

(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

瑞典 1996 年 3 月 14 日 PA 9600970-9

☒無主張優先權

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

五、發明說明 (1)

本發明係關於在不同基質上製造分子篩膜的方法，塗覆此膜的基質可應用在膜分離、感應器技術、觸媒、電化學、電子學以及強化聚合物填充料。

分子篩的特徵是具有2-20埃明確界限大小範圍孔洞的微孔性物質，大多數不論是氣相或液相的有機或無機分子，在室溫下的大小都落在此範圍內，因此選擇適當孔洞大小的分子篩可經由選擇性吸附將分子從混合物中分離，因此稱為“分子篩”，除了選擇性吸附及選擇性分離不帶電的物種外，分子篩的明確界限孔洞系統可促成帶電物種的選擇性離子交換及選擇性催化，在後兩者的情形下，除了微孔結構外的明顯性質為離子交換能力、比表面積及酸性，分子篩可分成不同的種類，例如根據其化學成份及其結構性質，具有商業價值的分子篩種類包括沸石，其係定義為結晶態的矽酸鋁，另一種有價值的為金屬矽酸鹽類，其結構與沸石類似，但是不含鋁(或只有非常少量)，分子篩的極佳回顧文獻為“Molecular Sieves-Principles of Synthesis and Identification” (R. Szostak, Van Reinhold, New York, 1989)。

具有選擇性分離的膜已經吸引極大的興趣，部份是因為其比目前使用的分離方法更有效又更經濟，且部份是因為其開創新的分離方式之可能性，這些用途以目前的技藝無法做到。另外也有很大的興趣於發展催化膜反應劑及靈敏度改進的化學感應器，在不同應用中膜用途的限制主要

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (2)

是因為膜本身，目前可得的膜物質之性能，在容量、靈敏度、熱及機械性質以及對生物分解性的耐受力通常都不滿意，已知用沸石為基質的膜可得到明顯的改進。

主要由分子篩物質組成的膜為已知且報導在不同的專利與出版物中，Suzuki (歐洲專利申請案180200(1986))揭示一種製備沸石膜的方法，其係將凝膠塗膜施加在基質上，隨後水熱處理凝膠塗膜而形成沸石膜。在另一個方法中(美國專利4699892(1987))，首先將基質浸漬在合成膠中，隨後在水熱合成情形下轉化成沸石。美國專利4800187 (1989)揭示一種方法其中這些沸石膜是使基質表面與活性矽石反應而製備。

在國際專利申請案WO 94/25151中，於載體的無機層上沈積視需要接觸的結晶態分子篩粒子，粒子的平均大小範圍在20毫微米至1微米，此基底以多孔性較佳，當基底的孔洞被覆蓋至達到有效地封閉程度且基底為連續性時，得到分子篩膜，此種膜的優點是必要時可進行連續性的催化及分離，雖然此較早申請案的產品可在多種分離方法中使用，膜層的結晶並不規則，因此物質經由膜的擴散可因為顆粒的界限而阻礙並使結晶的選擇性無效。

公告為WO 96/01687的國際專利申請案PCT/EP93/01209及PCT/US95/08514中，揭示使用成核層沈積在基質上供製造分子篩層，這些成核層相當厚且不規則，且分子篩層也相當厚。

公告為WO 96/01685的國際專利申請案PCT/US95/08511

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

中，在不使用成核層下合成分子篩層，所得的分子篩層相當厚，從2至100微米，此方法製造的分子篩層在與基質的界面間有相當低密度的分子篩。

另外還顯示有高度的興趣於發展新型及改進的複合材料其中主要含纖維性無機物質並摻混不同型態的聚合物及塑膠，爲了使複合物得到有利的機械性質，頃經致力於確保纖維與聚合物間相容性，較宜在其中產生最佳的化學鍵，對於無機纖維，可經由使用合適的耦合劑而達成，也就是說化合物的特性是其中同時含對纖維及聚合物有強烈親和力的官能基，數種方法頃經發展而達到此目的，同時也已知數種型態的無機分子篩對有機化合物顯示強烈的親和力，例如在製造聚合物中使用的單體，且已知塗覆分子篩的纖維在聚合物基質中作爲填充料使用時可有強化的性質。

可用此項技藝中已知的技術製備連續性分子篩膜，但是這種膜的尺寸有大於1-10微米之較低厚度限制範圍，實際限制由所使用的分子篩型態決定，試著用目前可用的技術製備較薄的膜時導致不連續性的膜，在目前的應用領域上用途非常有限，例如在分離時使用先前技藝的分子篩結構，由於存在導致限制通量之結構而使物質流經膜時受到限制及/或膜可能有缺陷而導致非選擇性通道穿過膜，但是曾經努力製備更薄的膜，因爲技術優點此種膜可提供數種可能的應用，但是朝向非常薄的膜發展時，這些問題更加複雜，某些先前技藝的上述技術在與基質的界面提供低密

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (4)

度的膜結構，其只可經由使用較厚的膜或廣泛地再製備膜而克服，對於使用分子篩膜作為分離方法的膜時，膜通量主要受到膜厚度的影響，膜愈薄則通量愈高，對於作為化學感應器的應用時，回應時間最重要，對於給定的分子篩，回應時間的縮短是經由減低膜的厚度而達成，在催化方法中，努力的方向是朝向避免由於物種在觸媒中的有限擴散輸送而造成之低反應速率，在催化膜反應器中的分子篩為活化相之所在，當膜的厚度減低時，孔洞擴散的阻抗也降低。

經常需要製造沒有裂縫的無機物薄膜，且在絕大部份情形下此為其必要的條件，對於製造無機物薄膜，在面臨的應用時，經常需要且在許多情形下必須使膜沒有裂縫及大的孔洞，使用目前可行的技術，很難製造在剛製造後及暴露至高溫後都沒有裂縫的沸石膜。

根據已知技藝在多孔基質上經由形成分子篩膜而製造膜的另一個相關問題是由於分子篩物質沈積在此孔洞系統而阻塞基質的孔洞系統，造成生產實際上更厚的膜。

根據已知技藝在基質上製造分子篩膜的再一個相關問題是在實施時，可能的基質/分子篩組合數受制於需要合成多個分子篩時的情形是如此地嚴苛，造成基質溶解或蝕刻。

纖維在複合材料中使用或在聚合物及塑膠中作為填充料的問題是聚合物與填充料之間的低度相容性，最後導致物質有不能讓人滿意的機械性質，但是此相容性問題可經

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

由使用已知的技術而全部或部分地解決，但是其代價是明顯地增加製造成本。

本發明提供避免與已知步驟相關的問題而在基質上製造分子篩的方法，並揭示在基質上製備尤其是非常薄的分子篩之方法。

本發明之目的是避免與用於製備分子篩膜的已知方法相關的缺點，並提出一種新的方法供製備尤其是此類型非常薄的連續性膜。本發明之另一個目的是發展一種方法供沈積非常薄的分子篩膜於多孔性基質的表面同時不會將分子篩物質沈積在這些孔洞而阻塞基質的孔洞。本發明之另一個目的是發展一種方法可在基質上製備非常薄的分子篩膜，且在正常供合成所述的分子篩的情形下，此分子篩膜可以很容易地被溶解或蝕刻。同時也是本發明之另一目的是發展製造非常薄的分子篩膜的方法，使膜在剛製造後及熱處理後都沒有裂縫。

本發明之另一目的是能夠將所製備非常薄的分子篩膜施加在平面及纖維狀的基質上。

本發明涉及製備分子篩膜的方法，尤其是非常薄的膜，其中此方法將分子篩微晶體結合至載體的表面而形成含分子篩微晶體的單層，隨後使其長成分子篩的連續性膜。

本發明方法的主要方面是形成一種中間產物，其中包括在合適載體上含分子篩微晶體的單層作為主要成份。

本發明因此在第一個方面提供一種分子篩單層結構，其中含：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (6)

基質，且在其上面沈積

由分子篩微晶體組成的單層。

在本發明中所稱的單層係指含微晶體的層，其實質上沈積在基質的相同平面上，此微晶體及如果存在的其他物質可以緊密地填充而提供一種傳統的單層，或者是此微晶體及如果存在的其他物質不是緊密地填充而存在為一個副層，所需的實際填充密度部份決定於分子篩微晶體的本質及從這些微晶體成長的所需分子篩膜，微晶體在單層中的填充密度必須在任何情形下使分子篩膜薄層可從該層生長，如果微晶體在單層中的密度不適當，分子篩膜晶體從此單層生長成濃密的分子篩膜，因而提供厚的分子篩膜。

本發明在第二個方面提供一種由分子篩微晶體組成的單層結構之製備方法，此方法包括：

製備由含表面電荷的分子篩分離微晶體組成的分散液

選擇或製備含表面電荷的基質，其電荷與分散液中分離微晶體的電荷相反，

將基質與分子篩分離微晶體組成的分散液接觸，使分子篩分離微晶體被吸引並附著在基質而成為單層。

本發明在第三個方面提供一種含分子篩膜結構之製備方法，此方法包括：

在基質上沈積含分子篩微晶體的單層，其可核晶化分子篩膜的成長，

形成分子篩合成溶液，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

使 a) 與 b) 接觸並水熱性地成長分子篩而在基質上形成分子篩膜。

本發明在第四個方面提供一種含載體及結晶態分子篩膜的結構，其中分子篩膜在其結構中摻混由含分子篩微晶體的單層。

本發明特別適於製造非常薄的分子篩膜，所稱非常薄的膜係指厚度低於2微米的膜，適宜為低於1微米，以低於0.25微米較佳且最宜為低於0.1微米。

在本發明中所稱的微結晶係指大小低於500毫微米的分子篩結晶，以低於200毫微米較佳，其晶體結構可用X-光繞射鑑定。

公告為 WO 94/05597 的國際專利申請案 PCT/SE93/00715 揭示合成個別的分子篩微晶體之膠質懸浮液，供製備根據本發明的單層結構使用，此揭示併在本文供參考，分子篩例如沸石或結晶態微孔性金屬矽酸鹽通常是經由水熱處理明確界限組成物的矽酸鹽溶液而合成，此組成物以及合成參數例如溫度、時間及壓力，決定所得產物的型態及結晶的形狀。

