

# 公告本

11.1

A4  
C4

|      |            |
|------|------------|
| 申請日期 | 86.5.22    |
| 案 號  | 86106904   |
| 類 別  | B01J 21/00 |

(以上各欄由本局填註)

440466

## 發明專利說明書

|             |               |                                                                                                                                  |
|-------------|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 一、發明<br>名稱  | 中 文           | 具高表面積及經控制之孔隙分散的微-中孔材料之製法                                                                                                         |
|             | 英 文           | PROCESS FOR THE PREPARATION OF A MICRO-MESO POROUS MATERIAL WITH A HIGH SURFACE AREA AND CONTROLLED DISTRIBUTION OF THE POROSITY |
| 二、發明<br>創作人 | 姓 名           | 1. 卡露佩瑞高<br>Carlo Perego<br>2. 安琪拉卡拉堤<br>Angela Carati                                                                           |
|             | 國 籍           | 1. 義大利<br>2. 義大利                                                                                                                 |
|             | 住、居所          | 1. 義大利米蘭加納聖科尼里奧路15/E號<br>2. 義大利聖喬利安諾米蘭斯里帕比加路9/N號                                                                                 |
| 三、申請人       | 姓 名<br>(名稱)   | 伊尼技術股份有限公司<br>EniTecnologic S.p.A.                                                                                               |
|             | 國 籍           | 義大利                                                                                                                              |
|             | 住、居所<br>(事務所) | 義大利米蘭桑多納多米蘭斯艾夫馬里塔塔路26號                                                                                                           |
|             | 代 表 人<br>姓 名  | 馬可熱那利<br>Marco Gennari                                                                                                           |

裝

訂

線

440466

(由本局填寫)

|           |
|-----------|
| 承辦人代碼：    |
| 大 類：      |
| I P C 分類： |

A6  
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☒無主張優先權  
義大利

1996年6 月13日 MI96/A 001202

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

-2b-

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1)

本發明有關具高表面積及經控制之孔隙分散的微-中孔材料之製法。

尤其，本方法包括：

a) 製造一混合物，其原初成分為四烷基正矽酸鹽； $C_3-C_6$

烷醇或烷二醇，公式為  $R_1(R_2)_3N-OH$  的氫氧化四烷基銨，其中  $R_1$  為  $C_3-C_7$  烷基且  $R_2$  為  $C_1$  或  $C_3-C_7$  烷基；及視情況添加之一或更多金屬氧化物；且莫耳比在下列之範圍內：

- 醇類 / 二氧化矽 < 或等於 20；
- $R_1(R_2)_3N-OH / SiO_2 = 0.05-0.4$ ；
- $H_2O / SiO_2 = 1-40$ ；
- 金屬氧化物 / 二氧化矽 = 0-0.02；

b) 混合物進行水解，接著在  $20^\circ C$  及醇類沸點附近（或醇類之混合物之沸點）間的溫度凝膠；

c) 乾燥所得之凝膠及鍛燒。

以窄的中孔隙分佈（孔隙範圍  $37\text{\AA}-150\text{\AA}$ ）為特徵之具高表面積的非晶形矽石-礬土之合成方法，被 M.R. Manton 及 J.C. Davidtz 敘述於 Journal of Catalysis (1979) 第 60 卷第 156-166 頁；但這些材料尚未發現實際應用。

專利申請 W091/11390 描述新的中孔胺基-矽酸鹽（名為 MCM-41）族之製法，其平均孔徑  $20\text{\AA}-100\text{\AA}$  且材料內部依六角形或立體結構規則地組織。

可由一混合物製備這些材料，其含有至少一矽石源；

- 礬土源；公式為  $R_1 R_2 R_3 R_4 N-OH$  之有機化合物，

## 五、發明說明(2)

其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及  $R_4$  係選自氫及具有短鏈之烷基；視情況需要之四級銨鹼，其公式為  $R_1 R_2 R_3 R_4 N-OH$ ，其中  $R_1 R_2 R_3 R_4$  選自氫及  $C_1-C_5$  烷基之群，烷基中之二者可考慮結合而形成環狀化合物。

