



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201029928 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：098131604

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 09 月 18 日

(51)Int. Cl. :

C01B39/24 (2006.01)

B01J29/08 (2006.01)

B01J35/10 (2006.01)

C10G11/18 (2006.01)

(30)優先權：2008/09/18

美國

61/192,391

(71)申請人：艾克頌美孚研究工程公司 (美國) EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING CO. (US)

美國

(72)發明人：吳 傑森 WU, JASON (US)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：38 項 圖式數：10 共 57 頁

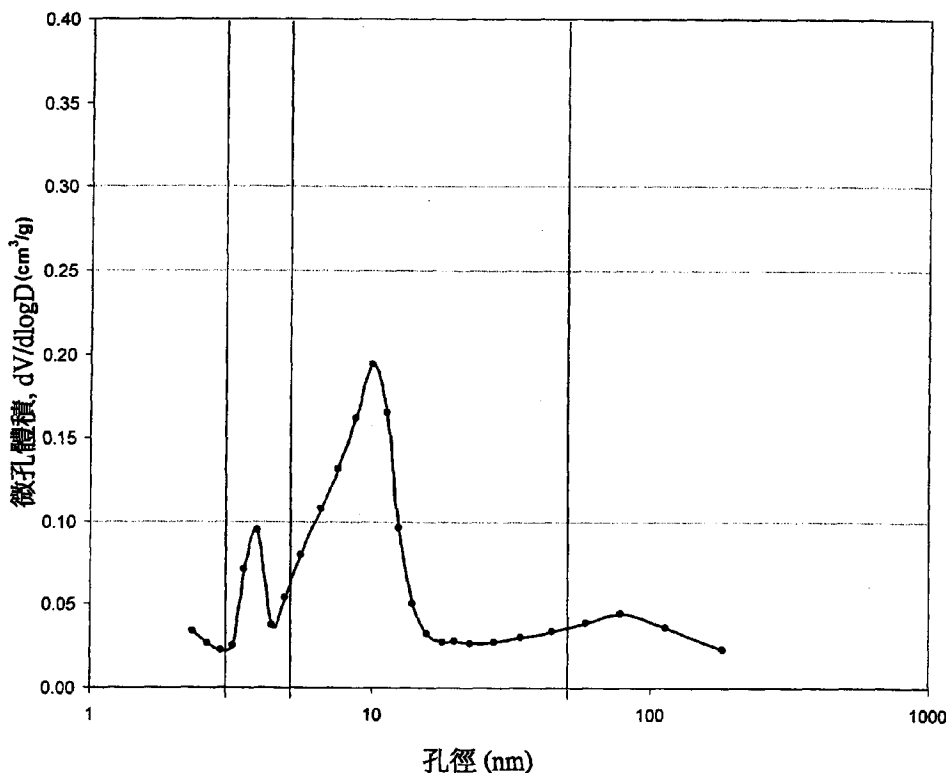
(54)名稱

超介孔性 Y 沸石

EXTRA MESOPOROUS Y ZEOLITE

(57)摘要

本發明係有關超介孔性 Y (或"EMY")沸石之組成物及合成及其於有機化合物催化轉化中之用途。尤其，本發明係有關具有高值之大介孔微孔體積對小介孔微孔體積比例之 Y 型構架沸石。所得之新穎沸石提供有利於石油精煉及石化製程使用的結構特性。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201029928 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：098131604

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 09 月 18 日

(51)Int. Cl. :

C01B39/24 (2006.01)

B01J29/08 (2006.01)

B01J35/10 (2006.01)

C10G11/18 (2006.01)

(30)優先權：2008/09/18

美國

61/192,391

(71)申請人：艾克頌美孚研究工程公司 (美國) EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING CO. (US)

美國

(72)發明人：吳 傑森 WU, JASON (US)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：38 項 圖式數：10 共 57 頁

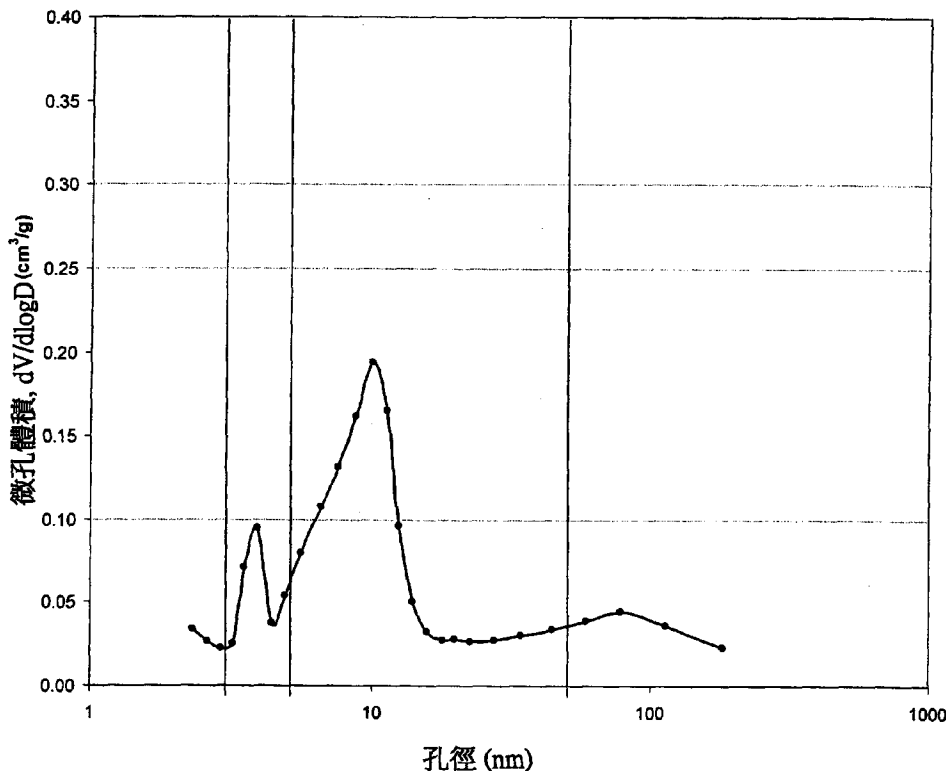
(54)名稱

超介孔性 Y 沸石

EXTRA MESOPOROUS Y ZEOLITE

(57)摘要

本發明係有關超介孔性 Y (或"EMY")沸石之組成物及合成及其於有機化合物催化轉化中之用途。尤其，本發明係有關具有高值之大介孔微孔體積對小介孔微孔體積比例之 Y 型構架沸石。所得之新穎沸石提供有利於石油精煉及石化製程使用的結構特性。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關超介孔性 Y ("EMY") 沸石之組成物及合成及其於有機化合物催化轉化中之用途。

【先前技術】

沸石材料－天然及合成兩者－已於過去證實具有作為吸附材料之用途，且對各種類型之烴轉化反應具有催化性質。特定沸石材料係具有在以 X-射線繞射測定時為特定結晶結構之有序、多孔結晶金屬矽酸鹽，其內部有大量較小空穴，可藉大量更小之通道或微孔互聯。在特定沸石材料中，此等空穴及微孔的尺寸均一。因為此等微孔之尺寸係（諸如）用以接受具有特定尺寸之吸附分子，同時排拒具有較大尺寸者，此等材料已知為"分子篩"，以各種方式採用以利用此等性質之優點。

該等分子篩－天然及合成兩者－包括各式各樣含正離子之結晶矽酸鹽。此等矽酸鹽可描述為 SiO_4 四面體及任意地存在之週期表 IIIA 族元素氧化物（例如 AlO_4 ）四面體的剛性三維構架，其中四面體係藉共用之氧原子交聯，使得 IIIA 族元素及矽原子之總量對氧原子之比例為 1:2。含有 IIIA 族元素之四面體的電價係藉由在結晶中包含陽離子（例如鹼金屬或鹼土金屬陽離子）加以平衡。此可表示為其中 IIIA 族元素（例如鋁）對各種陽離子之數目的比例，諸如 $\text{Ca}/2$ 、 $\text{Sr}/2$ 、 Na 、 K 或 Li ，係等於 1。一類

陽離子可以習用方式採用離子交換技術完全或部分交換成另一類陽離子。藉由該種陽離子交換，已可藉由適當地選擇陽離子而改變已知矽酸鹽的性質。

先前技術已導致形成極多種類之合成沸石。此等沸石中有許多已藉字母或其他簡便符號標示，說明例證有：沸石 A（美國專利編號 2,882,243）；沸石 X（美國專利編號 2,882,244）；沸石 Y（美國專利編號 3,130,007）；沸石 ZK-5（美國專利編號 3,247,195）；沸石 ZK-4（美國專利編號 3,314,752）；沸石 ZSM-5（美國專利編號 3,702,886）；沸石 ZSM-11（美國專利編號 3,709,979）；沸石 ZSM-12（美國專利編號 3,832,449）；沸石 ZSM-20（美國專利編號 3,972,983）；ZSM-35（美國專利編號 4,016,245）；沸石 ZSM-23（美國專利編號 4,076,842）；沸石 MCM-22（美國專利編號 4,954,325）；及沸石 MCM-35（美國專利編號 4,981,663），僅列出一些實例。

"Y"型沸石係為八面沸石（"FAU"）構架型，其係描述於 *Atlas of Zeolitic Framework Types*（Ch. Baerlocher, W. M. Meier, and D. H. Olson editors, 5th Rev. Ed., Elsevier Science B.V., 2001）中，且為純結晶型，並係由 12 員環之三維通道所構成。結晶沸石 Y 係描述於美國專利編號 3,130,007 中。沸石 Y 及改良 Y 型沸石，諸如超安定 Y（"USY"或"US-Y"）（美國專利編號 3,375,065）不僅針對形狀選擇性反應提供所需構架，而亦展現在高溫下於蒸汽存在下之異常安定性，此點已導致許多催化性石油精煉及石

化製程中採用此沸石結構。此外，八面沸石構架沸石（諸如 Y 型沸石）之三維微孔通道結構，與於嚴苛水熱條件下保留高表面積之相對良好能力及其製造成本通常較低組合之下，使得此等沸石係為用於石油精煉及石化製程中之流體催化裂解（"FCC"）觸媒的較佳組份。

在純沸石結晶中，孔徑一般在數埃直徑範圍內。Y 型沸石於純結晶形式下展現約 7.4 埃（Å）之孔徑。然而，在製造中，結晶結構中—尤其結晶間界面中—之缺陷係發生於沸石（包括 Y 型沸石）結晶結構中。此外，由於特定製備及/或使用方法，可對沸石結晶進行需要及不需要結構修飾之兩處理。此等"缺陷"導致沸石之特定性質，當採用於催化製程時，可能具有有益之性質。

習用超安定 Y（USY）沸石係藉溫和蒸汽煨燒製備，如美國專利編號 3,375,065 所教示，含有在 30 至 50 Å 區中之介孔。孔徑在 30 至 50 Å 範圍內之微孔在本發明係定義為"小介孔"。另一類 Y 沸石安定化係採用化學製程，以移除構架鋁原子。得自該等製程之 Y 沸石係為 LZ-210（美國專利編號 4,711,770）。LZ-210 中，所移除鋁原子之空位係由矽原子所置換，因此在極少形成介孔下保留幾近完美之 Y 沸石結晶結構。然而，在 FCC 應用中，該種完美 Y 沸石（即，無介孔）造成重烴類之低轉化度。因為 FCC 進料流愈來愈重，故更期望沸石具有更多在大介孔區中之介孔。此時將"大介孔"定義為孔徑大於 50 至 500 Å 區之微孔。相信具有大介孔之沸石可促進重烴類之轉化。

工業界存在之問題是許多 Y 型沸石（例如 Na-Y 沸石）雖然廣泛使用於業界，但於小介孔範圍（30 至 50 Å 孔徑）展現"波峰值"，而未展現與大介孔範圍（50 至 500 Å 孔徑）有關之有效微孔體積。相反地，當存在某些大介孔時，其他 Y 型沸石（例如 USY 沸石），於小介孔範圍（30 至 50 Å 孔徑）展現明顯"波峰值"。

因此，技術界所需的是一種改良型 Y 型沸石，其具有改良之大介孔體積對小介孔體積比例結構，而抑制與在小介孔範圍（30 至 50 Å 孔徑）測得之微孔有關的"小介孔波峰值"之量。

【發明內容】

本發明包括一種超介孔性 Y 沸石（本文稱為"EMY"沸石），其具有較先前技術 Y 沸石改良之介孔性性質，以及一種製造沸石之方法及該沸石於催化烴處理的用途。

本發明之一具體實施態樣係為 Y 沸石，其包含至少約 $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之大介孔體積及小於約 $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之小介孔波峰值。較佳具體實施態樣中，該沸石具有約 24.37 埃至約 24.47 埃之單位晶胞大小。更佳具體實施態樣中，該沸石具有至少約 4.0 之大對小微孔體積比。本文提供此等術語之定義。

本發明較佳具體實施態樣中，於製造的沸石（即，在高溫蒸汽煅燒後得到之沸石）中測量沸石大介孔體積及前述沸石小介孔波峰之值。又更佳具體實施態樣中，本發明

沸石具有至少約 5.0 之大對小微孔體積比，小介孔波峰值小於約 $0.13 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，且大介孔體積至少 $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