適宜在本發明中使用的分子篩微晶體包括極微結晶態的矽石，其係大小約10埃至1微米的晶體，極微結晶態的矽石可例如根據公告為 WO 93/08125 的國際專利申請案 PCT-EP 92-02386 揭示的方法製備，此揭示併在本文供參考，或用熟悉此項技藝者已知的方法製備，膠體大小的粒子為50至10,000埃且形成分離粒子的安定分散液或溶液，此膠體粒子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

較宜為250至5,000埃，低於1000埃最適宜，大小<5000埃的膠體沸石很容易得到，萎燒後沸石將是極微結晶態或膠體大小的沸石，可以使用的代表性分子篩(沸石)包括但不限定於AFI、AEL、BEA、CHA、EUO、FAU、FER、KFI、LTA、LTL、MAZ、MOR、MEL、MTN、MTT、MTW、OFF、TON結構型態的沸石 β (包括沸石X及沸石Y)且尤其是MFI沸石，較宜使用矽對鋁比例大於30的MFI沸石包括不含鋁的組成物，Si/Al比例大於300的MFI沸石在此稱為矽膠石(silicalite)，部份上述物質雖然實際上不是沸石，但在文獻中經常用此稱呼，下文中所稱的沸石將廣義地包括這些物質。

可形成分子篩微晶體並適宜施加在基質上的合成混合物適宜經由國際專利申請案WO93/08125揭示的方法製備，在該方法中，合成混合物是經由將氧化矽源及有機結構定向劑在足夠造成實質上完全溶解氧化矽源比例下的水性溶液煮沸而製備，如果使用有機結構定向劑時，適宜以鹼的形式添加至合成混合物中，尤其是以氫氧化物的形式，或以鹽的形式，例如鹵化物尤其是溴化物，需要或必要時可使用其鹼或鹽的混合物，以調整混合物的pH。

其他合適的分子篩微晶體可用PCT/EP96/03096、PCT/EP96/03097及PCT/EP96/03098揭示的方法製備，此揭示併在本文供參考。

結構定向劑可為例如四甲基銨(TMA)、四乙基銨(TEA)、三乙基甲基銨(TEMA)、四丙基銨(TPA)、四丁基銨(TBA)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

、四丁基鎂(TBP)、三甲基鎂基鎂(TMBA)、三甲基鎂基鎂(TMCA)、三甲基新戊基鎂(TMNA)、三苯基鎂基鎂(TPBP)、雙吡咯鎂(BP)、乙基吡鎂(EP)、二乙基六氫吡鎂(DEPP)、或經取代的偶氮寧雙環辛烷例如甲基或乙基取代的奎寧環或1,4-二偶氮寧雙環-(2,2,2)辛烷之氫氧化物或鹽類，也可使用1,6-二胺基己烷、1,8-二胺基己烷或冠醚。

較佳的結構定向劑為TMA、TEA、TPA及TBA的氫氧化物及鹵化物。

本發明的單層還可含其他物質例如矽石及/或金屬氧化物；金屬粒子；含金屬氧化物及/或矽石的金屬粒子，此單層可從含極微結晶態或膠質沸石或金屬氧化物及極微結晶態或膠質沸石的混合物或極微結晶態或膠質沸石與膠質金屬的混合物之溶液形成，較宜使用極微結晶態或膠質沸石或極微結晶態或膠質沸石與金屬氧化物的混合物形成單層，可製備單層的金屬氧化物為膠質金屬氧化物或從溶膠加工製備的聚合金屬氧化物，本發明在此方面可使用的金屬氧化物係選自包括膠質氧化鋁、膠質矽石、膠質氧化鋇、膠質氧化鈦、及從溶膠加工製備的聚合金屬氧化物及其混合物，較宜使用膠質氧化鋁，可使用的膠質金屬包括銅、鉑及銀，如果使用這些額外的物質時，必須也具有相關於基質所需的表面電荷。

經由調整膠質沸石及金屬氧化物的比例，可以控制核晶位置在單層上的密度，此密度控制隨後在水熱合成步驟中沸石膜在此層上的成長型態，核晶密度愈高，顯現在分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

子篩膜/基質界面的分子篩晶體寬度愈狹窄，核晶密度可經由微晶體及金屬氧化物的相對比例(密度隨著金屬氧化物的用量增加而降低)及單層中微晶體的大小而控制，因此在此層中使用範圍在50-10,000埃的微晶體，在此層中使用愈大的微晶體，在上層沸石結晶的寬度將愈大，單層中較宜含實質上的分子篩微晶體且最宜是這些分子篩微晶體為沸石晶體且本質上較宜是低於100毫微米的膠質。

根據本發明製備分子篩膜的第一個步驟是將分離微晶體的一或多個幾乎連續性的單層結合至基質上，其最終形成及成為分子篩膜的一個整體部份，為了得到最佳的結果，在沈積時，微晶體必須形成個別的實體而不是含數個粒子的聚集物。

單層中分子篩微晶體的晶體大小適宜地至多為500毫微米，以至多為300毫微米較佳，理想範圍是10至300毫微米，20至200毫微米且最適宜者為20至120毫微米。

如果存在的額外粒子之適宜大小為相同或類似於分子篩為微晶體的大小。

本發法在此步驟的主要方面是選擇或製備沈積單層的基質。

選擇適當的基質是假設基質表面含或可賦予表面電荷，其有足夠的強度且與被吸附物的電荷符號相反，可在本發明中使用的大多數分子篩為金屬矽酸鹽，其特徵是在中性或鹼性水溶液中具有負電荷，表面電荷的大小通常在pH範圍8-12時最高，且因此這pH範圍適於將微晶體吸附在基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

始

五、發明說明 (11)

質表面上。

部份型態的分子篩是在四烷基銨離子存在下以超過化學計量製備，在此情形下，如果過量的四烷基銨離子被例如銨離子取代，可促進在數種型態表面上的吸附，達成此可經由使微晶體懸浮液通過裝填銨離子形式離子交換樹脂的管柱、或添加此形式的離子交換樹脂至含微晶體的懸浮液，且完成離子交換後，經由例如過濾法或離心法將離子交換樹脂與懸浮液分離。

在本發明中使用的載體可為無孔性或多孔性，對於無孔性載體的實例可舉例的是玻璃、熔融的石英及矽石、矽、高密度陶瓷例如黏土、及金屬，對於多孔性載體的實例可舉例的是多孔的玻璃、燒結的多孔金屬例如鋼或鎳或稀有金屬，及尤其是無機氧化物例如 α -氧化鋁、氧化鈦、氧化鋁/氧化鋯混合物、堇青石、或本文所定義之沸石。

主要可供塗覆薄分子篩膜而用在感應器技術領域的基質實例包括固態矽晶片、石英、氧化鋁、矽酸鋁及貴重金屬、多孔的氧化鋁、矽石、矽酸鋁、燒結的金屬及聚合物基質為可用於製備分離方法使用的膜及部份催化膜之原料實例，在電化學及電子學應用領域中，金屬及合金基質最有用處，可根據本發明敘述的方法塗覆的纖維物質實例包括玻璃纖維、陶瓷纖維、碳纖維、石墨纖維、纖維素纖維及不同的聚合物纖維，上述的全部基質都可用已知的方法製備且部份基質可得自商業化供應。

載體為可與上述單層沈積化及膜合成技藝相容的任何

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

物質，例如下列的多孔性 α -氧化鋁，其表面孔洞大小範圍在 0.004 至 100 微米，更適宜在 0.05 至 10 微米，較宜為 0.08 至 1 微米，最宜為 0.08 至 0.16 微米，且適宜有狹窄的孔洞大小分佈，載體可多層化，例如為了改進載體的物質輸送特性，只有與單層接觸的載體表面部份可有小直徑的孔洞，而在背離層表面的載體本體可有大直徑的孔洞，此種多層載體的實例為含約 1 微米直徑孔洞的 α -氧化鋁片其上面塗覆含約 0.08 微米直徑孔洞的 α -氧化鋁層。

對於在多孔基質上組成膜，經常適宜選擇微晶體的大小或載體的多孔性，使得微晶體的大小稍微大於基質的孔洞，以避免在基質孔洞結構中形成膜並阻塞基質的孔洞系統。

可供製備根據本發明的薄分子篩膜之許多基質為氧化物或含塗覆氧化物層的表面，此表示基質在所用的 pH 範圍內的水性懸浮液中也含有負電荷，在此情形下，為了使基質表面適於吸附負電荷的微晶體，可將其逆向充電而得到正電荷，此逆向充電可經由用含 0.1-4 重量 % 陽離子聚合物的溶液處理基質而達成，逆向充電的 pH 值是在同時考慮基質及聚合物的化學後選擇，但是可在大的 pH 範圍內使用陽離子聚合物，此聚合物在主鏈內的重複單位可為含羥基的四級銨，此聚合物的一個實例為 Berocell 6100，其為含 $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_n^+$ 重複單位的水溶性聚合物且分子量為 50,000 克 / 莫耳，由 Akzo Nobel AB, Sweden 販賣，其他合適的聚合物為從事此項技藝者所熟知。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