混合物施以 25-250℃ 之熱水處理 5 分-14 日。

所得之產物用造成六角形結構(具二向度規律)或立體對稱結構之粉末的 X-光繞射圖(XRD)予以分析特性。

以高共振過渡電子顯微鏡(HREM)進行試驗，顯示(若 MCM-41 具六角形對稱)依照蜂巢六角結構規則地組織之單向度中孔隙。

在這些材料中，礬土為四面體共價鍵結，提供材料之酸性，此外，這些材料對熱處理十分穩定。

U.S.P. 5,434,118 及 5,049,536 及義大利專利申請 MI 93A 02696 進一步揭示一非晶形金屬矽酸鹽之製法(Bellussi G. 等人, Stud. Surf. Sci. Catal(1994)第 84 卷第 85 頁)，其稱為 MSA，具較窄之孔隙分佈(平均孔徑 20-40Å，基本上無 40Å 以上之孔徑)，表面積  $> 500 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容積 0.4-0.8/ml/g)。

借用 IUPAC Manual of Symbols and Terminology (附附 2. 第一部之 Coll., Surface Chem. Pure Appl. Chem., (1972) 卷 31, 第 578 頁)所建議之命名，其中微孔被定義為直徑小於 20Å 之孔，中孔為直徑 20-500Å 之孔，這些材料可分類成微-中孔。

這些材料有優良的催化性質，其原因係所用之製備方

## 五、發明說明(3)

法允許金屬之平均分佈；當金屬為鋁時，由 $^{27}\text{Al-MAS-NMR}$ 光譜可觀察到四面體共價鍵結(Bellussi G.等人，Stud. Surf. Sci. Catal. (1994)第84卷，第85頁)，且這允許上述之MSA被歸類為沸石狀材料。

上述材料之合成方法包括：摻混矽石源(較佳為選自四烷基正矽酸鹽)及過濾金屬或周期表第IIIA、IVA或VA族之金屬的可溶性鹽類至氫氧化四烷基銨( $\text{R}_4\text{N-OH}$ ，其中 $\text{R}$ =乙基、正丙基、正丁基、正戊基)之水溶液中。

接著，所得之溶液藉加熱至 $50-110^\circ\text{C}$ 進行凝膠；然後乾燥並鍛燒所得之凝膠，生成最終產物。

較佳地，在配備回流汽凝器之反應器或以自生壓操作之密閉式抗壓反應器中進行水解及凝膠相，以避免所出現之醇類的逸散。

歐洲專利申請95 200 093.3及96 104 680。已描述名稱為ERS-8之微-中孔金屬矽酸鹽之製法，其中ERS-8之特徵為平均孔徑 $< 40\text{\AA}$ 之窄孔徑分佈，孔容積 $0.3-1.3\text{ ml/g}$ ，表面積 $500-1200\text{ m}^2/\text{g}$ 。

雖然MSA完全為非晶形，但ERS-8藉X-光繞射光譜(XRD)對在低角度時有廣佈之反射之粉末進行特性分析，顯示微-中孔結構之"短範圍"規律。

更具體地，以Philips垂直繞射計(配備正比脈衝計數器、發射劑及 $1/6^\circ$ 接受滑槽並且 $\text{CuK}\alpha$ 輻射( $\lambda = 1.54178\text{\AA}$ )所紀錄之XRD光譜之特徵為出現單一放大之繞射線，或藉廣佈之"散射"而造成之不超過 $2\theta = 5^\circ$ 的角度值，

## 五、發明說明(4)

但未觀察到更高角度值所出現相干散射現象。

其原因係微-中孔結構之"短範圍"規律出現，其結構相互關係實質地僅局限於兩相鄰者。

這些材料係由矽石基質組成，其中一或更多之金屬氧化物可能均勻地分佈，且其中金屬係選自過渡金屬或周期表第IIIA、IVA或VA族。

很驚訝地發現：上述製備方法之選用及某些操作條件之適當變更允許類似特徵之材料產生，但其具有改良之催化性質。

因此，本發明有關具有高表面積及經控制之孔隙分佈的微-中孔材料之製法，基本上包括對四烷基正矽酸鹽、醇類、氫氧化四烷基銨。可能存在之一或更多之金屬化合物所組成之溶液，進行水解、凝膠及隨後鍛燒。

更具體地，依照本發明之方法包括：

a)製造一混合物，其原初成分為四烷基正矽酸鹽， $C_3-C_6$

烷醇或烷二醇，公式為 $R_1(R_2)_3N-OH$ 的氫氧化四烷基銨，其中 $R_1$ 為 $C_3-C_7$ 烷基且 $R_2$ 為 $C_1$ 或 $C_3-C_7$ 烷基；及視情況添加之一或更多金屬化合物；且莫耳比在下列之範圍內：