此外，本發明較佳具體實施態樣中有一種製造超介孔性沸石之方法，其包含：

a) Na-Y 沸石進行銨交換，以得到 Na_2O 含量為約 2 至約 5 重量%之沸石前驅物；及

b) 前驅物於約 1200°F 至約 1500°F 溫度施以高溫蒸汽煨燒，其中該沸石前驅物之溫度在少於 5 分鐘內於高溫蒸汽煨燒溫度之 50°F 內；

其中該沸石具有至少約 $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之大介孔體積，且小介孔波峰值小於約 $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

製造方法之其他較佳具體實施態樣中，該沸石前驅物之 Na_2O 含量以乾基計係於約 2.2 至約 4 重量%內。其他較佳具體實施態樣中，沸石前驅物於高溫蒸汽煨燒步驟期間之溫度係於少於 2 分鐘內調至高溫蒸汽煨燒溫度之 50°F 內。

此外，本發明較佳具體實施態樣中係為使用超介孔性沸石以轉化含烴流之方法，其包含：

a) 於石油精煉製程中使含烴進料流與 Y 沸石接觸；及

b) 製造至少一產物流，其具有低於含烴進料流之平均分子量；

其中該沸石具有至少約 $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之大介孔體積，且小介孔波峰值小於約 $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

較佳具體實施態樣中，石油精煉製程係選自催化裂解製程、流體化催化裂解製程、加氫裂解製程、加氫脫硫製程、重整製程、烷基化製程、寡聚化製程、脫蠟製程及異構化製程。

具體實施態樣之詳細說明

本發明超介孔性 Y ("EMY") 沸石產生具有壓抑 "小介孔波峰值" 之 Y 型沸石，其一般發現與市售 Y 型沸石之 "小介孔" (30 至 50 Å 孔徑) 有關，而保持該沸石之 "大介孔" (大於 50 至 500 Å 孔徑) 的微孔之實質體積。國際純粹與應用化學聯合會 ("IUPAC") 標準將 "介孔" 定義為具有大於 20 至小於 500 埃 (Å) 的孔徑。然而，本發明所使用之標準氮解吸測量無法提供小於約 22 Å 的微孔體積數據。此外，因為在 Y 沸石中發現之 "小介孔波峰值" 實質上侷限於 30 及 50 Å 範圍之間，故足以針對本發明之目的作為 30 至 500 埃 (Å) 孔徑來定義可測量介孔性孔徑範圍。

因此，如本發明所利用，術語 "小介孔" 或 "小介孔性" 係定義為具有 30 至 50 埃 (Å) 孔徑之沸石結晶的微孔結構。相同地，本發明所採用之術語 "大介孔" 或 "大介孔性" 係定義為該沸石結晶中孔徑大於 50 至 500 埃 (Å) 的微孔結構。術語 "介孔" 或 "介孔性" 當於本發明中單獨採用時 (即，不連接 "小" 或 "大" 形容詞) 係於本發明定義為在該沸石結晶中孔徑為 30 至 500 埃 (Å) 之微孔結構。除非另有陳述，否則本文介孔性孔徑所用之測量單位係為埃 (Å)

。 本發明所使用之材料的術語 "小介孔體積" 或 "小介孔性體積" 係定義為每單位質量在小介孔範圍中之微孔藉以下標準所測量並計算之總微孔體積：ASTM 標準 D 4222 "Determination of Nitrogen Adsorption and Desorption Isotherms of Catalysts and Catalyst Carriers by Static Volumetric Measurements"；ASTM 標準 D 4641 "Calculation of Pore Size Distributions of Catalysts from Nitrogen Desorption Isotherms"；及 "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances, I. Computations from Nitrogen Isotherms", by Barrett, E.P.；Joyner, L.S.；及 Halenda, P.P.；*Journal of American Chemical Society*；vol. 73, pp. 373-380 (1951)，所有文件皆以引用方式併入本文。除非另有陳述，否則介孔體積之測量單位係為 cm^3/g 。

本發明所使用之材料的術語 "大介孔體積" 或 "大介孔性體積" 係定義為每單位質量在大介孔範圍中的微孔藉以下標準所測量並計算之總微孔體積：ASTM 標準 D 4222 "Determination of Nitrogen Adsorption and Desorption Isotherms of Catalysts and Catalyst Carriers by Static Volumetric Measurements"；ASTM 標準 D 4641 "Calculation of Pore Size Distributions of Catalysts from Nitrogen Desorption Isotherms"；及 "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances,

I. Computations from Nitrogen Isotherms", by Barrett, E.P.; Joyner, L.S.; 及 Halenda, P.P.; *J Amer. Chem. Soc.*; vol. 73, pp. 373-380(1951)。除非另有陳述，否則介孔體積之測量單位係為 cm^3/g 。

本發明所使用材料之術語"大對小微孔體積比"或"LSPVR"係定義為大介孔體積對小介孔體積之比(無因次)。

本發明所使用之術語"BJH N_2 解吸圖"係定義為介孔性材料之單位體積以介孔性材料之孔徑函數表示之變化圖。本文中，"BJH N_2 解吸圖"係以 $dV/d\log D$ (以 cm^3/g 計) 計算之微孔體積對藉以下標準測定之孔徑(以奈米計)來顯示：ASTM 標準 D 4222，ASTM 標準 D 4641 及 "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances, I. Computations from Nitrogen Isotherms", by Barrett, E.P.; Joyner, L.S.; , and Halenda, P.P.; *Journal of American Chemical Society*; vol. 73, pp. 373-380(1951)，(即，用以計算多孔物質之微孔分布的"BJH 方法")，如前文定義中所參考。BJH N_2 解吸圖應自孔徑(奈米)之對數 x 軸上，介於 3 至 50 奈米(30 至 500 Å)之值間，約 15 至 30 個位在約等距位置的數據點生成。圖中 y 軸上之微孔體積值一般係於產業設備中以體積遞增變化 dV (其中 V 係以 cm^3 計，且 dV 係以 cm^3 計)之內插值除以孔徑 \log 之遞增變化 $d\log D$ (其中 D 係以奈米計，且 $d\log D$ 無單位)所計算得到，且調整至試

樣之單位重量（以克計）。因此，如 BJH N₂ 解吸圖之 y 軸上所示的 "微孔體積"（其係業界所採用之普遍術語）可更適當地描述為每單位質量之遞增微孔體積，且於本文中以單位 cm³/g 表示。應注意 BJH N₂ 解吸圖之 y 軸上的 "微孔體積" 值與前述 "小介孔體積" 及 "大介孔體積" 並非同義，其係孔徑範圍之計算單位微孔體積。然而，本文使用之此等計算及術語係熟習此技術者所熟知。本文所採用之所有測量及數據圖皆係以 Micromeritics® Tristar 3000® 分析器製得。

用於本文使用於材料之術語 "小介孔波峰值" 係定義為在 BJH N₂ 解吸圖上如前文所述（微孔體積對孔徑）在 30 Å 及 50 Å 間孔徑範圍（x 軸），以 dV/dlogD（y 軸）計算之最大微孔體積值。除非另有陳述，否則小介孔波峰值之測量單位係為 cm³/g。

用於本文使用於材料之術語 "大介孔波峰值" 係定義為在 BJH N₂ 解吸圖上如前文所述（微孔體積對孔徑）在 50 Å 及 500 Å 間孔徑範圍（x 軸），以 dV/dlogD（y 軸）計算之最大微孔體積值。除非另有陳述，否則大介孔波峰值之測量單位係為 cm³/g。

本發明用於材料之術語 "BET 表面積" 係定義為藉 ASTM 規格 D 3663 測定之表面積。除非另有陳述，否則用於測量表面積之單位係為 m²/g。

本發明用於材料之術語 "單位晶胞大小" 係定義為藉 ASTM 規格 D 3942 測定之單位晶胞大小。除非另有陳述，

否則用於測量本發明單位晶胞大小的單位係為埃 (Å)。

雖然純結晶 Y 型沸石結構由 12 員沸石環結構定義之晶胞孔徑係約 7.4 Å 之直徑，但該沸石結晶易在整體結構中含有缺陷，其作用如大孔結構或大孔（即，介孔性）直徑。Y 型沸石所具有之此等較大孔結構可在許多產業製程中助於提供尺寸選擇性裂解部位。特定介孔性孔結構（尤其是直徑介於 50 及 500 Å 之間者）可有助於特定石油精煉或石化轉化製程，諸如但不限於催化裂解、流體化催化裂解、加氫裂解、加氫脫硫、重整、烷基化、寡聚化、脫蠟及異構化。

Y 型沸石常見用途之一係於一種流體催化裂解製程中作為觸媒組份，用以將在柴油及較重沸點範圍（沸點範圍約 450 至約 1050°F）中含有實質量之烴的烴製程進料流轉化成較輕燃料產物，尤其是汽油、石腦油及蒸餾物。此種石油精煉製程通稱為“流體催化裂解”或“FCC”且採用含沸石之裂解觸媒，此觸媒在接觸送至 FCC 單元之烴製程進料流之前先加以流體化。Y 型沸石，尤其是超安定 Y（“USY”）沸石，因為對汽油產物之活性及選擇性高，同時於高溫蒸汽存在下之表面積安定性強，故特別可使用於此等製程。

隨著石油精煉廠及石化工廠對於原油供料及原料的需求增加，對許多相關分離及轉化單元中處理較重、較高分子量進料流已有較強動機。尤其，隨著整體進料組成物傾向較重分子量烴進料流，愈來愈期望將此等較重進料催化

裂解（亦稱為"重油裂解"（bottoms cracking）），將更多此等組份轉化成高價值液體產物。

如前文所討論，Y 型沸石－尤其是超安定 Y（"USY"）沸石－係為許多觸媒中之較佳沸石組份，因其有酸性裂解活性、三維結構、高表面積水熱安定性及相對低製造成本。超安定性型 Y-沸石對於流體催化裂解應用特別有利，因其對於在高溫蒸汽（高於約 1200°F）存在下之抗降解性高。習用 USY 沸石係於 1000 至 1200°F 標稱溫度下，藉由對部分經銨交換之 Na-Y 沸石進行蒸汽煨燒而製備。形成之 USY 沸石一般展現在約 24.50 至約 24.58 Å 範圍中之單位晶胞大小。

此等習用 USY 沸石含有與直徑為 30 至 50 Å 範圍內之微孔有關的有效體積，此可藉如 BJH 方法所詮釋之標準氮吸收－解吸試驗而輕易觀察到。圖 1 顯示典型 USY 沸石之 BJH N₂ 解吸圖。如圖 1 中可見，USY 展現在"小介孔性"範圍（30 至 50 Å 孔徑）之高微孔體積，以及在 BJH N₂ 解吸圖在此小介孔範圍中約 0.20 cm³/g 或更大的明顯"小介孔波峰值"。在 BJH N₂ 解吸圖之 30 至 50 Å 孔徑範圍中的此種高波峰值係為在介孔性範圍（30 至 500 Å 孔徑）中具有有效微孔體積的 Y 沸石材料的共同特徵。此種在 Y 沸石之 BJH N₂ 解吸圖所展現的波峰值於本文係稱為沸石之"小介孔波峰值"且定義於前文。在不願受縛於任何理論下，相信此種現象係因為該沸石中的某些介孔性結構的"瓶頸作用"而發生，產生瓶頸效應，其中位於內部微孔空穴

內之有效量的氮在分壓降低至與此小介孔波峰值點有關之點以下之前，無法在試驗之解吸期中釋出。在標準氮吸附/解吸試驗中，此波峰值一般與在解吸分支中相對氮壓（ P/P_0 ）約 0.4 至約 0.45 之點有關。參見 "Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density", by Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., and Thommes, M., pp. 117-123, (Springer, Netherlands 2006)，其以引用方式併入本文。

如圖 1 可進一步顯示，並無與 USY 沸石之大介孔性結構（50 至 500 Å 孔徑範圍）有關之明顯 "大介孔波峰值"。此實施例之 USY 試樣係進一步描述於實施例 1 中。雖然 USY 沸石在製造時並未具有有效體積之大介孔（在 50 及 500 Å 直徑範圍），但其可在高溫下汽蒸時發展此等大介孔。產業界中之一般試驗是使該沸石與高溫蒸汽（例如，於 1400°F 之 100% 分壓蒸汽歷經 16 小時）接觸，以決定沸石之水熱安定性。此試驗係設計以模擬 FCC 單元之汽蒸條件，該單元中之觸媒一般係暴露於高溫蒸汽下。此試驗之主要原因是決定沸石在暴露於高溫蒸汽時保留表面積之能力。然而，在劇烈汽蒸時，Y 型沸石亦傾向增加與大介孔有關之微孔體積，而當汽蒸條件變得更劇烈時，沸石表面積傾向縮小。

根據實施例 1 之細節，前文描述且顯示於圖 1 之習用 USY 試樣進一步經銨離子交換三次，隨之於 1400°F 汽蒸 16 小時以決定 USY 沸石在此等水熱條件下形成之微孔分

布及表面積安定性。圖 2 顯示經離子交換之 USY 沸石在長期去活化汽蒸後的 BJH N_2 解吸圖。如圖 2 可見，經汽蒸 USY 於沸石之大介孔性結構（50 至 500 Å 孔徑範圍）中發展出"大介孔波峰值"。然而，於圖 2 中亦可見到，經汽蒸 USY 與於 30 至 50 Å 孔徑範圍之微孔有關的"小介孔波峰值"與圖 1 所示未經汽蒸 USY 試樣之小介孔波峰值比較下，並未明顯減少。此情況下，經汽蒸 USY 之小介孔波峰值係約 $0.19 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

