極及纖維網。沉積時間60秒即足以使纖維網結構之內部裝載25重量%之氧化物粉末。

沉積之後，即自浴中取出網片，用吹風機將附著的液滴吹走，並用熱風烘乾。最後步驟為在500°C下在空氣中燒結1小時。從以上教示可知，本發明可有各種修正及變化，而因此在隨附申請專利範圍之範圍內，本發明可不必如已特別說明者實行。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：將一塗層施塗於包含具多孔三維網構物料之產品的方法、觸媒、及觸媒反應器)

一種由物料之三維網構所構成，以微粒載體塗覆之產品。該塗層可藉電泳塗覆程序施塗而將微粒塗料施塗於此種物料三維網構之表面或內部。在一具體例中，粒子為觸媒或觸媒前驅物或觸媒載體，而因此提供一種觸媒結構，其中觸媒可在具高孔隙體積之物料三維網構之內部及外部以塗層被支撐。邊部效應可藉塗覆時場線之控制或中斷降低。此外，較大粒子可藉使用較小粒子作為"膠料"電泳塗覆於產品上。

英文發明摘要 (發明之名稱：PROCESS FOR APPLYING A COATING TO A PRODUCT COMPRISING A POROUS THREE-DIMENSIONAL NETWORK OF MATERIAL, CATALYST, AND CATALYTIC REACTOR)

A product comprised of a three dimensional network of material is coated with a particulate support. The coating may be applied by an electrophoretic coating procedure to apply a particulate coating on the surface or into the interior portions of such three dimensional network of material. In one embodiment, the particles are a catalyst or a catalyst precursor or a catalyst support to thereby provide a catalyst structure in which catalyst may be



四、中文發明摘要 (發明之名稱：將一塗層施塗於包含具多孔三維網構物料之產品的方法、觸媒、及觸媒反應器)

英文發明摘要 (發明之名稱：PROCESS FOR APPLYING A COATING TO A PRODUCT COMPRISING A POROUS THREE-DIMENSIONAL NETWORK OF MATERIAL, CATALYST, AND CATALYTIC REACTOR)

supported as a coating in the interior and on the exterior of a three-dimensional network of material having a high void volume. Edge effects may be reduced by control or disruption of field lines during the coating. In addition, larger particles may be electrophoretically coated onto a product by the use of smaller particles which function as a "glue".



六、申請專利範圍

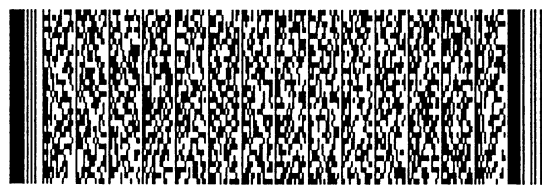
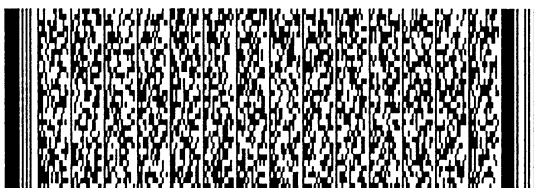
1. 一種將一塗層施塗於包含具多孔三維網構物料之產品的方法，包含：

藉由使用包含欲施塗為塗層之液體及粒子之塗覆浴之電泳塗覆網構，以便電泳塗覆包含眾多層纖維之多孔三維網構物料之外部及至少一部份內部，該等粒子係懸浮於液體中，該等粒子包含自一觸媒載體所組成之族群中所選出之至少一員，一未受承載之觸媒前驅物，一受承載之觸媒，以及一未受承載之觸媒，該等粒子包括至少第一及第二部份，該第一部份之平均粒度為至少0.5微米，該等粒子之第二部份具有平均粒度為小於150毫微米，該等粒子之第二部份之存在量能有效在該包含至少粒子第一及第二部份之物料上形成電泳塗覆，而其中該被塗覆產品之空隙體積為至少45%。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中三維網構物料之厚度為至少50微米，及網構之纖維包含直徑或厚度小於100微米之纖維。