- 醇類 / 二氧化矽 < 或等於 20；
- $R_1(R_2)_3N-OH / SiO_2 = 0.05-0.4$ ；
- $H_2O / SiO_2 = 1-40$ ；
- 金屬氧化物 / 二氧化矽 = 0-0.02；

b)混合物進行水解，接著在 $20^\circ C$ 及醇類沸點附近(或醇

## 五、發明說明(5)

類之混合物之沸點)間的溫度凝膠；

c)乾燥所得之凝膠及鍛燒。

更具體地，較佳為使用  $C_6 - C_7$  烷基之氫氧化四烷基銨；當氫氧化物為烷基三甲銨時，烷基為  $C_4 - C_7$ 。

醇類較佳地選自丙醇及丁醇，而水解及凝膠較佳地係在  $25-50^{\circ}\text{C}$  下進行。

本方法之優點：

- 1) 3-5個碳原子之醇類之使用，這允許表面積及孔容積值最大化，無需實質地變更分佈；這亦允許在均質系統內進行操作，使反應劑之混合較不重要；
- 2) 更迅速之水解及凝膠時間，其可降低為數分鐘，一般為5分-1小時；
- 3) 在一開放系中操作，保證在烷氧化矽之水解期間所生成之醇或所添加之(相同或相異)醇於反應環境中的基本保護，溫度必須維持在室溫及醇或醇混合物沸點以下之間的溫度。

這樣地得到之材料的特徵為表面積  $500\text{m}^2/\text{g}$ 、孔容積  $0.3-1.3\text{ml/g}$ 、平均孔徑小於  $40\text{\AA}$ ，但可能有不超過  $2\theta = 5^{\circ}$  之角度值的廣佈"散射"。

此材料可有利地作為工業製程之非均質催化劑、吸附劑或催化劑載體，其領域為石油精煉、石油化學、基本化學及精煉化學。

下列之例子被提供以更詳細地解說本發明及其實施，但不廣被認為係本發明範圍之限制。

## 五、發明說明(6)

## 例 1

催化劑 1 在開放系中之製備

7.4克氫氧化四己基銨(40wt%水溶液)、248克正丁醇及31克水在室溫下摻合至400cm<sup>3</sup>之實驗室用燒杯中。

分別混合1.2克另一丁氧化鋁及52克四乙基矽酸鹽，然後添加至先前製備之溶液中。

混合物成份之莫耳比如下：

- $Al_2O_3/SiO_2 = 0.01$ ;
- 氫氧化四己銨/ $SiO_2 = 0.032$ ;
- $H_2O/SiO_2 = 8$ ;
- $n-ButoH/SiO_2 = 13$ 。

攪拌30分後，形成透明凝膠，任其老化20小時，然後在120℃之烘箱中真空乾燥，最後在大氣中以550℃溫度鍛燒8小時，得到催化劑1。

XRD光譜未顯示低角度時之明顯的"散射"現象。

比表面積據測為1111 m<sup>2</sup>/g，比孔積為1.02 ml/g，平均孔徑40Å。

## 例 2

催化劑 2 在開放系下之製備

17.5克氫氧化n-庚基三甲基銨(27.6wt%之水溶液)、33克水及1克異丙氧化鋁在室溫下摻混於400cm<sup>3</sup>實驗室用燒杯中。

混合物加熱至約60℃，直至鋁鹽完全溶解為止，然後冷卻至室溫。

## 五、發明說明(7)

52克四乙基正矽酸鹽及126克n-丙醇分別混合並添加至先前摻混的溶液中。

混合物之成份莫耳比如下：

- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0.01$ ;
- 氫氧化n-庚基三甲基銨 /  $\text{SiO}_2 = 0.11$ ;
- $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 9$ ;
- $\text{n-PrOH}/\text{SiO}_2 = 8$ 。

攪拌30分後，形成透明凝膠，任其老化20小時，然後在120℃之烘箱中真空乾燥，最後在大氣中以550℃溫度鍛燒8小時，得到催化劑2。

XRD光譜未顯示低角度時明顯之"散射"現象。

比表面積據測為872  $\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容積為0.85  $\text{ml/g}$ ，平均孔徑40Å。

## 例3(比較例)

催化劑3在封閉系中之製備

在本例中，所使用之反應混合物成份之莫耳比如下：

- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0.01$ ;
- 氫氧化四丙基銨 /  $\text{SiO}_2 = 0.09$ ;
- $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 15$ ;

14wt%水溶液形式之4.727kg水及3.922kg氫氧化四丙基銨，被倒入20升之耐壓反應器中。

在反應器內加熱溶液，當溫度到達60℃時，添加0.120 kg  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$  (異丙氧化鋁-Fluka)。