然在不欲受縛於任何理論下，相信沸石之小介孔性孔結構及大介孔性微孔結構係由沸石結晶結構之缺陷及/或退化產生，因而產生尺寸大於沸石之初合成（純結晶）結構之結構缺陷空隙（或等義之"微孔"）。

本發明所發現係為一種高度水熱安定性 Y 沸石，其於製造的及初汽蒸條件下皆具有明顯受到抑制之小介孔波峰值，同時保持高體積之大介孔（50 至 500 Å 孔徑範圍）。本發明另一具體實施態樣中，為一種高度水熱安定性 Y-沸石，其於製造的及初汽蒸條件中皆具有明顯受抑制之小介孔波峰值，同時保持高比例之大—對—小介孔性體積。本發明沸石於本文稱為"超介孔性 Y"（或"EMY"）沸石。

本發明 EMY 沸石之具體實施態樣中，起始物質係為氧化鈉（ Na_2O ）含量約 10 至 15 重量%的習用 Na-Y 型沸石。本發明明具體實施態樣中，EMY 沸石前驅物係為經鉍交換將 Na_2O 含量降低至製造 EMY 沸石所需之程度。通常，需要約一至約三次鉍交換以將典型 Na-Y 前驅物之 Na_2O 含

量降低至製造 EMY 沸石所需之程度。基於製造試驗，發明者相信此時 EMY 前驅物之鈉含量必需保持於特定範圍，以得到 EMY 沸石。本發明較佳具體實施態樣中，經鉍交換 Na-Y 沸石前驅物之 Na_2O 含量係調至至約 2.0 至約 5.0 重量 % Na_2O 。更佳係經鉍交換 Na-Y 沸石前驅物之 Na_2O 含量係調至至約 2.3 至約 4.0 重量 % Na_2O 。此較佳具體實施態樣中，相信所進行離子交換步驟之數目並非形成 EMY 所必要，只要 EMY 前驅物之 Na_2O 含量係在所需範圍內。除非另有陳述，否則 Na_2O 含量係在高溫蒸汽煨燒之前於沸石前驅物上測量，並以乾基記錄。

該 EMY 前驅物或最終 EMY 沸石亦可經稀土交換，以得到經稀土交換之 EMY 或 "RE-EMY" 沸石。該沸石可使用技術界已知之任何離子交換方法進行稀土交換。亦應注意此處所使用之重量百分比係基於沸石材料之乾重。

對所得之經鉍交換 Na-Y 前驅物施以極快速高溫蒸汽煨燒。此高溫蒸汽煨燒製程中，蒸汽溫度係約 1200 至約 1500°F。蒸汽溫度更佳係約 1200 至約 1450°F，再更佳約 1250 至約 1450°F，且又更佳係約 1300 至約 1450°F。此等用於製造 EMY 沸石之高溫蒸汽煨燒溫度通常高於製造習用 USY 沸石所用之溫度，習用沸石係於約 1000 至約 1200°F 進行高溫蒸汽煨燒，在該高溫蒸汽煨燒步驟中未如同本發明 EMY 沸石般進行快速加熱。

已發現在達成 EMY 沸石結構時重要的是以極快速方式將該沸石前驅物調高至接近所需之汽蒸溫度。沸石於汽

蒸過程中之溫度可藉埋植 EMY 沸石前驅物床內之熱偶測量。

製造本發明 EMY 沸石之較佳具體實施態樣中，沸石溫度自標準煨燒前溫度於少於約 5 分鐘升高至在高溫蒸汽煨燒步驟期間之蒸汽溫度的 50°F (27.8°C) 內。製造本發明 EMY 沸石之更佳具體實施態樣中，沸石溫度自標準煨燒前溫度於少於約 2 分鐘升高至在高溫蒸汽煨燒步驟期間之蒸汽溫度的 50°F (27.8°C) 內。

雖然對製造方法不重要且對本文所申請之發明不構成限制，但 Y 型沸石製造方法中之煨燒前溫度一般係約 50°F 至約 300°F 。雖然不要受限於任何理論，但相信若 EMY 前驅物在快速高溫蒸汽煨燒之前保持在高於約 300°F 之溫度，則可阻礙最終 EMY 材料之形成。

本發明實施例 2 描述超介孔性 Y ("EMY") 沸石之一具體實施態樣的合成。圖 3 顯示來自實施例 2 之 EMY 沸石試樣於額外鉍交換及長期去活化汽蒸之前的 BJH N_2 解吸圖。如圖 3 中可見，EMY 沸石展現在 "小介孔性" 範圍 (30 至 50 \AA 孔徑) 之極低微孔體積，以及在此小介孔範圍中約 $0.09 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的極低 "小介孔波峰值"。比較圖 1 (USY 沸石) 及圖 3 (EMY 沸石) 時，應注意此 "小介孔波峰值" 在 EMY 沸石中實質上已被壓抑。在圖 1 中可見此小介孔波峰值在 USY 係約 $0.20 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，相較之 EMY 之小介孔波峰值係約 $0.09 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，如圖 3 所示。

如圖 3 可進一步顯示，存有主要與 EMY 沸石之大介

孔性結構（50 至 500 Å 孔徑範圍）有關之有利明顯 "大介孔波峰值"。此與圖 1 中 USY 沸石之 BJH N₂ 解吸圖比較下，可發現圖 3 中之 EMY 沸石展現約 0.19 cm³/g 之明顯大介孔波峰值，而圖 1 中 USY 沸石在此範圍則未顯示明顯相當之大介孔波峰值。

在各範圍中之微孔體積（30 至 50 埃及 50 至 500 埃）係採用來自 BJH N₂ 解吸試驗之微孔體積數據且將該數據內插至必要終點而決定。此種用於計算微孔體積之方法係詳細說明於實施例 1 中，在本發明所有實施例中皆採用同一種計算微孔體積之方法。本發明所述之方法定義如何在各個所定義孔徑範圍內解釋並計算沸石之微孔體積值。

個別測量圖 1 及 3 之 USY 及 EMY 沸石的 "小介孔" 及 "大介孔" 微孔體積及 BET 表面積，並列示於下表 1：

表 1

長期汽蒸前之沸石性質

沸石	小(30-50Å) 介孔體積 (cm ³ /g)	大(50-500Å) 介孔體積 (cm ³ /g)	大對小 微孔體 積比例	小介孔 波峰值, dV/dlogD (cm ³ /g)	BET 表面積 (m ² /g)	單位晶 胞大小 (Å)
USY (圖1)	0.0193	0.0195	1.01	0.20	811	24.55
EMY (圖3)	0.0109	0.0740	6.79	0.09	619	24.42

應注意圖 1 及 3 以及表 1 中數據反映出在高溫蒸汽煅燒步驟之後及任何後續處理之前的 USY 及 EMY 沸石試樣

在表 1 中可發現 USY 沸石中小介孔之體積係大於 EMY 沸石。然而，亦可發現 EMY 沸石之大介孔的體積遠大於 USY 沸石中大介孔的體積。如所討論般，期望降低該沸石在小介孔範圍內之微孔體積的量，而增加大介孔範圍中微孔體積的量。因此，該沸石之重要特徵係為標的沸石之大介孔體積 ("LMV") 對小介孔體積 ("SMV") 之比例。此 LMV : SMV 之比例稱為該沸石之 "大對小微孔體積比" 或 "LSPVR"。

如表 1 可見，試樣 USY 沸石之大對小微孔體積比或 "LSPVR" 係約 1.01，其中試樣 EMY 沸石之 LSPVR 係約 6.79。此係本發明所得之大對小微孔體積比的明顯位移。較佳具體實施態樣中，EMY 在本發明所述之第一高溫蒸汽煅燒後即時之 LSPVR 係至少約 4.0，更佳至少約 5.0，再更佳為 EMY 之 LSPVR 係至少約 6.0。

此外，本發明 EMY 沸石可使用於未暴露至高溫水熱條件的製程中。由表 1 可發現，本發明 EMY 沸石顯著態樣中之一與先前技術類似之 USY 比較之下，其展現極高之大介孔體積。本發明 EMY 沸石之此項特徵對許多工業製程會極有價值。較佳具體實施態樣中，製造的之本發明 EMY 沸石具有至少 $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之大介孔體積，更佳至少 $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，且再更佳至少 $0.07 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

如本發明所採用，術語 "製造的" 係定義為在高溫蒸汽煅燒步驟之後所得之沸石。如熟習此技術者已知，"長期去活化汽蒸" 在本文中意指普遍地採用作為試驗製造的沸

石承受水熱條件之能力的工具，不視為製造沸石之一部分。

亦應注意熟習此技術者顯然瞭解長期去活化汽蒸會傾向增加一般 Y 沸石的大介孔體積。然而，本發明 EMY 沸石之此種在長期去活化汽蒸之前具有該種大幅增加之大介孔體積的不尋常的態樣可使用於其中不存在高溫水熱條件之製程，或甚至更重要的可使用於其中不期望所製得之沸石進行長期蒸汽去活化之製程中。製造的 EMY 沸石具有較長期蒸汽去活化之後的 BET 表面積高之 BET 表面積，製造的 EMY 沸石在某些應用中可較在長期蒸汽去活化之後所得之 EMY 沸石更安定。

比較圖 1 (USY 沸石試樣) 及圖 3 (EMY 沸石試樣) 亦可得知 EMY 沸石在 30 至 50 Å 孔徑範圍中之小介孔波峰值遠低於 USY 沸石。較佳具體實施態樣中，在高溫蒸汽煅燒之後得到的製造的 EMY 沸石展現低於約 0.15 cm³/g 之小介孔波峰值。更佳具體實施態樣中，EMY 沸石具有低於約 0.13 cm³/g 之小介孔波峰值，且更佳具體實施態樣中，EMY 之小介孔波峰值係低於約 0.11 cm³/g。先前定義之小介孔體積波峰值係為 BJH N₂ 解吸圖於 30 至 50 埃 (Å) 孔徑範圍內所展示之微孔體積值 (dV/dlogD, y 軸) 的最大值 (或波峰值)。

此外，本發明 EMY 材料展現較類似 USY 材料 (已進行單一高溫蒸汽煅燒步驟) 小的單位晶胞大小。如表 1 中可發現，實施例 1 之 USY 沸石具有約 24.55 Å 之單位晶胞

大小，而自類似起始物質製備之 EMY 沸石具有明顯較低之約 24.42 Å 的單位晶胞大小。

已發現較佳具體實施態樣中，此等製造的 EMY 沸石在本文所述之第一次高溫蒸汽煨燒步驟之後，展現約 24.37 至約 24.47 Å 之單位晶胞大小。更佳具體實施態樣中，製造的 EMY 沸石在本文所述之第一次高溫蒸汽煨燒步驟之後，具有約 24.40 至約 24.45 Å 之單位晶胞大小。此種較小之單位晶胞大小通常造成較安定之沸石構型，因為 EMY 沸石之較低單位晶胞大小反映較高之構架二氧化矽/氧化鋁比例。

實施例 1 所述且顯示於圖 1 之 BJH N₂ 解吸圖中的 USY 沸石試樣，以及實施例 2 所述且顯示於圖 3 之 BJH N₂ 解吸圖的 EMY 沸石試樣係進一步經銨離子交換，隨後於 1400°F 長期去活化汽蒸 16 小時，以決定 USY 及 EMY 沸石之長期水熱安定性。圖 2 顯示先前技術經離子交換之 USY 沸石在長期去活化汽蒸後的 BJH N₂ 解吸圖。圖 4 顯示本發明具體實施態樣的經離子交換之 EMY 沸石在長期去活化汽蒸後的 BJH N₂ 解吸圖。如自圖 4 可發現，在長期去活化汽蒸之後，EMY 沸石之大介孔波峰值符合期望地自約 0.19 cm³/g (如圖 3 所示) 增至約 0.36 cm³/g (如圖 4 所示)。正如同期望般，在 EMY 沸石之長期去活化汽蒸後，EMY 沸石之小介孔波峰值並未明顯增加。EMY 沸石之小介孔波峰值保留基本上約 0.10 cm³/g (如圖 3 及 4 所示) 之定值。

相對地，在用於比較之先前技術 USY 沸石中，於長期去活化汽蒸後之小介孔波峰值非所期待地保持約 $0.19 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之高值（參見圖 2）。

在實施例 1 及 2 中，長期去活化汽蒸後所得之沸石的物性係列於下表 2 中。下表 2 中，列出個別闡釋於圖 2 及 4 中之 USY 及 EMY 沸石在經三次銨離子交換及於 1400°F 長期去活化汽蒸 16 小時後測量之"小介孔體積"、"大介孔體積"、"大對小微孔體積比"及小介孔波峰值"，以及相關 BET 表面積及單位晶胞大小。

表 2

長期去活化汽蒸後之沸石性質

沸石	小(30-50Å) 介孔體積 (cm^3/g)	大(50-500Å) 介孔體積 (cm^3/g)	大對小 微孔體 積比例	小介孔 波峰值, dV/dlogD (cm^3/g)	BET 表面積 (m^2/g)	單位晶 胞大小 (Å)
USY (圖2)	0.0112	0.1211	10.85	0.19	565	24.27
EMY (圖4)	0.0077	0.1224	15.97	0.10	587	24.27

本發明 EMY 沸石之另一效益係表面積安定性。如表 2 可見，經長期去活化汽蒸 EMY 沸石試樣之 BET 表面積大於 USY 試樣之 BET 表面積。此外，在三次銨離子交換及於 1400°F 長期去活化汽蒸 16 小時之後，EMY 保留較高百分比之表面積。比較表 1 及表 2，USY 保留約 70% 之其原始表面積，其中 EMY 保留約 95% 之其原始表面積，指出