3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該物料之電泳塗覆包括在一電泳塗覆浴中，藉由施加一電壓於包含該物料之第一電極與第二電極間，該電泳塗覆係以第一及第二電極間中斷之電場線進行以降低該物料邊部與該物料其他部份間厚度之差異。

4. 根據申請專利範圍第3項之方法，其中該第一及第二電極相互隔開一定距離放置，而在第一及第二電極間產生非均勻電場線。



六、申請專利範圍

5. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中該第二電極係由眾多隔開電極所構成，以產生非均勻場線。

6. 根據申請專利範圍第3項之方法，其中具有開孔之介電材料在該塗覆時係在第一與第二電極之間；該材料之介電常數與浴之介電常數不同。

7. 根據申請專利範圍第3項之方法，其中第一及第二電極之剖面區域與第一及第二電極間之塗浴部份之剖面區域基本上相同。

8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該第二部份具有平均粒度為小於2毫微米。

9. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中該第二部份具有平均粒度為20至40毫微米之間。

10. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該第一部份具有平均粒度為至少1.0微米。

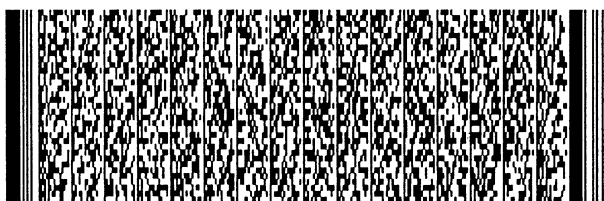
11. 根據申請專利範圍第10項之方法，其中該第一部份具有平均粒度為不超過20微米。

12. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該塗層係施塗至該物料之內部，並滲透至物料內部到深度為至少5微米。

13. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該等纖維之厚度為小於500微米。

14. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中該等纖維之厚度為小於100微米。

15. 根據申請專利範圍第14項之方法，其中該等纖維之



六、申請專利範圍

厚度為小於30微米。

16. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中被塗覆之該產品具有平均空隙開口為至少10微米。

17. 根據申請專利範圍第16項之方法，其中被塗覆之該產品具有平均空隙開口為至少20微米。

18. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中被塗覆之該產品具有之空隙體積為至少55%。

19. 根據申請專利範圍第18項之方法，其中被塗覆之該產品具有之空隙體積為至少65%。

20. 根據申請專利範圍第19項之方法，其中被塗覆之該產品具有之空隙體積不超過95%。

21. 根據申請專利範圍第20項之方法，其中被塗覆之該產品具有之空隙體積不超過90%。

22. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該物料之厚度為至少5微米。

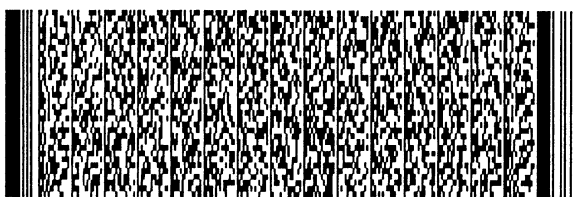
23. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該物料之厚度為不超過10毫米。

24. 根據申請專利範圍第23項之方法，其中該物料之厚度為至少50微米且不超過2毫米。

25. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中在該等纖維之多數層之每一層之各纖維係以隨機方式定向。

26. 一種將一塗覆施塗於包含具多孔三維網構物料之產品的方法，包含：

電泳塗覆包含眾多層纖維之多孔三維網構物料之外部



六、申請專利範圍

及至少一部份內部，其方式係藉電泳塗覆將平均不超過100微米粒度之粒子塗覆於該產品之外部及至少一部份內部，以便在該等纖維上形成一微粒塗層，該等粒子包含自一觸媒載體、一無載體觸媒前驅物及一無載體觸媒所組成之族群中所選出之至少一員，且其中被塗覆之該產品具有之空隙體積為至少45%。