在此溫度下任混合物停留於密閉之反應器，並以鋁化

## 五、發明說明(8)

物完全溶解所需之時間攪拌(約40分)。

此時，反應器之溫度提升至90°C，並以合適之閥添加6.250kg之TEOS(四乙基正矽酸鹽)。

添加完畢後，關閉閥，溫度固定在88°C，任反應器在此條件下3小時。

壓力達到1.5巴之高最值。

這樣得到一粘液產物，老化12小時後，在旋轉蒸發器中乾燥(60托耳真空下)，然後在大氣中以550°C鍛燒8小時，得到催化劑3。

XRD光譜未顯示低角度時之明顯之"散射"現象。

該固體之比表面積據測為655m<sup>2</sup>/g，孔容積0.473ml/g，平均孔徑40Å。

### 例4

#### 催化劑評估

在本例中，用下述之條件，評估依前述例子合成之材料在丙烯低聚合反應中之催化活性：

- WHSV(重量小時間空間速率) = 4h<sup>-1</sup>；
- 壓力 = 35巴；
- 溫度 = 150°C。

轉化%係丙烯餵入反應63小時後計算。

催化劑1之轉化%為87%，催化劑2為79%而催化劑3為67%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

or

## 四、英文發明摘要(發明之名稱：

具高表面積及經控制之孔隙分散的  
微-中孔材料之製法

本發明關於微-中孔材料之製法，包括：

a) 製造一混合物，其原初成分為四烷基正矽酸鹽；

$C_3-C_6$  烷醇或烷二醇；公式為  $R_1(R_2)_3N-OH$  的氫  
氧化四烷基銨，其中  $R_1$  為  $C_3-C_7$  烷基且  $R_2$  為  $C_1$  或  
 $C_3-C_7$  烷基；及視情況添加之一或更多金屬化物；  
且莫耳比在下列之範圍內：

- 醇類 / 二氧化矽 < 或等於 20；
- $R_1(R_2)_3N-OH / SiO_2 = 0.05-0.4$ ；
- $H_2O / SiO_2 = 1-40$ ；
- 金屬氧化物 / 二氧化矽 = 0-0.02；

b) 混合物進行水解，接著在  $20^\circ C$  及醇類沸點附近(或醇  
類之混合物之沸點)間的溫度凝膠；

c) 乾燥所得之凝膠及鍛燒。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 四、中文發明摘要 (發明之名稱: PROCESS FOR THE PREPARATION OF A MICRO-MESO POROUS MATERIAL WITH A HIGH SURFACE AREA AND CONTROLLED DISTRIBUTION OF THE POROSITY )

The present invention relates to a process for the preparation of a micro-meso porous material which comprises:

a) preparing a mixture starting from a tetraalkylortho-silicate, a  $C_3-C_6$  alkyl alcohol or dialcohol, a tetra-alkylammonium hydroxide having the formula  $R_1(R_2)_3N-OH$  wherein  $R_1$  is a  $C_3-C_7$  alkyl and  $R_2$  is a  $C_1$  or  $C_3-C_7$  alkyl, optionally in the presence of one or more metal compounds, in which the molar ratios are within the following ranges:

- alcohol/ $SiO_2$  < or equal to 20;
- $R_1(R_2)_3N-OH/SiO_2 = 0.05-0.4$ ;
- $H_2O/SiO_2 = 1-40$ ;
- metal oxides/ $SiO_2 = 0-0.02$ ;

b) subjecting this mixture to hydrolysis and subsequent gelation at a temperature of between  $20^\circ C$  and a temperature close to the boiling point of the alcohol or mixture of alcohols present;

c) subjecting the gel obtained to drying and calcination.

The material thus obtained is characterized by a surface area of more than  $500 m^2/g$ , a pore volume of between 0.3 and 1.3 ml/g, an average pore diameter of less than 40 Å and an X-ray diffraction spectrum (XRD) from powders which does not have a crystalline structure, but possibly a widespread "scattering" with angular values of not more than  $2\theta = 5^\circ$ .