本發明 EMY 沸石較優異之水安定性。本發明較佳具體實施態樣中，EMY 沸石於 1400°F 長期去活化汽蒸 16 小時之前或於 1400°F 長期去活化汽蒸 16 小時之後測量時，具有至少 500 m²/g 之 BET 表面積。

較佳具體實施態樣中，EMY 於 1400°F 長期去活化汽蒸 16 小時之後的"大對小微孔體積比"（或"LSPVR"）係至少約 10.0，更佳至少約 12.0，再更佳係 EMY 之 LSPVR 至少約 15.0。

實施例 3 顯示改變高溫蒸汽煅燒溫度對嘗試製造 EMY 沸石的差別影響。實施例 3 進一步說明前驅物及高溫蒸汽煅燒步驟之細節。實施例 3 中六種沸石試樣（標為試樣 3A 至 3F）之 BJH N₂ 解吸圖係個別顯示於圖 5 至 10 中。下表 3 亦列出沸石產物自此實施例之試驗所得的某些重要特徵。

表 3

實施例 3 試樣 3A 至 3F 之沸石性質

沸石試樣	小(30-50Å) 介孔體積 (cm ³ /g)	大(50-500Å) 介孔體積 (cm ³ /g)	大對小 微孔體 積比例	小介孔 波峰值, dV/dlogD (cm ³ /g)	BET 表面積 (m ² /g)	單位晶 胞大小 (Å)
試樣3A (圖5)	0.0088	0.0200	2.27	0.09	934	N/A
試樣3B (圖6)	0.0207	0.0327	1.58	0.16	865	24.54
試樣3C (圖7)	0.0157	0.0510	3.25	0.11	786	24.49
試樣3D (圖8)	0.0119	0.0542	4.55	0.11	774	24.47
試樣3E (圖9)	0.0095	0.0722	7.58	0.09	745	24.45
試樣3F (圖10)	0.0147	0.0899	6.12	0.21	518	24.42

如表 3 中可見，前驅物（試樣 3A）不具有在 30 至 50 Å 孔徑範圍中之重度小介孔波峰值，且不具有在 50 至 500 Å 孔徑範圍中之明顯大介孔波峰值（參見圖 5）。此前驅物（未汽蒸）試樣 3A 係作為用以比較其他試樣 3B 至 3F 的基礎。當前驅物於試樣 3B 中於 1000°F 以 100% 分壓蒸汽進行高溫蒸汽煨燒一小時，該沸石經受到在 30 至 50 Å 範圍內之小介孔波峰值增加（自 0.09 cm³/g 至 0.16 cm³/g），大微孔體積並未明顯增加（參見圖 6）。此試樣不符合本發明 EMY 沸石所需之特徵。

試樣 3C 前驅物於 1200°F 以 100% 分壓蒸汽進行高溫蒸汽煨燒一小時。於試樣 3C 條件下所得之沸石經受較試樣 3B（自 0.16 cm³/g 至 0.11 cm³/g）明顯之在 30 至 50 Å

孔徑範圍內的小介孔波峰值降低，以及同時發生之大介孔體積的明顯增加（參見圖 7，以及表 3）。此試樣係在於本發明 EMY 沸石之較佳具體實施態樣所需的特徵之內。

試樣 3D 前驅物於 1300°F 以 100%分壓蒸汽進行高溫蒸汽煅燒一小時。此時可於表 3 及圖 8 中見到，與試樣 3B 比較之下，所得沸石經受在 30 至 50 Å 孔徑範圍之小介孔波峰值的類似降低。然而，更重要的是，與試樣 3B 及 3C 比較下，試樣 3D 之大介孔體積明顯增加（參見圖 8，以及表 3）。如表 3 中可見，如本發明 EMY 沸石所期望，大對小微孔體積比（"LSPVR"）增至約 4.55。

所期望之 EMY 沸石特徵在試樣 3E 中更為顯著。於試樣 3E 中，前驅物於 1400°F 以 100%分壓蒸汽進行高溫蒸汽煅燒一小時。在審視表 3 及圖 9 下，可見到大介孔體積較先前試樣進一步增加，亦重要的是，大對小微孔體積比（"LSPVR"）如所期望地於最終沸石中增至 7.58。此外，可見到試樣 3E 之小介孔波峰值（圖 9）進一步降至 0.09 cm³/g，在本發明 EMY 沸石之更佳具體實施態樣的極限內。

最後由實施例 3 之試樣，圖 10 顯示試樣 3F 中自前驅物所得之沸石的 BJH N₂ 解吸圖，此試樣係於 1500°F 以 100%分壓蒸汽進行高溫蒸汽煅燒 1 小時。此處可見到產物沸石顯然在高溫蒸汽煅燒溫度下具有更多降解。雖然沸石中之大介孔體積進一步增加，但試樣 3F 之小介孔波峰值亦增加（圖 10）。試樣 3F 之小介孔波峰值的值（0.21

cm^3/g) 超過 EMY 沸石具體實施態樣之極限。

本發明較佳具體實施態樣中，本發明 Y 沸石（即，"EMY"）係使用於用以轉化含烴進料流之方法中，該方法係包含：

- a) 於石油精煉製程中使含烴進料流與 Y 沸石接觸；
- 及
- b) 製造至少一產物流，其具有低於含烴進料流之平均分子量；

其中該沸石具有至少約 $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之大介孔體積，且小介孔波峰值小於約 $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

較佳具體實施態樣中，本發明 EMY 沸石係使用於選自以下之石油精煉或石化轉化製程：催化裂解、流體化催化裂解、加氫裂解、加氫脫硫、重整、烷基化、寡聚化、脫蠟及異構化。較佳具體實施態樣中，本發明 EMY 沸石係使用於催化裂解製程中。更佳具體實施態樣中，本發明 EMY 沸石係使用於流體化催化裂解製程中。

雖已藉由特定具體實施態樣描述本發明，但其並不受此限制。適於在特定條件下操作的改變及修飾對熟習此技術者係顯而易見。因此以下申請專利範圍係打算詮釋為涵蓋落於本發明真實精神及範圍內的所有改變及修飾。

提供以下實施例來說明本發明 EMY 沸石之合成方式，且說明用此所得的本發明特定具體實施態樣的改良之產物品質及效益。此等實施例僅說明本發明特定具體實施態樣，且非意在限制本發明範圍。

【 實施方式 】

實施例 1

市售低鈉含量經銨交換 Y 沸石 (CBV-300[®]，得自 Zeolyst[™]，SiO₂/Al₂O₃ 莫耳比 =5.3，Na₂O 以乾基計 3.15 重量%) 於水平煨燒爐中汽蒸，其係於 1000°F 溫度且 50% 蒸汽 +50% N₂ 流動下歷經 1 小時。形成之產物係為超安定 Y (USY) 沸石，以 Micromeritics[®] Tristar 3000[®] 分析器分析，以在 77.35°K 下藉氮吸附/解吸決定孔徑分布特徵。說明書中所述之 BJH 方法係施用於 N₂ 吸附/解吸等溫線，以得到該沸石之孔徑分布，且 $dV/d\log D$ 對平均孔徑之圖係顯示於圖 1。

下表 4 中再現由 BJH 方法自此沸石試樣之 N₂ 吸附/解吸等溫線產生的相關數據之複本。此試驗方法及所產生數據之相關呈現模式係熟習此技術者所熟知。

表 4

USY 試樣之 BJH 微孔體積分布

孔徑 範圍 (nm)	平均 直徑 (nm)	dV/dlogD 微孔體積 (nm)	累積微 孔體積 (cm ³ /g)	增加微 孔體積 (cm ³ /g)
312.8 - 104.1	124.1	0.010	0.0048	0.0048
104.1 - 62.8	73.6	0.017	0.0085	0.0037
62.8 - 41.5	47.8	0.018	0.0117	0.0032
41.5 - 30.4	34.1	0.018	0.0142	0.0024
30.4 - 22.9	25.5	0.017	0.0162	0.0020
22.9 - 18.6	20.3	0.015	0.0175	0.0014
18.6 - 16.8	17.6	0.016	0.0182	0.0007
16.8 - 15.0	15.8	0.014	0.0189	0.0007
15.0 - 13.2	14	0.0152	0.0198	0.0008
13.2 - 11.7	12.4	0.0151	0.0206	0.0008
11.7 - 10.6	11.1	0.014	0.0212	0.0006
10.6 - 9.3	9.8	0.014	0.0220	0.0008
9.3 - 8.2	8.6	0.016	0.0229	0.0009
8.2 - 7.1	7.5	0.019	0.0241	0.0012
7.1 - 6.1	6.5	0.027	0.0259	0.0019
6.1 - 5.3	5.6	0.044	0.0286	0.0027
5.3 - 4.6	4.9	0.055	0.0317	0.0031
4.6 - 4.1	4.4	0.054	0.0344	0.0027
4.1 - 3.7	3.9	0.203	0.0443	0.0099
3.7 - 3.3	3.5	0.075	0.0476	0.0033
3.3 - 2.9	3.1	0.036	0.0497	0.0022
2.9 - 2.6	2.8	0.044	0.0517	0.0019
2.6 - 2.5	2.5	0.049	0.0531	0.0014
2.5 - 2.2	2.3	0.062	0.0558	0.0028

如表 4 可見，計算之累積微孔體積 (cm³/g) 係與孔徑範圍 (nm) 有關，因為該試驗係遞增地自試樣解吸氮。隨後針對此等範圍中之每一個計算遞增之微孔體積。在特定範圍內之微孔體積 (例如 50 至 500 Å 範圍，此係等於表 4 所呈現之 5 至 50 nm) 可藉由自 5 nm 之累積微孔體積

扣除在 50 nm 之累積微孔體積而計算出來。若需要，則可藉由將範圍內之數據進行內插，而計算特定孔徑之累積微孔體積。本文中所有實施例皆採用此種方法。

例如，欲決定與 5 nm 及 50 nm 間之孔徑相關的微孔總體積，先於表中所示在 62.8 至 41.5 nm 孔徑範圍（以灰影框示）中內插與 62.8 nm 及 50.0 nm 間差值有關之遞增微孔體積（以灰影框示）的量，並將此量加至來自先前範圍之累積微孔體積（以灰影框示），而計算與 50 nm 有關之累積微孔體積。與 50 nm 孔徑相關之累積微孔體積計算係如下自前述表 4 中之數據計算：

$$((62.8-50.0)/(62.8-41.5)*0.0032)+0.0085=0.0104\text{cm}^3/\text{g}$$

隨後同樣地進行與 5 nm 孔徑相關之累積微孔體積的計算。計算如下：

$$((5.3-5.0)/(5.3-4.6)*0.0031)+0.0286=0.0299\text{cm}^3/\text{g}$$

此實施例之 USY 與孔徑範圍 5 nm 至 50 nm (50 Å 至 500 Å) 相關之微孔總體積因此等於如下之關於與 5 nm 及 50 nm 相關之累積微孔體積的差值：

$$0.0299\text{cm}^3/\text{g}-0.0104\text{cm}^3/\text{g}=0.0195\text{cm}^3/\text{g}$$

此值係為表 1 所示之此種 USY 試樣的大介孔體積。所有其他與特定孔徑範圍相關之微孔體積皆可且在本文藉相同基本方法計算。

如此，自數據得到此種 USY 沸石的下列性質：

小介孔性體積 (範圍：3.0 nm 至 5.0 nm)：0.0193
cm³/g

大介孔性體積 (範圍 : 5.0 nm 至 50.0 nm) : 0.0195
cm³/g ,

(大介孔體積)/(小介孔體積)之比例 : 1.01

小介孔波峰值 (dV/dlogD@3.9nm) : 0.20 cm³/g

此外，USY 沸石試樣展現 811 m²/g 之 BET 表面積，
且單位晶胞大小為 24.55 埃。

前文製備之 USY 沸石的試樣係進一步施以銨離子交
換，其係將 80 克沸石添加至 70°C 之 800 ml NH₄NO₃ (1M
) 溶液內並攪動 1 小時，之後於漏斗上過濾，以 1000 ml
去離子水洗滌濾餅。經水潤洗之沸石餅於漏斗上藉由抽吸
空氣穿過且隨後於 120°C 在烘箱中於空氣中超過 2 小時而
乾燥，乾燥沸石藉 ICP 得到之化學分析顯示 0.48 重量 %
Na₂O (乾基)。約 0.50 重量 % 之 Na₂O 含量係為目標。乾
燥沸石被施以於 1400°F 長期去活化汽蒸 16 小時，100% 蒸
汽，以決定其水熱安定性。

在長期去活化汽蒸後所得沸石同樣於 Micromeritics®
Tristar 3000® 分析器中進行分析。將 BJH 方法應用於 N₂
吸附/解吸等溫線，以得到沸石之孔徑分布，dV/dlogD 對
平均孔徑之圖係顯示於圖 2 中。自數據得到此長期去活化
汽蒸 USY 沸石之下列性質：