27. 根據申請專利範圍第26項之方法，其中該等粒子係含有觸媒或觸媒前驅物之觸媒載體，而該觸媒或觸媒前驅物包含少於100微米之直徑或厚度。

28. 根據申請專利範圍第26項之方法，其中該等粒子之平均粒度不超過10微米。

29. 根據申請專利範圍第26項之方法，其中該物料之電泳塗覆包括在一電泳塗覆浴中，藉由施加一電壓於包含該物料之第一電極與第二電極間，該電泳塗覆係以第一及第二電極間中斷之電場線進行以降低該物料邊部與該物料其他部份間厚度之差異。

30. 根據申請專利範圍第26項之方法，其中該塗層係施塗至該物料之內部，並滲透至物料內部到深度為至少5微米。

31. 根據申請專利範圍第26項之方法，其中該等纖維之厚度小於500微米。

32. 根據申請專利範圍第31項之方法，其中該等纖維之厚度小於100微米。

33. 根據申請專利範圍第32項之方法，其中該等纖維之



六、申請專利範圍

厚度小於30微米。

34. 根據申請專利範圍第26項之方法，其中被塗覆之該產品具有之空隙體積為至少55%。

35. 根據申請專利範圍第34項之方法，其中被塗覆之該產品具有之空隙體積為至少65%。

36. 根據申請專利範圍第35項之方法，其中被塗覆之該產品具有之空隙體積不超過95%。

37. 根據申請專利範圍第36項之方法，其中被塗覆之該產品具有之空隙體積為至少90%。

38. 根據申請專利範圍第26項之方法，其中該材料之厚度為至少5微米。

39. 根據申請專利範圍第38項之方法，其中該材料之厚度不超過10毫米。

40. 根據申請專利範圍第39項之方法，其中該材料之厚度為至少50微米且不起2毫米。

41. 根據申請專利範圍第26項之方法，其中在該等纖維之多數層之每一層之各纖維係以隨機方式定向。

42. 一種觸媒，包含：

一觸媒係被塗覆成一微粒塗層於一多孔網狀結構體上，該多孔網狀結構體包含許多經隨機定向之纖維層，該等纖維具有少於100微米之直徑，該觸媒包含一由較大及較小粒子混合之微粒塗層，其中較大粒子之平均粒度為至少0.5微米且不大於20微米，而較小粒子之粒度小於150微米且存在量為至少0.1%之重量，以該等較大及較小混合



六、申請專利範圍

量為準，該塗覆有觸媒之網狀結構體上之空隙體積為至少55%。

43. 根據申請專利範圍第42項之觸媒，其中該塗覆著觸媒之網狀結構體之空隙體積為至65%。

44. 根據申請專利範圍第43項之觸媒，其中該塗覆著觸媒之網狀結構體之空隙體積為不大於95%。

45. 根據申請專利範圍第44項之觸媒，其中該塗覆著觸媒之網狀結構體之空隙體積為不大於90%。

46. 根據申請專利範圍第42項之觸媒，其中該觸媒包含一支承於一微粒載體之觸媒。

47. 根據申請專利範圍第42項之觸媒，其中該等較小粒子之粒度為至少2毫微米。

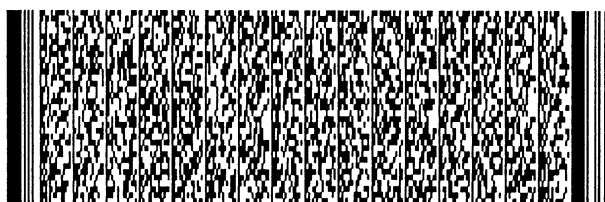
48. 根據申請專利範圍第47項之觸媒，其中該等較小粒子之粒度為20毫微米至40毫微米。

49. 根據申請專利範圍第42項之觸媒，其中該等較大粒子之平均粒度為至少1.0微米。

50. 根據申請專利範圍第42項之觸媒，其中該等纖維之直徑小於30微米。

51. 一種觸媒反應器，包含：

至少一個包含一觸媒之觸媒床，該觸媒包含一觸媒係被塗覆成一微粒塗層於一多孔網狀結構體上，該多孔網狀結構體包含許多經隨機定向之纖維層，該等纖維具有少於100微米之直徑，該觸媒包含一由較大及較小粒子混合之微粒塗層，其中較大粒子之平均粒度為至少0.5微米且不