一種替代但不是較佳的方法是逆向充電分子篩微晶體代替基質表面，此可根據已知的方法達成，與供逆向充電基質所使用的方法類似。

對於某些基質，為了使其有令人滿意的表面性質，適宜使其進行一或多次的預處理步驟，針對清潔其表面或改變其表面化學性質，在此情形下，適宜用一或多次的鹼性、酸性或氧化清潔步驟、或這些步驟的組合處理基質，經常經由沈積薄矽石層的步驟處理基質而促進分子篩在石英及氧化鋁的吸附，此步驟在發生吸附的情形下，可提供含高羥基密度的表面及較高的表面電荷密度。另一種促進微晶體沈積的方法是在二或多個步驟進行吸附，在此情形下可使用相反電荷的中間物，可塗覆根據本發明的非常薄矽石膜之某些型態基質，上述供沈積多或少量微晶體單層的步驟並不理想，因為其無法在基質表面得到足夠高的表面電荷，此種表面的實例為貴重金屬及大部分的有機聚合物，在此情形下可根據已知技藝使用耦合劑例如矽烷型態的耦合劑，此種耦合劑的特徵是含兩種官能基，其中一種對基質表面有親和力而另一種結合至微晶體表面，對於結合沸石或金屬矽酸鹽微晶體至貴重金屬表面，經常使用含硫醇基的矽烷，耦合劑是由例如Dow Corning 及 Union Carbide 製造且通常供摻混無機填充物及強化劑至有機聚合物所使用，此耦合劑可沈積在基質且隨後水解而提供所需的表面電荷或含原先的官能基其可提供所需的電荷，合適的耦合劑是此項技藝中所熟知的化學物質，例如由OSi 供

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

應的特殊物質 "Silquest Silanes" 且揭示在其 1994 年產品目錄中，此耦合劑可與上述的陽離子聚合物結合使用而提供所需的表面電荷，如此逆向充電或控制可經由使用適當 pH 且供浸漬基質且其中含微晶體的溶液，在晶體及基質表面引發相反電荷；沈積陽離子聚合物使得到相關於微晶體之適當逆向電荷；或利用含或不含水解的耦合劑及 / 或用適當的陽離子聚合物而達成。

單層沈積步驟可重複進行數次使得完全形成真實的單層或達到用副單層遮蓋基質表面的所需密度。

本發明的另一特點即是將表面沈積單層的基質放在合成混合物中，沒有任何進一步處理單層，即使浸漬在合成混合物中，單層的微晶體保留吸附在載體上並促進分子篩膜的成長，但是在某些情形下，例如在水熱合成過程中的攪拌或搖動合成混合物時，粒子與載體間的吸附可能不夠，必須採取步驟安定此單層並固定其位置。

因此將單層在放入合成混合物前較宜使其安定或固定在位置上，達成此安定化一方面可經由熱處理單層，例如在溫度為 30 至 1000°C，較宜大於 50°C 且更宜為 200°C 至 1000°C 且最宜大於 300°C，較佳的範圍是 400 至 600°C，此熱處理較宜在用或不用蒸氣下進行至少 2 小時。

在安定化單層的一個替代方法中，可用能改良微晶體在單層中的表面特性之溶液處理，例如可用溶液清洗單層使微晶體粒子在單層上絮凝化，不希望限定在理論下咸信類似於在膠質溶液中絮凝化的步驟也可將微晶體更強烈地

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

結合在單層上，合適的溶液包括彼等含可與單層離子交換的物質，這些包括二價金屬離子的溶液例如含鹼土金屬鹽類的溶液，舉例而言，可用稀釋的Ca鹽例如CaCl₂溶液清洗，在此方面可包括在至高300℃的溫度下加熱經處理的單層之額外步驟，以至高200℃較佳，熟悉此項技藝者將知道使用可安定單層的許多其他溶液或處理方法。

本發明的單層結構係用於製造根據本發明的分子篩膜，在此方法中，使單層結構與所需分子篩的合成溶液接觸。

在製造根據本發明的分子篩膜中，使沈積的微晶體在基質表面上成長，最初分離晶體的成長導致其內部篩眼化，且此不同程度的完全分離微晶體單層在基質表面轉化成連續且高密度的分子篩膜，得到連續且高密度膜所需薄膜的最小厚度是由沈積晶體的大小及此晶體在基質表面的緊密填充程度與其在基質表面的方向決定，在最大緊密填充下，在大部分情形下足以使晶體成長至膜厚度相當於當晶體大約是最初沈積晶體直徑1.5倍之球體單層厚度之1.5倍，以便得到連續且無裂縫的膜，當晶體的幾何形狀不是球形時，其可沈積在基質上並形成單層其中所含的晶體可為定向且也可緊密填充，在此情形下，不是在單層表面平面上的晶體面，事實上可為新分子篩在形成膜時成長最快的晶體面，此重組的結果是單層中的晶體從這些彼此相向面成長，且形成高密度的薄膜，很少或沒有從單層的表面平面成長，因此在此情形下，可產生足夠高密度的膜且厚度實

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

質上相當於原先單層的厚度。

分子篩膜的形成是將吸附分子篩微晶體的基質放在適於合成所需分子篩的組成物溶液中，隨後在適於合成所需分子篩的情形下處理，因為大部分分子篩合成是在膠體而不是在溶液中進行，必須強調根據本發明的步驟適於在其中結晶化較宜在澄清溶液中達成的情形，在此情形下，所使用的溶液導致所討論的分子篩即使在沒有基質存在下也可結晶化。

合成混合物的組成根據方法而改變，此混合物中通常含矽的來源，且經常含結構定向劑，例如上述的其中一種，以及在所得的沸石中所需的任何其他成份來源，在根據本發明的某些方法中，需要鉀的來源，較佳的矽來源是膠體矽石，尤其是氮安定化的膠體矽石，例如可得自 du pont 的商標名稱 Ludox AS-40。

矽的來源也可是鉀的來源，以矽酸鉀的形式，這種矽酸鹽適宜為水溶液的形式，例如由 Aremco Products, Inc. 以商標名稱 CERAMA-BIND 販賣的商品，其可得到為 pH 11.3 的溶液，比重為 1.26，且黏度為 40 mPas，其他矽的來源包括例如矽酸。

至於其他鉀的來源，當存在時，可舉例的是氫氧化鉀，不是合成混合物是否含鉀的來源，其中也可含氫氧化鈉使得到所需的鹼性。

當存在結構定向劑時，其可為任何上述供合成混合物的物質以形成中間層晶體。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

合適的分子篩合成溶液為此項技藝中所熟知，且揭示在例如國際專利申請案 WO 94/25151、國際專利申請案 PCT/EP93/01209、公告為 WO 96/01687 之國際專利申請案 PCT/US 95/08514 及公告為 WO 96/01685 之國際專利申請案 PCT/US95/08511，其中的揭示全部列在本文中供參考。

至於分子篩膜的分子篩，可舉例的是矽酸鹽、鋁矽酸鹽、鋁磷酸鹽、矽鋁磷酸鹽、金屬鋁磷酸鹽、或金屬鋁磷酸矽酸鹽。

較佳的分子篩決定於選擇的應用，例如分離、催化應用、及反應與分離的組合，以及被處理分子的大小，有許多已知的方法可改變分子篩的性質，例如結構型態、化學組成、離子交換、及活化步驟。

代表性的實例為 AFI、AEL、BEA、CHA、EUO、FAU、FER、KFI、LTA、LTL、MAZ、MOR、MEL、MTT、MTW、OFF、TON 及尤其是 MFI 結構型態的分子篩/沸石，部份這些物質雖然不是真正的沸石，但經常在文獻中如此稱呼，且此稱呼將廣泛地在下文中使用，主要可用於本發明中的分子篩實例包括矽沸石、經基方鈉石、TS-1 以及沸石 A、 β 、L、X、Y、ZSM-2、ZSM-11、ZSM-22、ZSM-5 及 SAPO-34。

爲了製造 MFI 型態的沸石，尤其是 ZSM-5 或矽沸石例如矽沸石-1，合成混合物適宜爲用氧化物計算的範圍內之克分子組成物：

$M_2O:SiO_2$ 0 至 0.7:1，較宜爲 0.016 至 0.350:1

$SiO_2:Al_2O_3$ 12 至無限大:1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

$(\text{TPA})_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 0至0.2:1, 較宜為0至0.075:1

$\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 7至1000:1, 較宜為9至300:1

其中TPA代表四丙基銨且M為鹼金屬, 較宜為鈉或鉀, 以及Li、Cs及氨, 其他樣板試劑也可在此比例下使用, 對於製造MFI層, 較宜使用四丙基氫氧化銨或鹵化物。

在本專利說明書中, 無限大的比例係指其中一個比例物質不存在於混合物中。

上述方法當使用特定量鈉時, 通常導致MFI沸石層其中CPO (如下述定義)為結晶相c-軸與此層的平面垂直, 在MFI結構中, 通道系統含直線通道, 其係與b-軸平行, 且與a-軸平行的彎曲通道, 位在與此層的平面平行。