小介孔性體積 (範圍 : 3.0 nm 至 5.0 nm) : 0.0112
cm³/g

大介孔性體積 (範圍 : 5.0 nm 至 50.0 nm) : 0.1211

cm³/g

(大介孔體積)/(小介孔體積)之比例：10.85

小介孔波峰值 (dV/dlogD@3.9nm)：0.19 cm³/g

此外，USY 沸石在長期去活化汽蒸後展現 565 m²/g 之 BET 表面積，及 24.27 埃之單位晶胞大小。

實施例 2

此實施例中，如下製備超介孔性 Y ("EMY") 沸石之具體實施態樣：

與實施例 1 相同之市售具有低鈉含量之經鉍交換 Y 沸石 (CBV-300[®]) (SiO₂/Al₂O₃ 莫耳比=5.3, Na₂O 3.15 重量%，以乾基計) 置入水平石英管中，此管插入預先在 1400°F 於 100% 蒸汽在大氣壓下平衡之水平爐內。採用此種程序，於 5 分鐘內將沸石前驅物之溫度升高至高溫蒸汽煅燒溫度之 50°F 內 (即，至 1350°F)。使蒸汽通經沸石粉末。1 小時後，自水平爐取出該管，收集形成之 EMY 沸石粉末。應注意所選擇之起始物質 (即，EMY 前驅物沸石) 係為低鈉含量 Y 沸石。如前文規格所述，相信 EMY 沸石之製造係取決於在高溫蒸汽煅燒前之適當沸石鈉含量。若鈉含量不在本文所述之規格內，則起始 Y 沸石可能首先需要鉍交換或技術界已知之方法，以將 EMY 沸石前驅物在高溫蒸汽煅燒之前之鈉含量降低至可接受之程度，而製造 EMY 沸石。

形成之 EMY 沸石藉由如實施例 1 所使用之 Micromeritics® Tristar 3000® 分析器進行分析。將說明書中所述之 BJH 方法應用於 N₂ 吸附/解吸等溫線，以得到沸石之孔徑分布， $dV/d\log D$ 對平均孔徑之圖係顯示於圖 3。得到此 EMY 沸石的以下性質：

小介孔性體積 (範圍：3.0 nm 至 5.0 nm)：0.0109 cm³/g

大介孔性體積 (範圍：5.0 nm 至 50.0 nm,)：0.0740 cm³/g

(大介孔體積)/(小介孔體積)之比例：6.79

小介孔波峰值 ($dV/d\log D @ 3.9\text{nm}$)：0.09 cm³/g

此外，EMY 沸石試樣展現 619 m²/g 之 BET 表面積，且單位晶胞大小為 24.42 埃。

前述 EMY 沸石的試樣係進一步施以銨離子交換，其係將 100 克 EMY 沸石添加至 70°C 之 1000 ml NH₄NO₃ (1M) 溶液內並攪動 1 小時，之後於漏斗上過濾，以 1000 ml 去離子水洗滌濾餅。經水潤洗之沸石餅於漏斗上藉由抽吸空氣穿過且隨後於 120°C 在烘箱中於空氣中超過 2 小時而乾燥。使用 60 g 經洗滌 EMY 沸石於 600 ml NH₄NO₃ (1M) 溶液中在 70°C 重複銨離子交換且攪動 1 小時，接著於漏斗上過濾，且以 1000 ml 去離子水洗滌濾餅。經水潤洗之沸石餅於漏斗上藉由抽吸空氣穿過且隨後於 120°C 在烘箱中於空氣中超過 2 小時而乾燥。經乾燥沸石藉 ICP 進

行之化學分析顯示 0.64 重量 % Na_2O (乾基)。約 0.50 重量 % 之 Na_2O 含量係為目標。此沸石隨後被施以於 1400°F 長期去活化汽蒸 16 小時，100% 蒸汽，以決定其水熱安定性。

在長期去活化汽蒸後所得 EMY 沸石亦藉 Micromeritics® Tristar 3000® 分析器進行分析。將 BJH 方法應用於 N_2 吸附/解吸等溫線，以得到沸石之孔徑分布， $dV/d\log D$ 對平均孔徑之圖係顯示於圖 4 中。因此自數據得到 EMY 沸石於長期去活化汽蒸後之以下性質：

小介孔性體積 (範圍：3.0 nm 至 5.0 nm)：0.0077 cm^3/g

大介孔性體積 (範圍：5.0 nm 至 50.0 nm,)：0.1224 cm^3/g

(大介孔體積)/(小介孔體積)之比例：15.97

小介孔波峰值 ($dV/d\log D @ 3.9 \text{ nm}$)：0.10 cm^3/g

此外，藉 BET 測試來分析 EMY 沸石於長期去活化汽蒸後之表面積。該沸石展現 587 m^2/g 之 BET 表面積，及 24.27 埃之單位晶胞大小。

實施例 3

此實施例中，如同實施例 1 及 2 之經鉍交換市售 Y 沸石 CBV-300® 被施以如下差別高溫蒸汽煅燒步驟，且形成之試樣 3A 至 3F 中之每一試樣各使用如同實施例 1 及 2 之

Micromeritics® Tristar 3000®分析器進行分析。

試樣 3A 係為如同實施例 1 及 2 之起始 Y 沸石 (CBV-300®) 前驅物。試樣 3A 之 BJH N₂ 解吸圖係顯示於圖 5。

藉由對試樣 3A 之起始 Y 沸石前驅物施以於 1000°F 在 100% 蒸汽中之高溫蒸汽煨燒 1 小時而得到試樣 3B。在高溫蒸汽煨燒期間之溫度係於 2 分鐘內升高至該高溫蒸汽煨燒溫度之 50°F 內。試樣 3B 之 BJH N₂ 解吸圖係顯示於圖 6。

藉由對試樣 3A 之起始 Y 沸石前驅物施以於 1200°F 在 100% 蒸汽中之高溫蒸汽煨燒 1 小時而得到試樣 3C。在高溫蒸汽煨燒期間之溫度係於 2 分鐘內升高至該高溫蒸汽煨燒溫度之 50°F 內。試樣 3C 之 BJH N₂ 解吸圖係顯示於圖 7。

藉由對試樣 3A 之起始 Y 沸石前驅物施以於 1300°F 在 100% 蒸汽中之高溫蒸汽煨燒 1 小時而得到試樣 3D。在高溫蒸汽煨燒期間之溫度係於 2 分鐘內升高至該高溫蒸汽煨燒溫度之 50°F 內。試樣 3D 之 BJH N₂ 解吸圖係顯示於圖 8。

藉由對試樣 3A 之起始 Y 沸石前驅物施以於 1400°F 在 100% 蒸汽中之高溫蒸汽煨燒 1 小時而得到試樣 3E。在高溫蒸汽煨燒期間之溫度係於 2 分鐘內升高至該高溫蒸汽煨燒溫度之 50°F 內。試樣 3E 之 BJH N₂ 解吸圖係顯示於圖 9。

藉由對試樣 3A 之起始 Y 沸石前驅物施以於 1500°F 在

100% 蒸汽中之高溫蒸汽煨燒 1 小時而得到試樣 3F。在高溫蒸汽煨燒期間之溫度係於 2 分鐘內升高至該高溫蒸汽煨燒溫度之 50°F 內。試樣 3F 之 BJH N₂ 解吸圖係顯示於圖 10。

試樣 3A 至 3F 中每一試樣之小介孔性體積 (cm³/g)、大介孔性體積 (cm³/g)、小介孔波峰值 (cm³/g) 以及大對小微孔體積比 ("LSPVR") 係顯示於本文表 3 中。試樣 3A 至 3F 中每一試樣之 BET 表面積及單位晶胞大小亦顯示於表 3 中。

如圖 5 可見，該沸石試樣 3A (即，起始經銨交換 Y 沸石 (CBV-300®)) 不具有與大介孔性微孔範圍相關之可見波峰值，而展現約 0.09 cm³/g 之小介孔波峰值。

如圖 6 可見，起始經銨交換 Y 沸石前驅物在高溫蒸汽煨燒後所得之沸石試樣 3B 於 50 至 500 Å 孔徑範圍內僅展現次要之大介孔波峰值，因而產生低於期望之大對小微孔體積比約 1.58。試樣 3B 未完全發展成本發明 EMY 沸石，因為其於小介孔性微孔範圍 (30 至 50 Å 孔徑範圍) 內之小介孔波峰值 (約 0.16 cm³/g) 稍高。

圖 7 顯示試樣 3C 之 BJH N₂ 解吸圖。此時開始發展 EMY 沸石之特徵，其中所得沸石展現大幅增加之大介孔波峰值及增大之大介孔體積。同時，小介孔波峰值及小介孔體積兩者皆降低。試樣 3C 之大介孔體積及小介孔波峰值係於本發明 EMY 沸石之範圍內。

圖 8 顯示試樣 3D 之 BJH N₂ 解吸圖。此時發展具有增

大之大介孔波峰值及增大之大介孔性體積的 EMY 沸石結構，同時小介孔性波峰值及小介孔體積降低。試樣 3D 之大介孔體積及小介孔波峰值係於本發明 EMY 沸石之範圍內。試樣 3D 之大介孔體積及小介孔波峰值係於本發明 EMY 沸石之範圍內。此外，此具體實施態樣中，大對小微孔體積比大幅增加至本發明 EMY 沸石期望之較佳具體實施態樣範圍內。

圖 9 顯示試樣 3E 之 BJH N_2 解吸圖，其進行快速升溫至 $1400^\circ F$ 高溫蒸汽煅燒 1 小時。可見到試樣 3E 之 EMY 沸石展現大幅改善之孔結構，大對小微孔體積比 ("LSPVR") 為約 7.58。如表 3 中數據可見，在此對照例中，試樣 3E 具有在所有試樣中最大之 LSPVR，以及此對照例之可接受 EMY 沸石的最大之大微孔體積 ($0.0722 \text{ cm}^3/\text{g}$)。此外，此 EMY 沸石試樣保持極低值之小介孔波峰值 $0.09 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。試樣 3E 之大介孔體積及小介孔波峰值係於本發明 EMY 沸石範圍內，且此試樣展現在對照試樣中最佳之 EMY 沸石整體特徵。

與試樣 3C 至 3E 相對地，被施以 $1500^\circ F$ 高溫蒸汽煅燒 1 小時的試樣 3F 中所得之沸石經受明顯之降解。試樣 3F 之 BJH N_2 解吸圖係顯示於圖 10。自圖 10 以及呈現於表 3 之數據可見，雖然試樣 3F 保持明顯量之大介孔體積，但所得沸石之小介孔波峰值非期望地大幅增至 $0.21 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。因此，試樣 3F 不符合 EMY 沸石之必要特徵。因此，已發現在本發明較佳具體實施態樣中，EMY 前驅物被

施以在低於約 1500°F 之高溫蒸汽煨燒，以得到 EMY 沸石。

【圖式簡單說明】

圖 1 係為得自市售鉍-Y 沸石之 USY 沸石的 BJH N₂ 解吸圖。

圖 2 係為圖 1 之 USY 沸石在已施以離子交換/煨燒步驟之後，且在 1400°F 進行長期去活化汽蒸 16 小時後之 BJH N₂ 解吸圖。

圖 3 係為本發明超介孔性 Y ("EMY") 沸石之具體實施態樣的 BJH N₂ 解吸圖。

圖 4 係為本發明超介孔性 Y ("EMY") 沸石在已施以離子交換/煨燒步驟且於 1400°F 長期去活化汽蒸 16 小時後之具體實施態樣的 BJH N₂ 解吸圖。

圖 5 係為 EMY 沸石前驅物之 BJH N₂ 解吸圖。

圖 6 係為 EMY 沸石前驅物之 BJH N₂ 解吸圖，其係於 100% 蒸汽中於 1000°F 進行高溫蒸汽煨燒 1 小時，其中 EMY 沸石前驅物於高溫蒸汽煨燒期間之溫度係於 2 分鐘內升至高溫蒸汽煨燒溫度之 50°F 內。

圖 7 係為 EMY 沸石前驅物之 BJH N₂ 解吸圖，其係於 100% 蒸汽中於 1200°F 進行高溫蒸汽煨燒 1 小時，其中 EMY 沸石前驅物於高溫蒸汽煨燒期間之溫度係於 2 分鐘內升至高溫蒸汽煨燒溫度之 50°F 內。

圖 8 係為 EMY 沸石前驅物之 BJH N₂ 解吸圖，其係於

100%蒸汽中於 1300°F 進行高溫蒸汽煨燒 1 小時，其中 EMY 沸石前驅物於高溫蒸汽煨燒期間之溫度係於 2 分鐘內升至高溫蒸汽煨燒溫度之 50°F 內。

圖 9 係為 EMY 沸石前驅物之 BJH N₂ 解吸圖，其係於 100%蒸汽中於 1400°F 進行高溫蒸汽煨燒 1 小時，其中 EMY 沸石前驅物於高溫蒸汽煨燒期間之溫度係於 2 分鐘內升至高溫蒸汽煨燒溫度之 50°F 內。

圖 10 係為 EMY 沸石前驅物之 BJH N₂ 解吸圖，其係於 100%蒸汽中於 1500°F 進行高溫蒸汽煨燒 1 小時，其中 EMY 沸石前驅物於高溫蒸汽煨燒期間之溫度係於 2 分鐘內升至高溫蒸汽煨燒溫度之 50°F 內。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98131604

C12B 37/24 (2006.01)

※申請日：98年09月18日

※IPC分類：B01J 29/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

B01J 27/10 (2006.01)

超介孔性Y沸石

C12C 11/07 (2006.01)

Extra mesoporous Y zeolite

二、中文發明摘要：

本發明係有關超介孔性 Y(或 "EMY")沸石之組成物及合成及其於有機化合物催化轉化中之用途。尤其，本發明係有關具有高值之大介孔微孔體積對小介孔微孔體積比例之 Y 型構架沸石。所得之新穎沸石提供有利於石油精煉及石化製程使用的結構特性。

三、英文發明摘要：

This invention relates to the composition and synthesis of an Extra Mesoporous Y (or "EMY") zeolite and its use in the catalytic conversion of organic compounds. In particular, this invention relates to a Y-type framework zeolite possessing a high large mesopore pore volume to small mesopore pore volume ratio. The novel zeolite obtained provides beneficial structural features for use in petroleum refining and petrochemical processes.