Said material can be conveniently used as a heterogeneous catalyst, as an adsorbent or as a carrier for catalysts in industrial processes, in the fields of refining, petrochemistry, basic chemistry and fine chemistry.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

第 86106904 號「具有高表面積及控制之孔隙分散的微-中孔材料之製法」專利案 (90 年 4 月修正)

## 六 申請專利範圍：

1. 一種具高表面積及經控制之孔隙分散的微-中孔材料之製法，包括：

a) 製造一混合物，其原初成分為四烷基正矽酸鹽；

$C_3-C_6$  烷醇或烷二醇；公式為  $R_1(R_2)_3N-OH$  的氫氧化四烷基銨，其中  $R_1$  為  $C_3-C_7$  烷基且  $R_2$  為  $C_1$  或  $C_3-C_7$  烷基；及視情況添加之一或更多金屬氧化物；且莫耳比在下列之範圍內：

- 醇類 / 二氧化矽 < 或等於 20；
- $R_1(R_2)_3-OH / SiO_2 = 0.05-0.4$ ；
- $H_2O / SiO_2 = 1-40$ ；
- 金屬氧化物 / 二氧化矽 = 0-0.02；

b) 混合物進行水解，接著在  $20^\circ C$  及醇類沸點附近(或醇類之混合物之沸點)間的溫度凝膠；

c) 乾燥所得之凝膠及鍛燒，

其中此材料之表面積係高於 500 平方公尺 / 克，

而其孔容積係界於 0.3 和 1.3 毫升之間。

2. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中氫氧化四烷基銨較佳地具  $C_6-C_7$  烷基。

3. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中氫氧化四烷基銨具  $C_4-C_7$  烷基。

## 六、申請專利範圍

4. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中醇類較佳地選自丙醇及丁醇。
5. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中水解及凝膠較佳係在 25-50℃ 之溫度下進行。
6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其中均在開放系中進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

# 公告本

11.1

A4  
C4

|      |            |
|------|------------|
| 申請日期 | 86.5.22    |
| 案 號  | 86106904   |
| 類 別  | B01J 21/00 |

(以上各欄由本局填註)

440466

## 發明專利說明書

|             |               |                                                                                                                                  |
|-------------|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 一、發明<br>名稱  | 中 文           | 具高表面積及經控制之孔隙分散的微-中孔材料之製法                                                                                                         |
|             | 英 文           | PROCESS FOR THE PREPARATION OF A MICRO-MESO POROUS MATERIAL WITH A HIGH SURFACE AREA AND CONTROLLED DISTRIBUTION OF THE POROSITY |
| 二、發明<br>創作人 | 姓 名           | 1. 卡露佩瑞高<br>Carlo Perego<br>2. 安琪拉卡拉堤<br>Angela Carati                                                                           |
|             | 國 籍           | 1. 義大利<br>2. 義大利                                                                                                                 |
|             | 住、居所          | 1. 義大利米蘭加納聖科尼里奧路15/E號<br>2. 義大利聖喬利安諾米蘭斯里帕比加路9/N號                                                                                 |
| 三、申請人       | 姓 名<br>(名稱)   | 伊尼技術股份有限公司<br>EniTecnologic S.p.A.                                                                                               |
|             | 國 籍           | 義大利                                                                                                                              |
|             | 住、居所<br>(事務所) | 義大利米蘭桑多納多米蘭斯艾夫馬里塔塔路26號                                                                                                           |
|             | 代 表 人<br>姓 名  | 馬可熱那利<br>Marco Gennari                                                                                                           |

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

第 86106904 號「具有高表面積及控制之孔隙分散的微-中孔材料之製法」專利案 (90 年 4 月修正)

### 六 申請專利範圍：

1. 一種具高表面積及經控制之孔隙分散的微-中孔材料之製法，包括：

a)製造一混合物，其原初成分為四烷基正矽酸鹽；

C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 烷醇或烷二醇；公式為 R<sub>1</sub>(R<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N-OH 的氫氧化四烷基銨，其中 R<sub>1</sub> 為 C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> 烷基且 R<sub>2</sub> 為 C<sub>1</sub> 或 C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> 烷基；及視情況添加之一或更多金屬氧化物；且莫耳比在下列之範圍內：

- 醇類 / 二氧化矽 < 或等於 20；
- R<sub>1</sub>(R<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-OH / SiO<sub>2</sub> = 0.05-0.4；
- H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 1-40；
- 金屬氧化物 / 二氧化矽 = 0-0.02；

b)混合物進行水解，接著在 20℃ 及醇類沸點附近(或醇類之混合物之沸點)間的溫度凝膠；

c)乾燥所得之凝膠及鍛燒，

其中此材料之表面積係高於 500 平方公尺 / 克，

而其孔容積係界於 0.3 和 1.3 毫升之間。

2. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中氫氧化四烷基銨較佳地具 C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub> 烷基。

3. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中氫氧化四烷基銨具 C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> 烷基。