進行與塗覆的載體接觸適宜經由浸漬或部份浸漬, 且使載體在合成混合物中的方向及位置導致晶體的沈積在反應混合物本身形成而不是在塗覆表面的影響最小化, 例如被塗覆的表面適宜離容器壁或尤其是底部至少5毫米且較宜至少8毫米, 避免干擾晶體的沈積及經由高濃度的成長晶體將混合物局部耗盡, 而且此塗覆表面適宜指向 90° 至 270° 的範圍, 以 180° 較佳, 180° 表示塗覆表面為水平且面朝下, 尤其是如果結構的塗覆表面為立體, 例如蜂巢狀, 可用其他方法抑制沈積, 例如搖動法、攪拌法或泵抽法。

關於本文所敘述的接觸方法當然包括將基質浸漬或部份浸漬在相關的沸石合成混合物中。

進行水熱處理而形成分子篩膜適宜經由在合成混合物中接觸帶有單層的載體, 並在產生結晶所需的溫度及時間

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

五、發明說明 (19)

下加熱，適宜在高壓蒸氣壓力下的高壓蒸氣鍋內，加熱時間可例如在1小時至14天的範圍，以1小時至6天較佳，如果使用微波爐加熱，時間可縮短至數分鐘，溫度為低於200℃，適宜低於150℃且在80至150℃的範圍，較宜在80至125℃且最適宜低於100℃。

必要時，在合成混合物本身中形成沸石晶體可經由使合成混合物的pH保持在6至13的範圍而抑制，在此鹼性的合成混合物中，可促使分子篩晶體在單層中作為種子晶體，因此促進分子篩膜的形成，相反地，如果必要時，可經由添加極少量的膠體大小種子晶體至合成混合物中，而控制在合成混合物本身中形成分子篩晶體，因此降低分子篩膜的成長，或添加控制量的膠體分子篩至合成混合物中，可控制分子篩膜的厚度而不會改變合成混合物的pH、結晶時間或結晶溫度。

除了在基質表面形成分子篩膜外，相同分子篩型態的晶體可在溶液相中形成，在此步驟中使用的情形在正常情形下這將有害於基質表面，例如在某些基質/分子篩組合其中當使用高鹼性溶液的情形下產生蝕刻及溶解，陽離子聚合物及分子篩微晶體的吸附層提供對抗此攻擊的部份保護。

對於某些型態的分子篩，必須有最後的萎燒步驟以便將孔洞結構中的有機分子燒除，如此提供一種內部孔洞結構可供吸附、催化或離子交換，萎燒根據本發明製備的膜，最常包括在溫度超過400℃的空氣下處理，但不會導致產

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

五、發明說明 (20)

生可用掃描電子顯微鏡觀察得到的裂縫。

如果載體為多孔性，則適宜在從水性反應混合物施加分子篩微晶體或單層結構與合成溶液接觸前，用屏障層處理載體。

此屏障層的功能是防止塗覆混合物或其組合物優先進入載體的孔洞，例如達到沸石晶體在載體上形成厚膠質層的程度。

此屏障層可為暫時或永久性，作為暫時性的屏障層可舉例的是一種浸漬流體，其可在應用反應混合物的過程中留在孔洞中，並在此應用及任何隨後處理後可以很容易地移除。

為了改進穿透性，此流體障礙可在減壓或升溫下施加，過早在處理過程中將流體從最外層孔洞蒸發可經由提供飽含液體蒸氣的氣壓而減低。

作為永久性的屏障層，合適的是例如對於 α -氧化鋁載體，特別可舉例的是水或乙二醇，適合作為 α -氧化鋁載體的永久性屏障層可舉例的是用二氧化鈦、 γ -氧化鋁或 α -氧化鋁塗覆較小的孔洞。

較大的載體例如蜂巢狀反應器部份，可在施加單層前或後經由將載體密封在其反應器室內，然後將合成混合物倒入室內，或經由其中抽動，在載體已經在其室內進行結晶、清洗及萎燒。

如果需要或必要時，不要或不需要形成單層及/或分子篩膜的多孔或無孔的載體區域，可在應用前使用例如蠟或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

不要的沸石遮蔽此區域，並在應用後去除。

本發明的分子篩膜結構雖然相當薄(小於2微米)，但發現其為連續性且高密度並含內部成長的分子篩晶體，除了與部份先前技藝的方法相反外，雖然在其製備中使用核晶化植晶層，在最後產物不再可見到此明顯的層，因為單層微晶體摻混在分子篩膜中，所得的產物屬於用多層成核層製備的先前技藝分子篩膜，但是沒有與此層相關的問題，例如降低最終膜的通量且易於形成裂縫。

當然此結構可為任何形狀，且可為例如平面、柱體、尤其是有圓形截面的柱體、或是蜂巢狀結構，但是為了清楚起見，下列說明將假設該結構為平面結構，並參照層的平面結構。

在此結構中的分子篩膜也發現顯示某種程度的CPO(如下列的定義)及SPO(如下列的定義)，此膜雖然相當薄，但發現其本質上是柱狀的。

在本文中所稱之柱狀的係指分子篩膜含結晶態分子篩，其中用掃描電子顯微鏡(SEM)觀察，至少75%且適宜為至少85%的最外層面晶體延伸至膜與基質的界面。

用掃描電子顯微鏡(SEM)觀察時，適宜至少75%在上層的粒子邊界至少在垂直於層平面30°內的最外層面區域，更適宜至少90%在該角度內，且較宜至少90%在25°內，且最宜在垂直面的15°內。

在上層晶體的粒子邊界方向表示晶體具有從優取向形狀(SPO)的程度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

五、發明說明 (22)

含非球形粒子的物質可顯示尺寸從優取向或形狀從優取向(SPO)，SPO可定義為例如粒子或晶體最長尺寸的非隨意方向分佈，此SPO可用例如截面電子顯微術偵測；只有考慮粒子或晶體的外圍，測量每個最長尺寸的方向並用此決定方向分佈。

因為粒子或晶體的形狀不需要與其結晶方向相關，SPO原則上與CPO無關，雖然在許多情形下SPO與CPO相關。

本發明的產物可用X-光繞射(XRD)及其他技術鑑定，為了此目的可使用習知的粉末繞射技術，其中盤子形狀的支撐層結構架在改良的粉末樣品槽內並進行習知的 $\theta/2\theta$ 掃描，如此測量的沸石反射強度與相同結構及組成的沸石之不規則方向粉末的反射強度進行比較，與不規則方向的粉末繞射比較時如果與晶體的一或多個特定方向相關的一或多組反射明顯地強於其他反射時，此表示樣品中的方向分佈偏離不規則，此稱為晶體之從優取向(crystallographic preferred orientation)或CPO，一個簡單CPO的實例是其中001反射(例如對於MFI之002、004、006等)為強烈但其他反射為微弱或不存在，在此情形下，大部分晶體的結晶c-軸接近正常的層平面，此通常稱為c-軸CPO，另一個實例為繞射其中以h00反射(例如對於MFI之200、400、600、800等)為主，此稱為a-軸CPO，更複雜的情形也可發生，例如繞射中同時0k0及00l反射為主，此稱為混合的b-及c-軸CPO。

在CPO的情形下，無法單獨用層的XRD繞射圖明確地

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

五、發明說明 (23)

辨別晶體結構的型態，因為只能偵測到有限數目的繞射，原則上，層的物质必須與基質分離，研磨成粉末且必須得到不規則方向的粉末繞射圖才能辨別結構的型態，實際上這通常很困難，因此如果合成時產生任何粉末產物或沈積在壓熱器的壁上或底部時，使用此物質供鑑定結構的型態，如果在層繞射圖中的全部繞射可歸屬於指標粉末繞射中的特定繞射組合(例如001繞射)，可以明顯地指出此層與粉末有相同的結構型態。

CPO角度的定量可建立在觀察到的XRD繞射與不規則方向的粉末之比較，對於每種型態的結晶結構及CPO，可選擇特定組合的反射定義數字，並作為參數使用供描述CPO的角度，例如在一種結構其中最上層為MFI沸石結構型態，且晶體為c-軸CPO，可用002-繞射及200與020繞射的組合之強度I定義CPO-參數 C_{001} 如下：

$$C_{001} = \frac{(I_{002}/I_{200,020})_S - (I_{002}/I_{200,020})_R}{(I_{002}/I_{200,020})_S} \cdot 100$$

其中 $I_{200,020}$ 及 I_{002} 分別是不規則方向的粉末R及偵測中的樣品S在萎燒前，合併的MFI-200,020繞射及MFI-002繞射的背景校正高度。

參數 C_{001} 的值為0時代表不規則的方向，而100代表實質上沒有100及010平面與層平面平行，除了001繞射外沒有其他的MFI繞射表示001平面幾乎與層平行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

五、發明說明 (24)

同樣地，在 a-軸 CPO 的情形下，可用 10 0 0 繞射的強度相對於例如 002 與 0 10 0 繞射的總和或 133 繞射 (萎燒前) 的強度定義參數 C_{h00} 如下：

$$C_{h00} = \frac{(I_{100}/I_{133})_S - (I_{100}/I_{133})_R}{(I_{100}/I_{133})_S} \cdot 100$$