七、申請專利範圍：

1. 一種 Y 沸石，其包含至少約 $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之大介孔體積及小於約 $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之小介孔波峰值。

2. 如申請專利範圍第 1 項之沸石，其中該沸石之單位晶胞大小係自約 24.37 埃至約 24.47 埃。

3. 如申請專利範圍第 1 項之沸石，其中該沸石具有至少約 4.0 之大對小微孔體積比。

4. 如申請專利範圍第 1 項之沸石，其中該沸石之前驅物被施以於約 1200°F 至約 1500°F 溫度之高溫蒸汽煨燒步驟，其中該沸石前驅物之溫度係於少於 5 分鐘內達高溫蒸汽煨燒溫度之 50°F 內。

5. 如申請專利範圍第 4 項之沸石，其中該沸石前驅物在高溫蒸汽煨燒步驟之前的 Na_2O 含量以乾基計係自約 2 至約 5 重量%之前驅物總重量。

6. 如申請專利範圍第 1 項之沸石，其中該沸石之小介孔體積波峰值係小於約 $0.13 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

7. 如申請專利範圍第 6 項之沸石，其中該沸石之大介孔體積係至少約 $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

8. 如申請專利範圍第 1 項之沸石，其中該沸石之大介孔體積及該沸石之小介孔波峰值係以製造的沸石測量。

9. 如申請專利範圍第 7 項之沸石，其中該沸石之大介孔體積及該沸石之小介孔波峰值係以製造的沸石測量。

10. 如申請專利範圍第 3 項之沸石，其中該沸石之大對小微孔體積比係至少約 5.0。

11. 如申請專利範圍第 10 項之沸石，其中該沸石之單位晶胞大小係自約 24.40 埃至約 24.45 埃。

12. 如申請專利範圍第 4 項之沸石，其中該沸石之前驅物被施以於約 1250°F 至約 1450°F 溫度之高溫蒸汽煨燒步驟，其中該沸石前驅物之溫度係於少於 5 分鐘內達高溫蒸汽煨燒溫度之 50°F 內。

13. 如申請專利範圍第 12 項之沸石，其中該沸石前驅物在高溫蒸汽煨燒步驟之前的 Na₂O 含量以乾基計係前驅物總重量之約 2.3 至約 4 重量%。

14. 如申請專利範圍第 1 項之沸石，其中該沸石係由稀土元素所構成。

15. 如申請專利範圍第 1 項之沸石，其中該沸石具有至少 500 m²/g 之 BET 表面積。

16. 如申請專利範圍第 1 項之沸石，其中於 1400°F 長期去活化汽蒸 16 小時後，該沸石具有至少約 10.0 之大對小微孔體積比，小於約 0.15 cm³/g 之小介孔波峰值及至少 0.07 cm³/g 之大介孔體積。

17. 如申請專利範圍第 8 項之沸石，其中該沸石具有至少約 5.0 之大對小微孔體積比，小於約 0.13 cm³/g 之小介孔波峰值，且大介孔體積係至少 0.05 cm³/g。

18. 如申請專利範圍第 17 項之沸石，其中該沸石具有至少約 6.0 之大對小微孔體積比，且小介孔波峰值小於約 0.11 cm³/g。

19. 一種製造 Y 沸石之方法，其包含：

a) 使 Na-Y 沸石進行鉍交換以得到 Na_2O 含量為以乾基計約 2 至約 5 重量 % 之沸石前驅物；及

b) 前驅物於約 1200°F 至約 1500°F 溫度施以高溫蒸汽煨燒，其中該沸石前驅物之溫度在少於 5 分鐘內於高溫蒸汽煨燒溫度之 50°F 內；

其中該沸石具有至少約 $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之大介孔體積，及小於約 $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之小介孔波峰值。

20. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該沸石前驅物係於沸石前驅物被施以高溫蒸汽煨燒之前先進行稀土交換。

21. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該沸石具有至少約 4.0 之大對小微孔體積比。

22. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該沸石之大介孔體積及該沸石之小介孔波峰值係於製造的沸石中測量。

23. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該沸石之大介孔體積、該沸石之小介孔波峰值及該沸石之大對小微孔體積比係於製造的沸石中測量。

24. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該沸石具有約 24.37 埃至約 24.47 埃之單位晶胞大小。

25. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該高溫蒸汽煨燒係於約 1250°F 至約 1450°F 之溫度，且該沸石前驅物之溫度係於少於 2 分鐘內達該高溫蒸汽煨燒溫度之 50°F 內。

26. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中該沸石前驅物之 Na_2O 含量以乾基計係自約 2.3 至約 4 重量%。

27. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該沸石具有至少約 5.0 之大對小微孔體積比及小於約 $0.13 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之小介孔性體積波峰值。

28. 如申請專利範圍第 27 項之方法，其中該高溫蒸汽煨燒係於約 1250°F 至約 1450°F 之溫度，且該沸石前驅物之溫度係於少於 2 分鐘內達該高溫蒸汽煨燒溫度之 50°F 內。

29. 一種轉化含烴進料流之製程，其包含：

- a) 於石油精煉製程中使含烴進料流與 Y 沸石接觸；
- 及
- b) 製造至少一產物流，其具有低於含烴進料流之平均分子量；

其中該沸石具有至少約 $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之大介孔體積，且小介孔波峰值小於約 $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

30. 如申請專利範圍第 29 項之製程，其中該石油精煉製程係選自催化裂解製程、流體化催化裂解製程、加氫裂解製程、加氫脫硫製程、重整製程、烷基化製程、寡聚化製程、脫蠟製程及異構化製程。

31. 如申請專利範圍第 30 項之製程，其中該石油精煉製程係為流體化催化裂解製程。

32. 如申請專利範圍第 29 項之製程，其中該沸石之單位晶胞大小係自約 24.37 埃至約 24.47 埃。

33. 如申請專利範圍第 29 項之製程，其中該沸石具有至少約 4.0 之大對小微孔體積比。

34. 如申請專利範圍第 29 項之製程，其中該沸石之小介孔體積波峰值係小於約 $0.13 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

35. 如申請專利範圍第 34 項之製程，其中該沸石之大介孔體積係至少約 $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