六、申請專利範圍

大於20微米，而較小粒子之粒度小於150毫微米且存在量為至少0.1%之重量，以該等較大及較小混合量為準，該塗覆有觸媒之網狀結構體上之空隙體積為至少55%。

52. 根據申請專利範圍第51項之反應器，其中該塗覆著觸媒之網狀結構之空隙體積為至65%。

53. 根據申請專利範圍第52項之反應器，其中該塗覆著觸媒之網狀結構之空隙體積為不大於95%。

54. 根據申請專利範圍第53項之反應器，其中該塗覆著觸媒之網狀結構之空隙體積為不大於90%。

55. 根據申請專利範圍第51項之反應器，其中該觸媒包含一支承於一微粒載體之觸媒。

56. 根據申請專利範圍第51項之反應器，其中該等較小粒子之粒度為至少2毫微米。

57. 根據申請專利範圍第56項之反應器，其中該等較小粒子之粒度為20毫微米至40毫微米。

58. 根據申請專利範圍第51項之反應器，其中該等較大粒子之平均粒度為至少1.0微米。

59. 根據申請專利範圍第51項之反應器，其中該等纖維之直徑小於30微米。



83115824

圖式

本 告 公

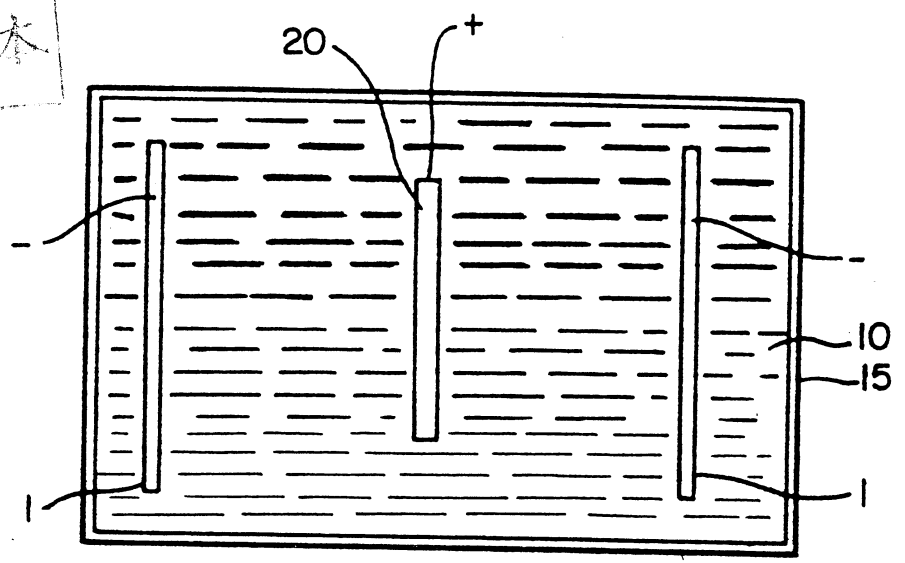


圖 1

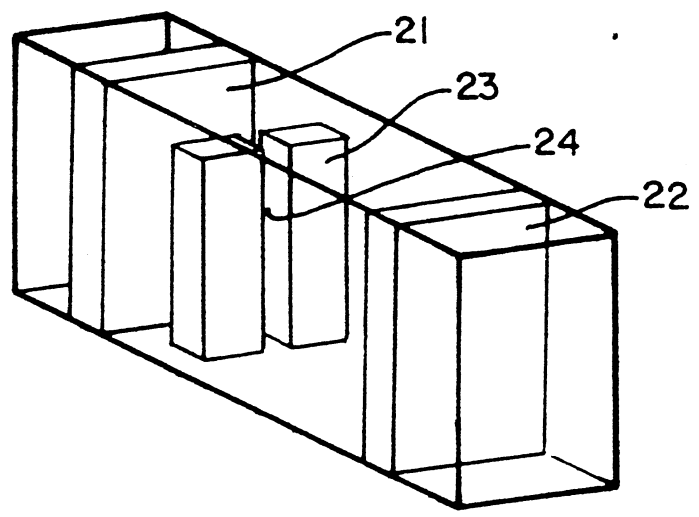


圖 2

圖式

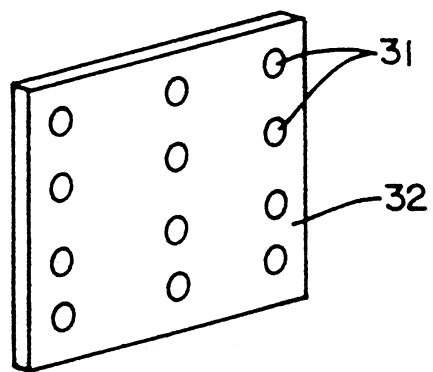


圖 3

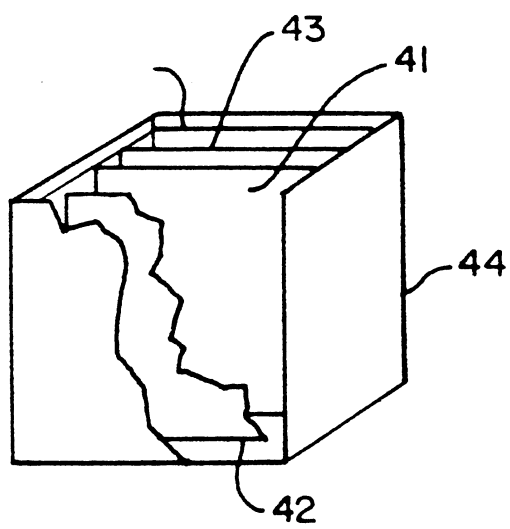


圖 4

圖式

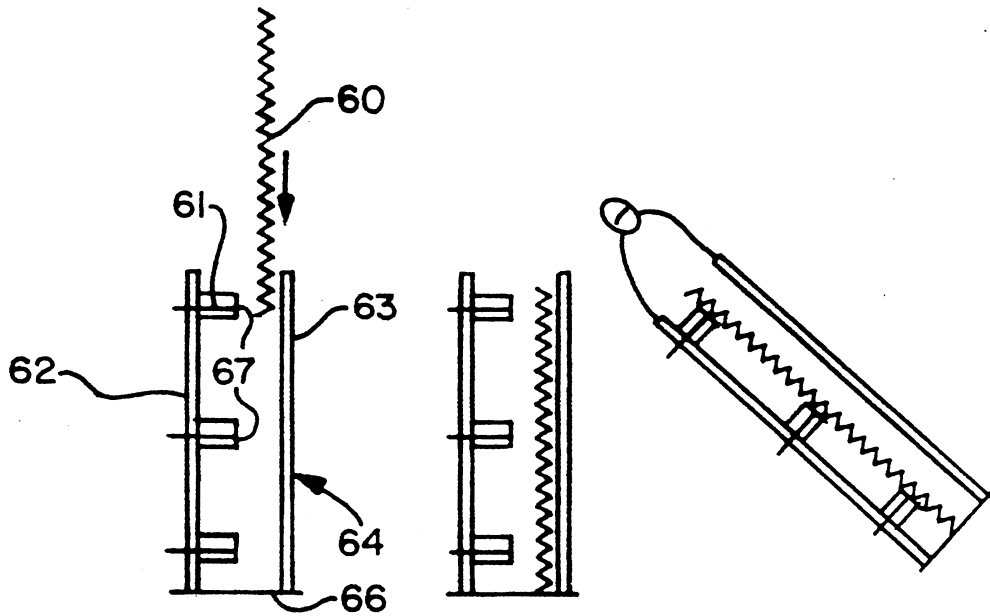


圖 5A

圖 5B

圖 5C