對於其他型態的 CPO 可用其他參數定義，也可使用其他方法測量 CPO，例如結構測角法。

對於 c-軸 CPO，根據本發明的結構適宜有至少 50 的參數 C_{001} ，且較宜至少為 95，但是此分子篩膜適宜顯示強烈的 CPO 及 SPO。

在分子篩膜中，晶體適宜為連續性，也就是說實質上每個晶體與其鄰近的晶體互相接觸，雖然不需要在整個長度中都與其鄰近的晶體互相接觸，(如果晶體間的間隔小於 2 毫微米寬，則晶體與其鄰近的晶體可互相接觸)，分子篩膜較宜在整個厚度的延伸中，在截面上實質上沒有大於 4 毫微米的缺陷。

本發明方法可在基質上製備薄的分子篩膜 (小於 2 微米)，此膜具有可接受的性能及性質且沒有可見到的中間植晶層存在，但是此方法也可在基質上製備較厚的分子篩膜，例如使用此技藝可製備至多 150 微米的膜，預期此種膜也將有卓越的性質及性能，分子篩膜層的厚度及分子篩的結晶大小係使層的厚度大約是晶體最長邊的尺寸，得到實質上

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

五、發明說明 (25)

柱狀結構的單層。

本發明也提供一種結構其中載體尤其是多孔載體，在各面上含本發明的分子篩膜，兩面上的層可相同或不同，其也在本發明的範圍內以提供不是根據本發明在載體單面上的膜，或如果在多孔的載體下摻混其他的物質。

對於許多用途，分子篩膜適宜含實質上的分子篩物質，或含分子篩物質及有機或無機的插入物質，此插入物質可為相同於載體的物質，此物質可同時或沈積分子篩後施加，且可例如經由溶膠法及隨後的熱固化施加，合適的物質包括例如無機氧化物例如矽石、氧化鋁、及二氧化鈦，插入物質適宜以足夠低的膜總物質比例存在，使得分子篩晶體保持接觸。

雖然預期在許多情形下，分子篩膜將不會有裂縫及缺陷，但是可在膜的製備過程中或後處理或操縱或使用膜後，形成裂縫及缺陷，在這些情形下，膜的其他部份可為完整並具有高品質及性能，雖然整體而言由於這些局部的缺陷而使膜含有缺陷，在這些情形下，必須將膜修補，無機膜的修補技術已知於此項技藝中。

本發明的分子篩膜結構具有催化的功能，其係將觸媒連接至載體或分子篩膜的自由態表面，或其位置在管狀或蜂巢狀形成的結構中，經由其摻混在結構中，例如從形成基質及形成催化部位物質的混合物或在單層或分子篩膜本身中形成載體，如果載體為多孔性，觸媒可摻混至孔洞中，此觸媒可視需要為沸石，對於某些應用，其使本發明的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(26)

結構與觸媒接近或接觸，例如以特定的形式在結構面上。

催化活性部位可摻混至結構的分子篩模中，例如經由選擇定限 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例的沸石，以低於 300 較佳，這些部位的強度可經由離子交換而調整，金屬或金屬氧化物前驅物可包含在合成混合物中供單層微晶體或分子篩膜，或兩者，或經由浸漬而摻混金屬、金屬氧化物、鹽類或有機複合物，或與預先形成的分子篩膜離子交換，此結構也可用蒸氣或用本身已知的其他方法處理而調整其性質。

此層可組態成膜，此稱呼在此係用於描述具有分離性質的屏障，供分離流體(氣態、液態或其混合)混合物，例如從原料混合物中分離反應的原料，或在催化中應用，其必要時可結合反應物或反應物群的催化轉化及反應產物的分離。

使用根據本發明的結構組成的膜可進行的分離包括例如將正烷類從共沸的烴類中分離，例如在 C_4 至 C_6 混合物中將正烷類從異烷類分離；從煤油中分離 $n\text{-C}_{10}$ 至 C_{16} ；從相對應的枝鏈烷類及烯類異構物中分離正烷類及烯類；將芳族化合物彼此分離，尤其是將 C_8 芳族異構物彼此分離，更特別是將對-二甲苯從二甲苯混合物及視需要的乙基苯中分離(例如在二甲苯異構化方法製造的含豐富對-二甲苯的混合物中分離對-二甲苯)；及分離不同碳原子數的芳族，例如苯、甲苯、及混合的 C_8 芳族混合物；從脂族化合物中分離芳族化合物；尤其是將 6 至 8 個碳原子的芳族分子從 C_5 至 C_{10} (石腦油範圍)脂族中分離；在重整反應器中將芳族化合物與脂族

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (27)

化合物及氫氣分離；將烯烴化合物從飽和的化合物中分離，尤其是將輕烯類從烷類/烯類混合物中分離，更尤其是將乙烯從乙烷及將丙烯從丙烷中分離；從含氫氣的氣流中將氫氣去除，尤其是從輕油裂解及石化氣流，更尤其是從C₂及較輕的成份；從裂解及例如烷類脫氫得到烯類、輕烷類或烯類脫氫得到芳族化合物及乙基苯脫氫得到苯乙烯的化學製程產物中去除氫氣；從水性氣流中去除醇類；及從烴類中去除醇類，尤其是烷類及烯類，其可在醇類的製造過程中形成混合物存在。

可進行的轉化包括例如烷類及烯類的異構化，轉化甲醇或石腦油成烯類，例如烷類的氫化、脫氫化，例如使丙烷成為丙烯，氧化、催化重整或裂解及熱裂解。

從烴類衍生的原料例如石油醚或天然氣或從煤、瀝青或油母質或從空氣衍生的原料，在原料中含至少兩種不同的分子物質，可將其分離例如經由分子擴散、經由與根據本發明的結構接觸，適宜為膜之結構，至少使一種原料的物質與另一種物質分離。

下表列出此種分離之實例。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (28)

原料	分離的分子物質
混合的二甲苯(鄰、對、間)及乙基苯	對二甲苯
氫氣、H ₂ S、及氮氣的混合物	氫氣
正及異丁烷類的混合物	正丁烷
正及異丁烯類的混合物	正丁烯
含C ₉ 至C ₁₈ 正石蠟的煤油	C ₉ 至C ₁₈ 正石蠟
氮氣與氧氣的混合物	氮氣(或氧氣)
氫氣與甲烷的混合物	氫氣
氫氣、丙烷及丙烯的混合物	氫氣及/或丙烯
氫氣、乙烷及乙烯的混合物	氫氣及/或乙烯
含C ₅ 至C ₁₀ 正烯烴及石蠟的煉焦石腦油	C ₅ 至C ₁₀ 正烯烴類及石蠟
含氫氣、氮氣、氬氣或氮氣的甲烷及乙烷混合物	氮氣、氬氣及/或氫氣
含氫氣及/或輕氣體的中間反應器催化重整產物	氫氣及/或輕氣體(C ₁ -C ₇)
含氫氣及/或輕氣體的液態催化裂解產物	氫氣及/或輕氣體
含C ₅ 至C ₁₀ 正石蠟的石腦油	C ₅ 至C ₁₀ 正石蠟
含C ₉ 至C ₁₈ 正烯烴類及石蠟的輕煉焦油	C ₉ 至C ₁₈ 正烯烴類及石蠟
正及異戊烷類的混合物	正戊烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (29)

正及異戊烯類的混合物	正戊烯
氫氣、氫氣及氮氣的混合物	氫氣及氮氣
A10(10個碳原子)芳族的混合物	例如對二乙基苯(PDEB)
混合的丁烯類	正丁烯
硫及/或氮氣化合物	H ₂ S 及/或 NH ₃
含苯的混合物(甲苯混合物)	苯

可經由本發明的結構，適宜構型成膜並與觸媒結合(例如觸媒為結構的組成單位)，或處理使結構具有催化活性，進行之化學反應實例，列在下表中：

<u>原料/方法</u>	<u>產物</u>
混合的二甲苯(鄰、對、間)及乙基苯	對二甲苯及乙基苯
乙烷脫氫成乙烯	氫氣及/或乙烯
乙基苯脫氫成苯乙烯	氫氣
丁烷脫氫成丁烯(異及正)	氫氣
丙烷脫氫成丙烯	氫氣及/或丙烯
C ₁₀ -C ₁₈ 正石蠟脫氫成烯烴	氫氣
硫化氫分解	氫氣
重整脫氫/芳族化	氫氣、輕烴類(C ₁ -C ₇)
輕石油氣脫輕/芳族化	氫氣
混合的丁烯	正丁烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (30)

本發明的結構可在此分離中作為膜使用且沒有經由與分離的物質接觸而被傷害的問題，而且許多這些分離是在高溫下進行，例如高至500℃，本發明結構的一項優點是可在此高溫下使用。

據此本發明也提供一種方法供分離流體混合物，其中包括在混合物中至少一種成份具有不同於另一種成份的固定相結構穿透性的情形下，使混合物與膜形式下的根據本發明結構的一面接觸，並從結構的另一面回收混合物的成份。

據此本發明也提供一種方法供分離流體混合物，其中包括在混合物中至少一種成份可經由吸附而從混合物去除的情形下，使混合物與膜形式下的根據本發明的一個具體實施例之結構的一面接觸，視需要將吸附的成份回收並在化學反應中使用或以在根據本發明結構上的吸附物質反應。