36. 如申請專利範圍第 29 項之製程，其中該沸石之大介孔體積及該沸石之小介孔波峰值係於製造的沸石中測量。

37. 如申請專利範圍第 35 項之製程，其中該沸石之大介孔體積及該沸石之小介孔波峰值係於製造的沸石中測量。

38. 如申請專利範圍第 37 項之製程，其中該沸石具有至少約 5.0 之大對小微孔體積比。

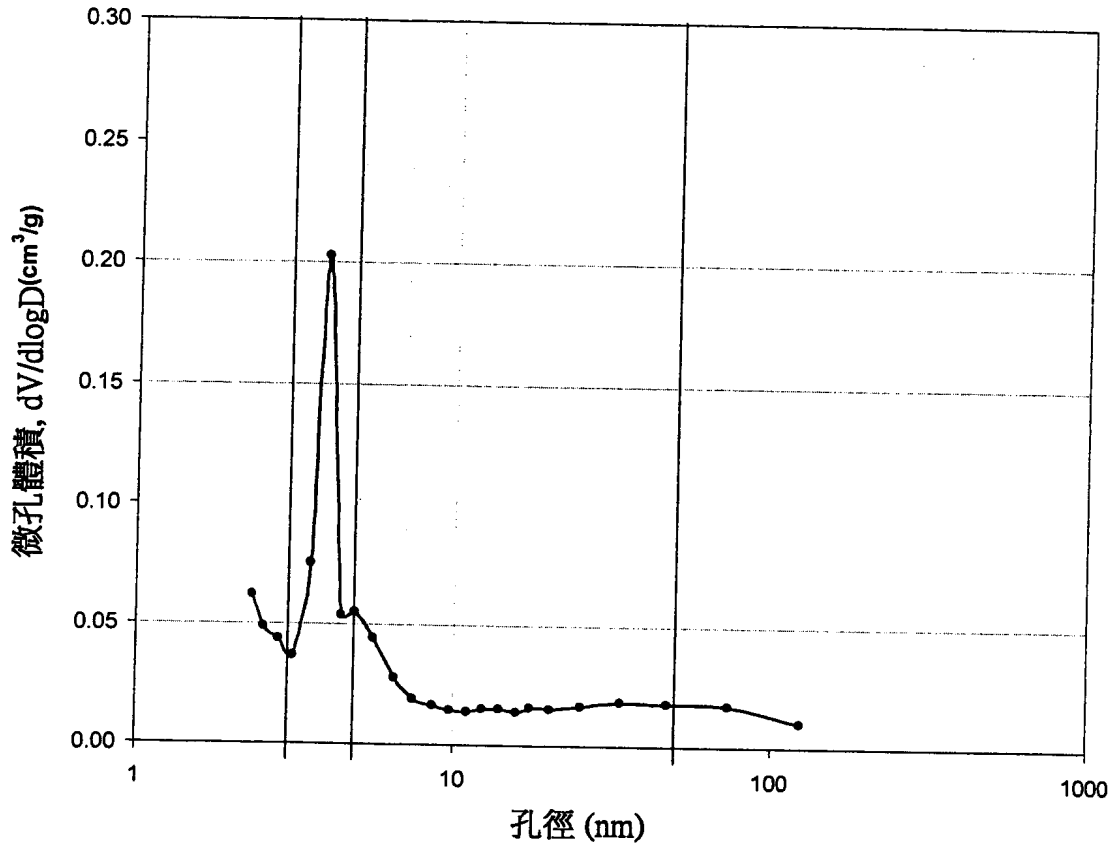


圖 1

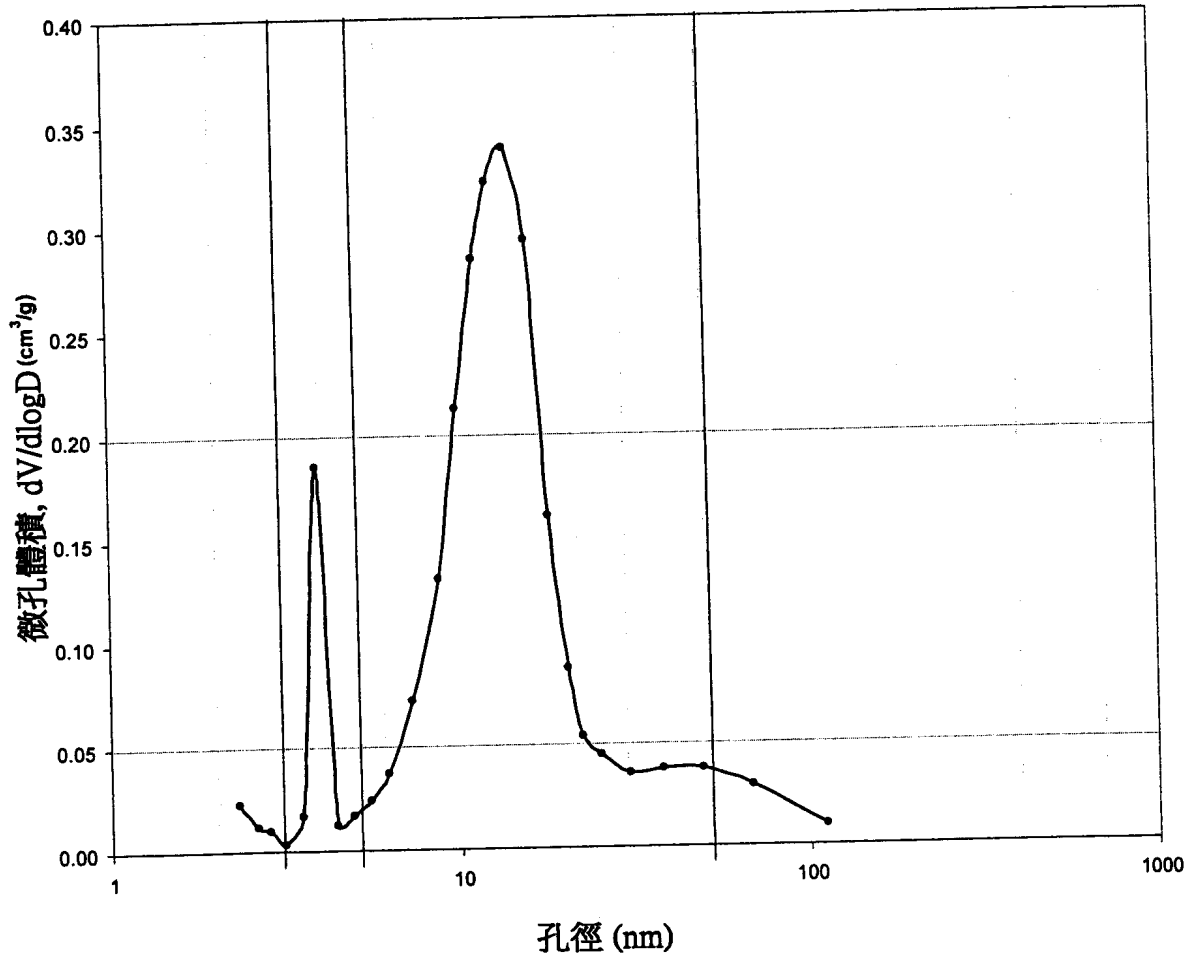


圖2

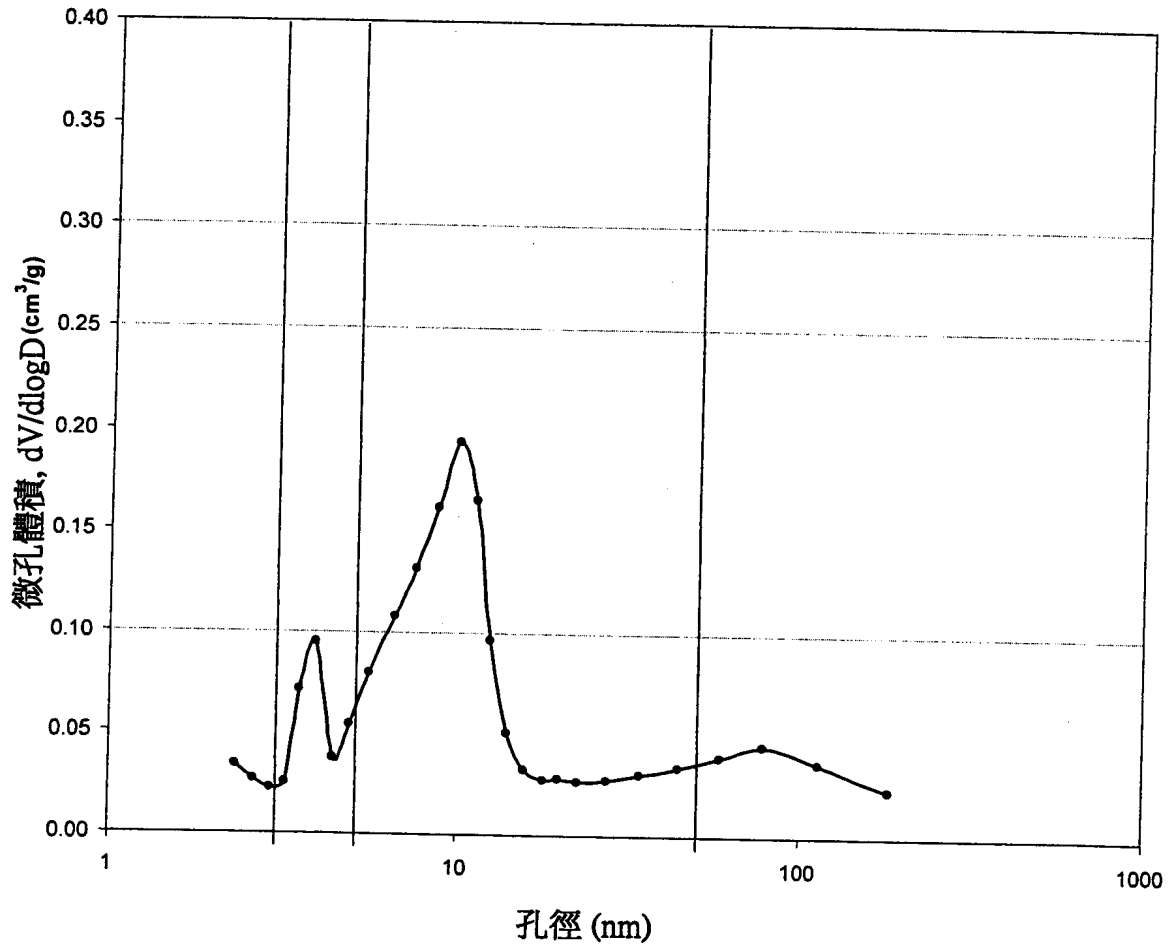


圖3

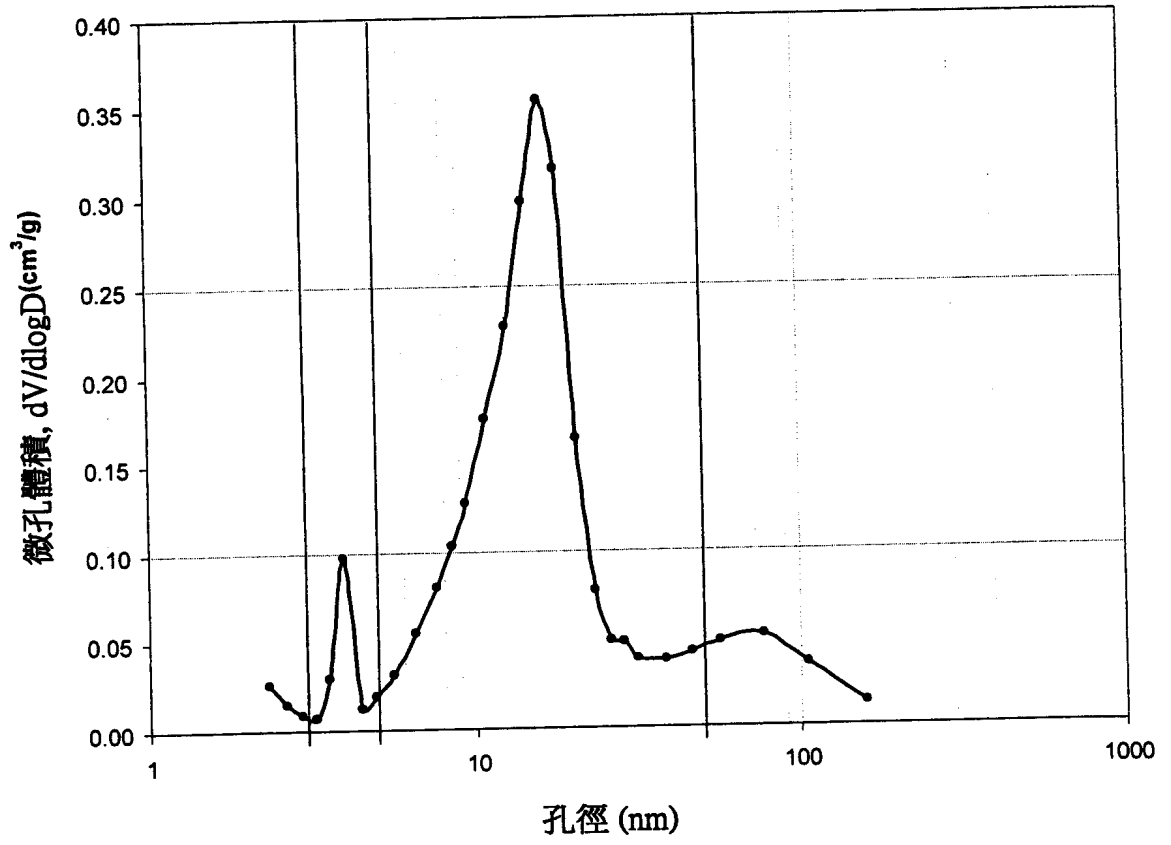


圖 4

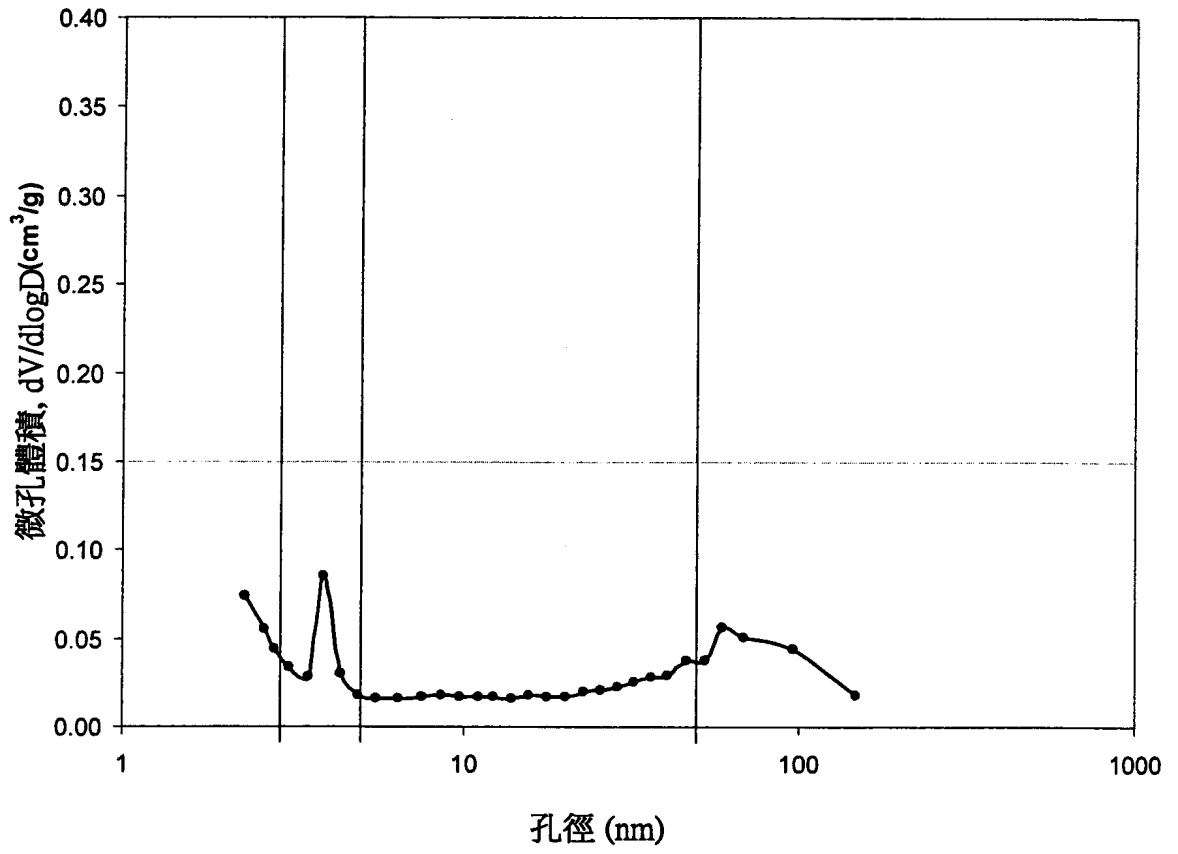