本發明還提供一種方法供催化化學反應，其中此結構係與觸媒接近或接觸。

本發明還提供一種方法供催化化學反應，其中包括使原料與活性催化形式的根據本發明的結構在催化轉化情形下接觸，並回收含至少一種轉化產物之組成物。

本發明還提供一種方法供催化化學反應，其中包括使原料與膜形式及活性催化形式的根據本發明的結構之一面在催化轉化情形下接觸，並從結構的相反面回收至少一種轉化產物，其濃度適宜與反應混合物中的平衡濃度不同。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

編

五、發明說明 (31)

本發明還提供一種方法供催化化學反應，其中包括使原料與膜形式的根據本發明的結構之一面在該原料的至少一種成份可經由此結構而從原料去除的情形下接觸，並在催化轉化情形下在結構的相反面與觸媒接觸。

本發明還提供一種方法供催化化學反應，其中包括使雙分子反應的一種反應物與膜形式及活性催化形式的根據本發明的結構之一面在催化轉化情形下接觸，並控制經由從結構的相反面擴散之第二種反應物的添加，以便更精確地控制反應情形，實例包括：分別在形成乙基苯、枯烯(cumene)或環己烷中，控制乙烯、丙烯或氫氣添加至苯。

附圖的說明

圖1顯示單層的矽沸石-1經由靜電吸附法連接至單晶Si基質並用掃描電子顯微鏡所得的顯微圖。

圖2顯示TPA-矽沸石-1在單晶Si基質的膜並用掃描電子顯微鏡所得的顯微圖。

圖3顯示用掃描電子顯微鏡所得的矽沸石-1之空心纖維顯微圖(左圖)及沸石Y之空心纖維顯微圖(右圖)，其製備係在碳纖維上形成分子篩膜，隨後經由萎燒將碳纖維去除。

鑑定

根據本發明的方法，可經由掃描電子顯微鏡(SEM)、粉末X-光繞射(XRD)、光譜學及用N₂及Kr吸收測量比表面積的方法檢測物質而評估。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (32)

掃描電子顯微鏡的研究是使用塗覆碳或金的樣品(分別經由蒸氣沈積及濺射技術)進行,在這些研究中使用裝置LaB₆放射源的Philips XL 30型掃描電子顯微鏡。

X-光繞射研究是在未經處理的膜樣品上使用Philips PW 1710-00粉末繞射儀進行。

測量比表面積的Kr 吸附測量是用得自Micrometrics Instruments Inc. 的ASAP 2010裝置進行,在這些測量前,在250℃下將膜脫氣3小時。

根據本發明製備的某些樣品之光譜學研究是使用Perkin Elmer 2000 FTIR光譜儀(紅外線光譜儀)及Perkin Elmer Lambda 2S UV-VIS 光譜儀(在可見光及紫外光波長範圍內之光譜儀)進行。

在製備本發明所揭示的分子篩膜中使用分子篩膠質懸浮液之粒子大小及粒子大小分佈分析,係使用動態光學掃描法進行(ZetaPlus, Brookhaven Instruments)。

本發明將由下列數個實例說明,但是這些實例不能視為本發明之限制。

實例 1

此實例說明在結晶態矽基質上製備厚度為約100毫微米的矽沸石-1膜。

經由水熱合成法在下列組成:9TPAOH:25SiO₂:480H₂O:100EtOH的55℃合成溶液中製備個別的矽沸石-1顆粒之膠質懸浮液,其中TPAOH代表四丙基氫氧化銨,且EtOH代表乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

五、發明說明 (33)

醇，矽酸以四乙氧基矽烷添加，在水性TPAOH溶液中水解，合成後，所得的溶膠經由離心法從母液分離而純化，然後將溶膠顆粒再度分散在蒸餾水中，添加0.10莫耳濃度氨水將pH調整至10.5，所得膠體顆粒的大小經由動態光學掃描法發現為51毫微米。

將晶片形式的結晶態矽基質(40x9x0.4毫米)垂直架在鐵弗龍支架上，並用丙酮在超音波浴中清洗5分鐘，然後將矽基質在下列組成(以體積為基準)的溶液： $(5\text{H}_2\text{O}:1\text{H}_2\text{O}_2 (30\text{重量}\%):1\text{NH}_3 (25\text{重量}\%))$ 煮沸5分鐘，隨後在下列組成(以體積為基準)的溶液： $(6\text{H}_2\text{O}:1\text{H}_2\text{O}_2 (30\text{重量}\%):1\text{HCl} (37\text{重量}\%))$ 煮沸5分鐘，在每個清潔步驟之間，用蒸餾水沖洗基質，完成清潔步驟後，用pH調整至8.0且含0.4重量%陽離子性聚合物(Berocell 6100, Akzo Nobel AB, Sweden)的溶液處理基質1小時，以便反轉基質的表面電荷從原先的負電變成正電，過量的陽離子性聚合物用0.1莫耳濃度氨水清洗去除，將表面經改良的基質轉移至上述溶膠(固體含量為2.5重量%)，其中含大小為51毫微米的膠質矽沸石-1晶體並使這些晶體吸附在基質表面歷時1小時，用0.1莫耳濃度氨水清洗去除如果存在的過量膠質晶體，經由此處理後，矽沸石晶體單層積聚在基質表面，圖1顯示在基質表面吸附的矽沸石晶體之電子顯微圖。

然後將含吸附矽沸石-1晶體單層的基質先在550℃ 100%蒸氣壓下處理1小時，冷卻後，然後再用下列組成3TPAOH:25SiO₂:1500H₂O:100EtOH的100℃合成溶液處理13小時，此

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (34)

處理導致持續的成長且內部篩眼化吸附的晶體，並在基質表面上形成高密度及連續性的矽沸石膜，圖2顯示此膜的SEM顯微圖(側面圖)，從此SEM顯微圖，估計膜的厚度為100毫微米。

用X-光繞射及FTIR光譜儀分析產品樣品，經由此兩種分析技術，鑑定此膜含矽沸石-1，將一份產品樣品在預熱的蒙煇爐之600℃空氣中萎燒，將有機物(TPA^+)去除並使矽沸石孔洞結構可供氣體吸附，然後用Kr-吸附法測定樣品的比表面積，發現其值為72平方米/(平方米基質表面)，此值與在此型態的矽基質上100毫微米矽沸石膜的預期值相當。

實例 2

此實例說明在氧化鋁及石英基質上製備厚度為約100毫微米的膜。

將藍寶石(α -氧化鋁)及石英片形式的單結晶態基質(10x10x1毫米)垂直架在鐵弗龍支架上，並用丙酮在超音波浴中清洗5分鐘，然後將基質在下列組成(以體積為基準)的溶液： $(5\text{H}_2\text{O}:1\text{H}_2\text{O}_2 (30\text{重量}\%):1\text{NH}_3 (25\text{重量}\%))$ 煮沸5分鐘，隨後在下列組成(以體積為基準)的溶液： $(6\text{H}_2\text{O}:1\text{H}_2\text{O}_2 (30\text{重量}\%):1\text{HCl} (37\text{重量}\%))$ 煮沸5分鐘，在每個清潔步驟之間，用蒸餾水沖洗基質，完成清潔步驟後，用pH調整至8.0且含0.4重量%陽離子性聚合物(Berocell 6100, Akzo Nobel AB, Sweden)的溶液處理基質1小時，以便反轉基質的表面電荷從原先的負電變成正電，過量的陽離子性聚合物用0.1莫耳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (35)

濃度氨水清洗去除，將表面經改良的基質轉移至上述溶膠(固體含量為2.5重量%)，其中含大小為51毫微米的膠質矽沸石-1晶體(參見實例1)並使這些晶體吸附在基質表面歷時1小時，用0.1莫耳濃度氨水清洗去除如果存在的過量膠質晶體，經由此處理後，矽沸石晶體單層積聚在基質表面。

然後將含吸附矽沸石-1晶體單層的基質先在550℃ 100%蒸氣壓下處理1小時，冷卻後，然後再用下列組成3TPAOH:25SiO₂:1500H₂O:100EtOH的100℃合成溶液處理13小時，此處理導致持續的成長且內部篩眼化吸附的晶體，並在基質表面上形成高密度及連續性的矽沸石膜，並經由掃描電子顯微鏡、X-光繞射及Kr-吸附法測定比表面積(在600℃空氣中萎燒後)的分析證實，全部的這些分析產生類似於當使用結晶態矽做為基質所得的結果(參見實例1)，且顯示此方法與基質的化學性質無關。

實例 3

此實例說明在碳纖維基質上製備矽沸石-1膜。

經由水熱處理(100℃)下列莫耳組成:9TPAOH:25SiO₂:480H₂O:100EtOH的合成溶液製備個別的矽沸石-1顆粒之膠質懸浮液，其中TPAOH代表四丙基氫氧化銨，且EtOH代表乙醇，矽酸以四乙氧基矽烷添加，在水中水解，合成後，所得的溶膠經由離心法從母液分離而純化，然後將溶膠顆粒再度分散在蒸餾水中，添加0.10莫耳濃度氨水將pH調整至9.5，所得膠體顆粒的大小經由動態光學掃描法發現為98毫微

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

五、發明說明 (36)

米。

將直徑為7-15微米的連續性碳纖維先用丙酮在超音波浴中清洗，然後用下列組成(以體積為基準)的溶液清洗： $5\text{H}_2\text{O}:1\text{H}_2\text{O}_2$ (30重量%): 1NH_3 (25重量%)，經此兩個清洗步驟後，用真空過濾法將纖維分離，並用蒸餾水在濾紙上清洗，完成清洗步驟後，用含1.0重量%陽離子性聚合物(Berocell 6100, Akzo Nobel AB, Sweden)的溶液處理纖維1小時，pH調整至8.0，以便反轉基質的表面電荷從原先的負電變成正電，將電荷經反轉的纖維轉移至溶膠(固體含量為4.6重量%)，其中含98毫微米的矽沸石-1晶體，並使其吸附在纖維表面成為單層，纖維與溶膠接觸1小時後，用過濾法將纖維分離並用0.1莫耳濃度氨水清洗，然後將纖維移轉至下列莫耳組成 $9\text{TPAOH}:25\text{SiO}_2:480\text{H}_2\text{O}:100\text{EtOH}$ 的合成溶液並用此溶液在 100°C 下水熱處理24小時，掃描電子顯微法測試此纖維後顯示此處理提供在碳纖維表面上形成高密度及連續性的矽沸石膜，為了進一步鑑定此膜，將一份此產物樣品在 600°C 空氣中燒3小時，此處理同時去除矽沸石孔洞結構中的有機物及膜形成周圍的部份碳纖維，經此處理後留下含薄矽沸石膜積聚在纖維表面的纖維產物，圖3顯示所得物質的掃描電子顯微圖，從此顯微圖可清楚地發現此膜確實是連續性且高濃度，經由X-光繞射法、FTIR光譜法及用氮氣吸附的比表面積測定進一步鑑定此膜，這些分析顯示此膜主要含矽沸石-1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (37)

實例 4

此實例說明在碳纖維基質上製備沸石 Y 膜。

經由水熱處理下列莫耳組成： $2.46(\text{TMA})_2\text{O}:0.04\text{Na}_2\text{O}:1.0\text{Al}_2\text{O}_3:3.4\text{SiO}_2:370\text{H}_2\text{O}$ 的合成混合物製備沸石 Y 之膠質懸浮液，其中 TMA 代表四甲基銨離子，其係以四甲基氫氧化銨五水合物添加，加入矽酸作為鈉安定化的矽石溶膠，及鋁酸鹽作為鹼安定化的鋁酸鹽溶液，鋁酸鹽溶液的製備如下：將 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 在溫和加溫下溶解在蒸餾水中，完全溶解後，在激烈攪拌下加入含 25 重量 % 的氨水溶液，使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沈澱，用真空過濾法將所得的膠分離，將過濾塊分散在蒸餾水中使殘留的硫酸鹽溶解，然後再度用過濾法分離膠體，重複此步驟直到過濾液中經由添加 BaCl_2 無法再偵測到硫酸鹽離子，將不含硫酸鹽的氫氧化鋁溶解在水性 TMAOH 溶液中，在激烈攪拌下將所得的鹼安定化之鋁酸鹽溶液添加至矽石膠並在 100°C 下處理直到形成大小為 100 毫微米之沸石 Y 晶體（經由動態光學掃描法測定），完成合成後，將所得的溶膠經由離心法從母液分離而純化，然後再度分散在蒸餾水中，添加 0.10 莫耳濃度氨水將 pH 調整至 9.5。

將根據實例 3 揭示的方法製備之電荷反轉碳纖維轉移至含 100 毫微米沸石 Y 晶體的溶膠中（固體含量：2.4 重量 %），使其吸附在纖維表面成為單層，纖維與溶膠接觸 1 小時後，用過濾法將纖維分離並用 0.1 莫耳濃度氨水清洗去除過量的溶膠，然後將纖維移轉至根據上述製備的下列莫耳組成 $2.46(\text{TMA})_2\text{O}:0.04\text{Na}_2\text{O}:1.0\text{Al}_2\text{O}_3:3.4\text{SiO}_2:370\text{H}_2\text{O}$ 的合成溶液，並

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

結

五、發明說明 (39)

經由水熱處理下列莫耳組成:9TPAOH:1.46TiO₂:25SiO₂:404H₂O:100EtOH的合成溶液製備Ti-矽沸石-1之膠質懸浮液,其中TPAOH代表四丙基銨陽離子,其係以四丙基氫氧化銨在水中的溶液添加,TiO₂係以四乙基正鈦酸鹽(34.1重量%TiO₂)添加。

合成溶液的製備如下:在攪拌下將四乙基正鈦酸鹽添加至四乙氧基矽烷中,在激烈攪拌下將TPAOH溶液逐滴添加至此溶液中,所得的合成溶液在100℃下水熱處理20小時,此導致個別的Ti-矽沸石-1膠體懸浮液之結晶化,完成此合成後,經由離心法將膠質顆粒從母液分離,然後將顆粒再度分散在蒸餾水中並用0.1莫耳濃度氨水調整pH至9.5,經由動態光學掃描法發現此膠質Ti-矽沸石晶體的平均顆粒大小為90毫微米。

將根據實例3揭示的方法製備之電荷反轉碳纖維浸漬在Ti-矽沸石-1晶體的溶膠中(固體含量:1.9重量%),使吸附在纖維表面上,溶膠與纖維的接觸時間為1小時,完成此處理後,根據實例3敘述的步驟清洗纖維。

然後將纖維移轉至下列莫耳組成9TPAOH:1.46TiO₂:25SiO₂:404H₂O:100EtOH的合成溶液,此合成溶液係根據上述的步驟製備,用此溶液在100℃下水熱處理此纖維24小時,經掃描電子顯微鏡分析此產物後顯示此處理導致在碳纖維表面上形成高密度及連續性的Ti-矽沸石-1膜,製備的複合物之進一步分析係經由X-光繞射法、DRIFT(擴散反射紅外光譜法)及UV-VIS光譜法進行,這些分析證實所得的膜含

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (40)

Ti-矽沸石-1。

實例 7

此實例說明在適當的合成溶液中經由使用重複的水熱處理而得到所要的膜厚度值。

用實例 1 敘述的方法清洗板狀形式 (40x9x0.4 毫米) 的結晶態矽基質，經清洗步驟後，用含 0.4 重量 % 陽離子性聚合物 (Berocell 6100, Akzo Nobel AB, Sweden) 的溶液處理基質 5 分鐘，將 pH 調整至 8.0，隨後用 0.10 莫耳濃度氨溶液清洗，將表面經處理的基質轉移至含大小約 30 毫微米矽沸石-1 微晶體的溶膠中 (固體含量 2.5 重量 %)，與此溶膠接觸 5 分鐘以便在基質表面吸附微晶體單層，用 0.10 莫耳濃度氨溶液清洗並在空氣中乾燥後，使吸附微晶體的基質在 250℃ 的空氣下萎燒 10 分鐘，然後使其冷卻至室溫。

將樣品浸漬在下列組成 9TPAOH: 25SiO₂:1500H₂O:100 EtOH 的合成溶液中，並用此溶液在 100℃ 下處理 62 小時，此處理導致在基質表面上持續性成長及內部成長吸附的晶體並形成高密度及連續性的矽沸石膜，經此處理後經由 SEM 測定顯示此膜的厚度為 530 毫微米，然後用相同於上述組成的新鮮製備合成溶液以相同的方法水熱處理此樣品 (80 小時)，經此第二次水熱處理後，SEM 測定顯示此膜的厚度為 1200 毫微米。

實例 8

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (41)

此實例說明在多孔性 γ/α -氧化鋁膜表面上製備高密度及連續性的矽沸石-1膜。

將表孔洞大小為5毫微米的習知 γ/α -氧化鋁膜先用 O_2 電漿處理，然後根據實例1敘述的步驟清洗，經清洗步驟後，用0.10莫耳濃度氨水溶液清洗樣品並經由0.1微米PVDF-膜過濾，然後用含0.4重量%陽離子性聚合物(Berocell 6100, Akzo Nobel AB, Sweden)的溶液處理氧化鋁膜10分鐘，pH調整至8.0，隨後用過濾的0.10莫耳濃度氨水溶液清洗，將表面經改良的膜轉移至含大小約30毫微米矽沸石-1微晶體的溶膠中(固體含量2.5重量%)，與此溶膠接觸10分鐘以便在膜表面吸附微晶體單層，用過濾的0.10莫耳濃度氨溶液清洗並在空氣中乾燥後，將吸附微晶體的膜放在冷爐中萎燒，將爐加熱至425°C歷時20分鐘並在此溫度下保持10分鐘，將爐關掉並使其冷卻至室溫後將膜取出，然後將膜固定在設計用於保護膜的背面防止合成溶液之鐵弗龍支架上，用下列組成3TPAOH: 25SiO₂:1500H₂O:100EtOH的合成溶液在100°C下處理此固定的膜77小時，使用前，使合成溶液經由0.1微米孔洞大小的PDVF-膜過濾，經水熱處理後，將膜取出並用0.10莫耳濃度氨溶液清洗，然後使用上述的相同情形及相同(新鮮製備的)合成溶液重複合成步驟，最後用0.10莫耳濃度氨溶液清洗膜並在空氣中乾燥，在70°C及 $\Delta P=1.0$ 巴的穿透實驗中測試沒有萎燒的膜，測量的通量為 $<1.7 \times 10^{-5}$ 升(平方米小時巴)，顯示膜實質上為氣密性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (42)

實例 9

此實例說明在石英基質上製備羥基方鈉石的薄膜。

經由水熱處理下列莫耳組成： $14(\text{TMA})_2\text{O}:0.85\text{Na}_2\text{O}$ ：

$1.0\text{Al}_2\text{O}_3:40\text{SiO}_2:805\text{H}_2\text{O}$ 的溶液製備羥基方鈉石分離晶體之膠質懸浮液，根據實例 1 敘述的步驟純化溶膠，並經由添加 0.1 莫耳濃度 NaOH 將溶膠的最終 pH 調整至 10.5，經動態光學掃描法測定顯示羥基方鈉石膠質微晶體的大小為 26 毫微米。