圖5

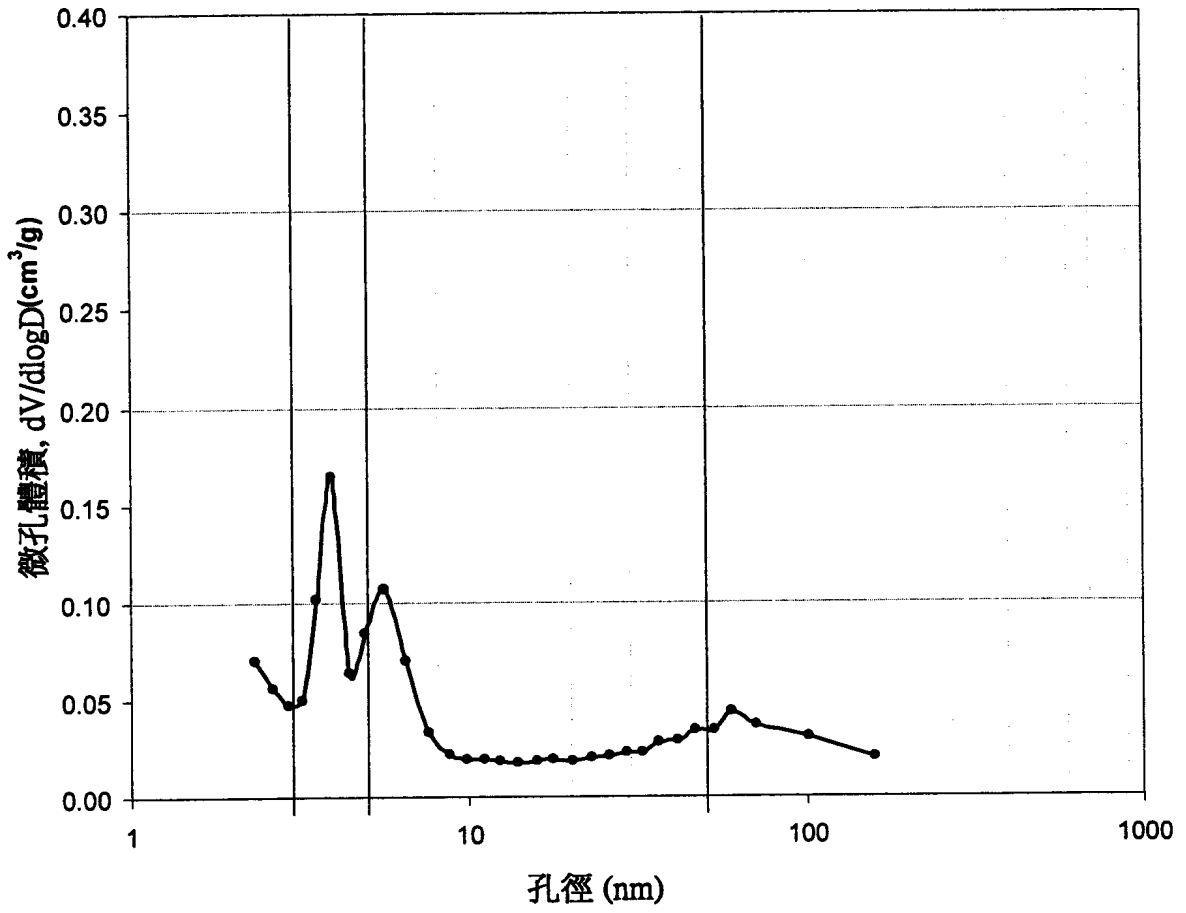


圖6

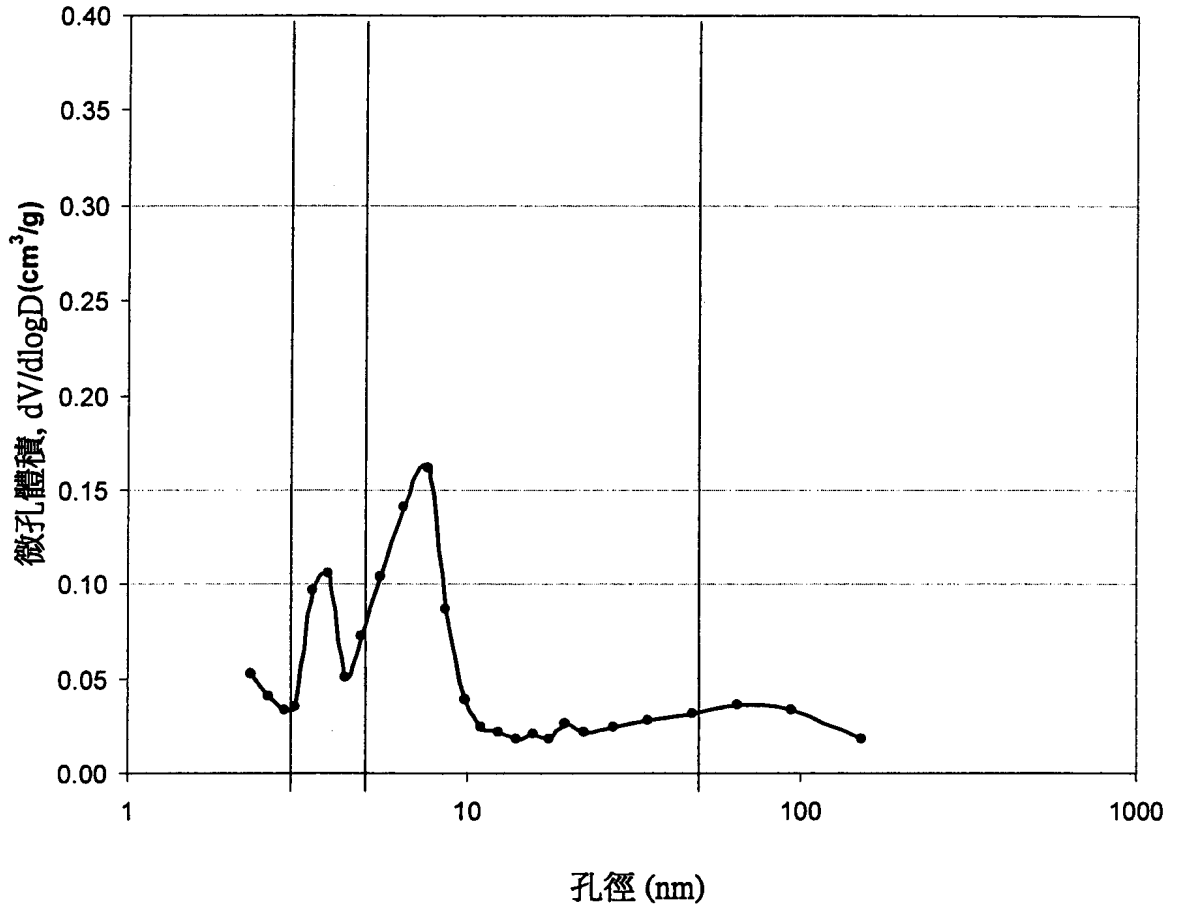


圖7

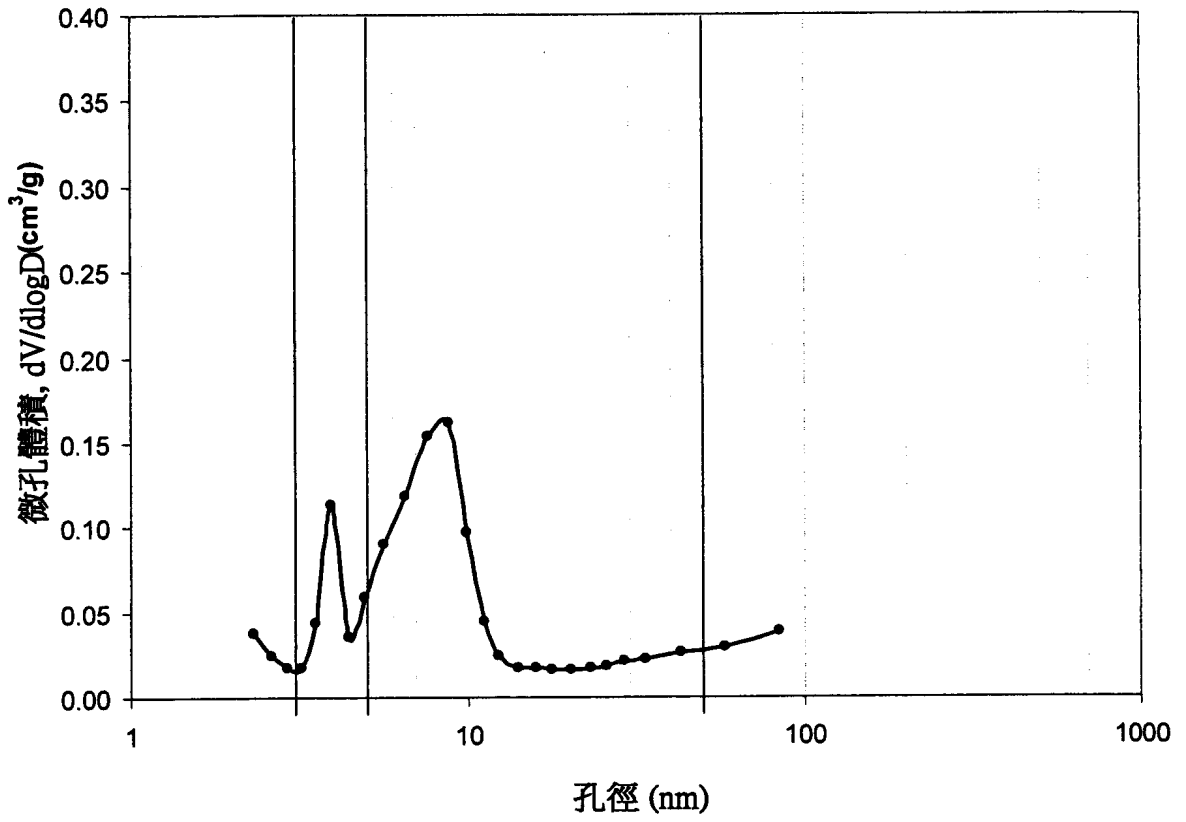


圖 8

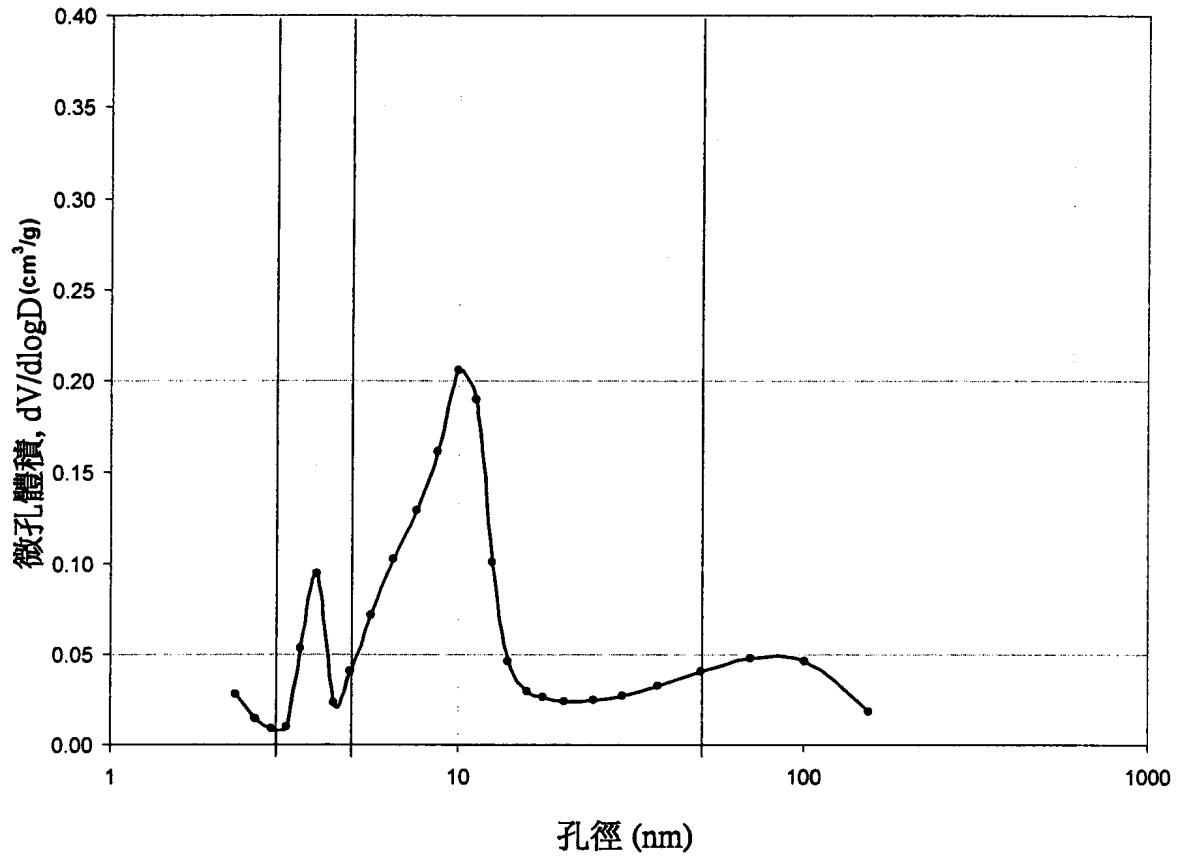


圖9

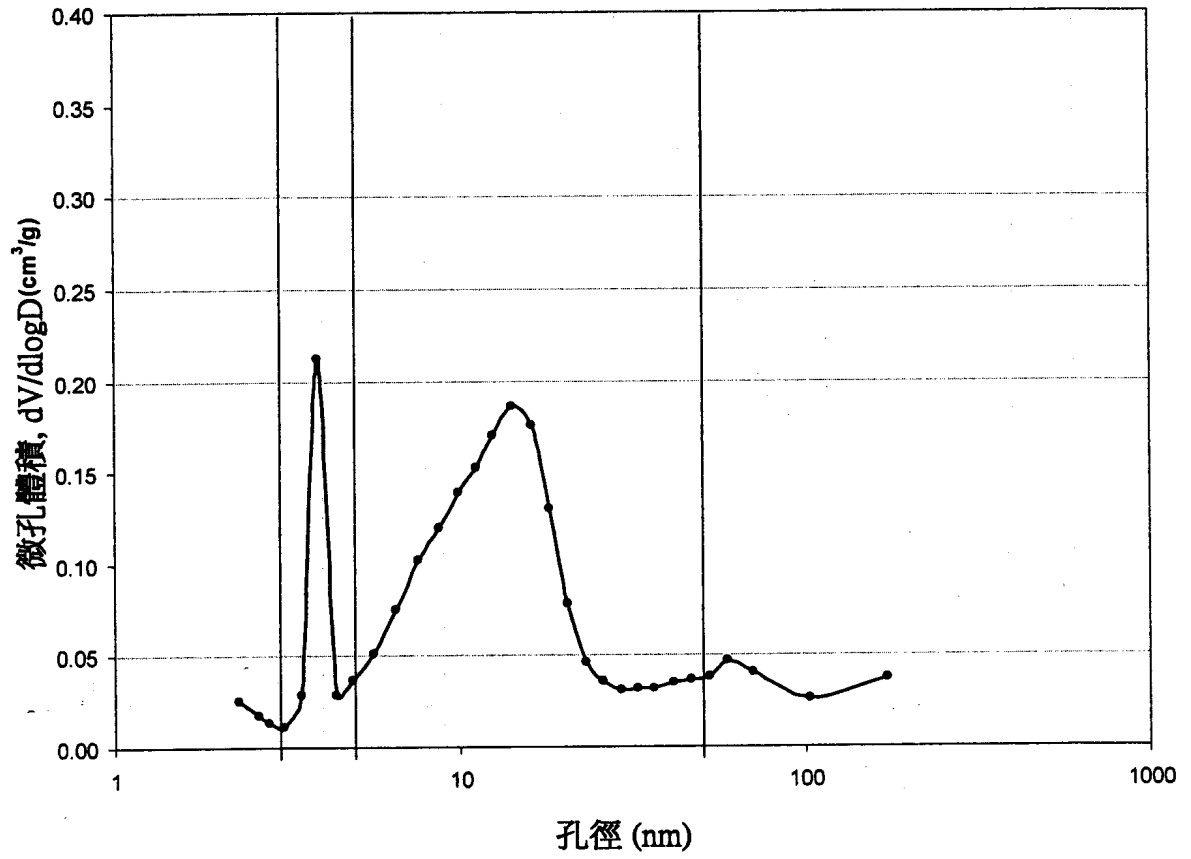


圖 10

四、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第(3)圖。

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無