將板狀形式 (10x10x1 毫米) 的石英單結晶態基質垂直架在鐵弗龍支架上，並根據實例 1 敘述的步驟清洗，經清洗步驟後，用含 0.4 重量 % 陽離子性聚合物 (Berocell 6100, Akzo Nobel AB, Sweden) 的溶液處理氧化鋁膜 10 分鐘，pH 調整至 8.0，隨後用 0.10 莫耳濃度氨水溶液清洗，將表面經改良的膜轉移至羥基方鈉石微晶體的溶膠中 (固體含量 2.5 重量 %)，與此溶膠接觸 10 分鐘，為了改進微晶體在基質表面的吸附，重複進行用陽離子性聚合物處理及隨後微晶體的吸附，用 0.10 莫耳濃度氨溶液清洗並在空氣中乾燥後，將吸附微晶體的膜放在 425°C 空氣下萎燒 30 分鐘，然後使其冷卻至室溫，將樣品浸漬在下列組成 $14(\text{TMA})_2\text{O}:1.9\text{Na}_2\text{O}:1.0\text{Al}_2\text{O}_3:$
 $40\text{SiO}_2:815\text{H}_2\text{O}$ 的合成溶液並在 100°C 下用此溶液處理 16 小時，此處理導致吸附晶體的連續性成長及內部成長，並在基質表面形成羥基方鈉石膜。

實例 10

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (43)

此實例說明在鉬基質上形成沸石 β 的薄連續性膜。

用於成長沸石 β 膜的基質為大小是 10x30 毫米的 Ta 板 (Plansee, Austria, 99.9%), 使用前, 在室溫下用丙酮在超音波中清洗 Ta 表面 15 分鐘, 然後用下列莫耳組成 $9\text{H}_2\text{O}_2:10\text{HCl}:350\text{H}_2\text{O}$ 的溶液清洗 10 分鐘, 經這些清洗步驟後, 用蒸餾水清洗 Ta 板數次, 用重複單位為 $(\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{H}(\text{CH}_3)_2)^+$ 且平均分子量為 50,000 克/莫耳的陽離子性聚合物 (Berocell 6100, Akzo Nobel AB, Sweden) 處理 Ta 板而使表面電荷反轉, 將 Ta 板浸漬在 30 毫升含 0.5 重量 % 陽離子性聚合物中 1 小時, 然後用 0.1 莫耳濃度氨水溶液將過量的聚合物清洗去除。

在 100°C 下經由水熱處理莫耳組成為 $0.35\text{Na}_2\text{O}:9\text{TEAOH}:0.25\text{Al}_2\text{O}_3:25\text{SiO}_2:295\text{H}_2\text{O}$ 的前驅溶液歷時 6 天而製備沸石 β 之膠質懸浮液, 經由離心法將所得的晶體從母液分離並再度分散在蒸餾水中, 隨後再度離心懸浮液, 重複此步驟直到沸石懸浮液的 pH 在 9.5-10.0 的範圍, 將表面經改良的 Ta 基質與純化的沸石 β 懸浮液 (3.5 重量 %, 用 0.1 莫耳濃度氨水溶液將 pH 調整至 10) 接觸 1 小時, 然後用 0.1 莫耳濃度 NH_3 溶液清洗將過量的沸石去除, 組成物的 SEM 分析顯示沸石 β 晶體之單層位在 Ta 基質上。

將吸附沸石 β 晶體的 Ta-基質在 300°C 空氣下萎燒 1 小時, 然後將組成物浸漬在上述莫耳組成的沸石 β 前驅物溶液中並在 100°C 下水熱處理 6 天, 水熱處理後掃描電子顯微鏡 (SEM) 之顯微圖顯示多元結晶態結晶且側面圖顯示平均厚度為 200 毫微米之連續性膜, 經由反射-吸收紅外線光譜法 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (44)

RAIR)使用 Perkin Elmer PE 2000 FTIR 光譜儀鑑定此 β 膜，入射角為 83° 且對每個光譜在 4公分^{-1} 解析度下進行 500 個干擾圖，在沸石 β 膜樣品中看見在 450、520、570、1150、1175 及 1230公分^{-1} 的 BEA-型分子結構特徵吸收峰，基質及膜的 XRD 分析顯示沈積的物質為沸石 β 。

實例 11

使用四乙氧基矽烷 (TEOS, $>98\%$ GC 級, $<3\text{ ppm Al}$, Aldrich-Chemie)、四丙基氫氧化銨 (TPAOH, 1.0 莫耳濃度於水中, 143 ppm Na , 4200 ppm K , $<10\text{ ppm Al}$, Sigma) 及蒸餾水合成 TPA-矽沸石-1 膠質懸浮液。

製備薄矽沸石-1 膜

將金基質的表面 (使用 BAL-TEC MED 020 Coating System 在底壓力約 2×10^{-2} 毫巴下操作，經由將金沈積在預先處理的 TiN-塗覆矽 (100) 晶片而製備) 在 MPS (γ -巰基丙基三甲氧基矽烷 (MPS, Osi Specialities)) 於甲醇的 10 毫莫耳濃度溶液中，在室溫下與基質接觸 3 小時而改良，將連接矽烷的表面在室溫下的酸性溶液 (0.10 莫耳濃度 HCl) 中水解 15 小時，用乙醇清洗將過量的矽烷去除。

用類似於先前實例的方法製備平均大小為 90 毫微米的分離膠質晶體懸浮液，植晶前驅溶膠的莫耳組成為 $9\text{ TPAOH} : 25\text{ SiO}_2 : 480\text{ H}_2\text{O} : 100\text{ 乙醇}$ ，經由添加陽離子性交換樹脂 (DOWEX HCR-S(H^+), Dow Chemical) 將純化的溶膠 pH 降低

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

五、發明說明 (45)

至 3.4，經由使矽烷塗覆的基質與 40 毫升 pH 3.4 的 4.2 重量 % 矽沸石-1 懸浮液 (矽沸石-1(ξ):+50 至 +60 毫伏特)接觸 1 小時而吸附矽沸石-1 之單層，用蒸餾水清洗板子數次並去除過量的結晶態物質，將晶片在 300°C 的空氣中萎燒 1 小時，使複合物晶片與莫耳組成爲 3TPAOH: 25SiO₂:1500H₂O:100 乙醇的 TPA-矽沸石-1 前驅溶液接觸並在 100°C 下水熱處理 20 小時，合成後，用蒸餾水及丙酮清洗晶片並在 100°C 下乾燥 30 分鐘，矽沸石-1 膜的薄膜沈積在金基質上。

實例 12

在三階段方法中在拋光、塗覆金的 QCMs (Cold Springs R&D, Marcellus, New York; 共振頻率 10 MHz; 1Hz 偏移相當於 4.3 毫微克/平方公分每面) 上製備矽沸石-膜，先將 QCMs 在含丙酮的超音波中清洗，然後用蒸餾水清洗數次，並在蒸餾水中音波化 10 分鐘兩次，經由使基質與 10 毫微莫耳濃度 MPS 在甲醇的溶液接觸 3 小時，在 QCM 上形成 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷 (MPS) 的單層，隨後在室溫下將此層於 0.1 莫耳濃度 HCl 中水解 15 小時，在室溫下用 0.4 重量 % 陽離子性聚合物水溶液 (Berocell 6100, 分子量約 50,000, Akzo Nobel) 處理矽烷改良之 QCMs 歷時 1 小時。

使基質與 3 重量 % 矽沸石-1 在水中的純化膠質懸浮液 (pH = 10) 接觸 1 小時，在改良的 QCM 表面上吸附膠質矽沸石-1 晶體 (平均大小: 60 毫微米)，用 0.1 莫耳濃度 NH₃ 清洗數次後，使基質在 300°C 的空氣下萎燒 1 小時，隨後將 QCMs 浸漬在矽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (46)

沸石-1合成溶液中，在配備迴流冷凝器的聚丙烯反應器中，使莫耳組成爲3TPAOH: 25SiO₂: 1,500H₂O:100乙醇的合成混合物在100℃的聚乙二醇浴中加熱20分鐘，使塗覆的QCMs在350℃的氧氣流中萎燒12小時，在吸附研究前將水份及有機物去除。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 分子篩膜之製法)

本發明包括將分子篩膜應用至不同基質表面之方法，此方法的特徵是在第一步驟將本發明的分子篩微晶體結合至基質表面作為單膜層，然後在第二步驟使其成長為薄的連續性高密度膜，分子篩膜可應用的領域為例如製備膜、觸媒、感應器元件及聚合物強化填充料。

英文發明摘要 (發明之名稱： Procedure for preparing molecular sieve) films

The invention is comprised of a procedure for applying molecular sieve films to the surface of different substrates. This procedure is characterized in that microcrystals of the molecular sieves in question bind to the substrate surface in a first step as a monolayer, and are then, in a second step, allowed to grow into a thin, continuous and dense film. Molecular sieve films are of interest in application areas such as preparing membranes, catalysts, sensor devices and polymer reinforcing fillers.

523490 14:55 FAX 01235 545912

02 FEB '97 17:36 H055KOLAN KEMI S MET +4692091199

S.32

1/3

825535

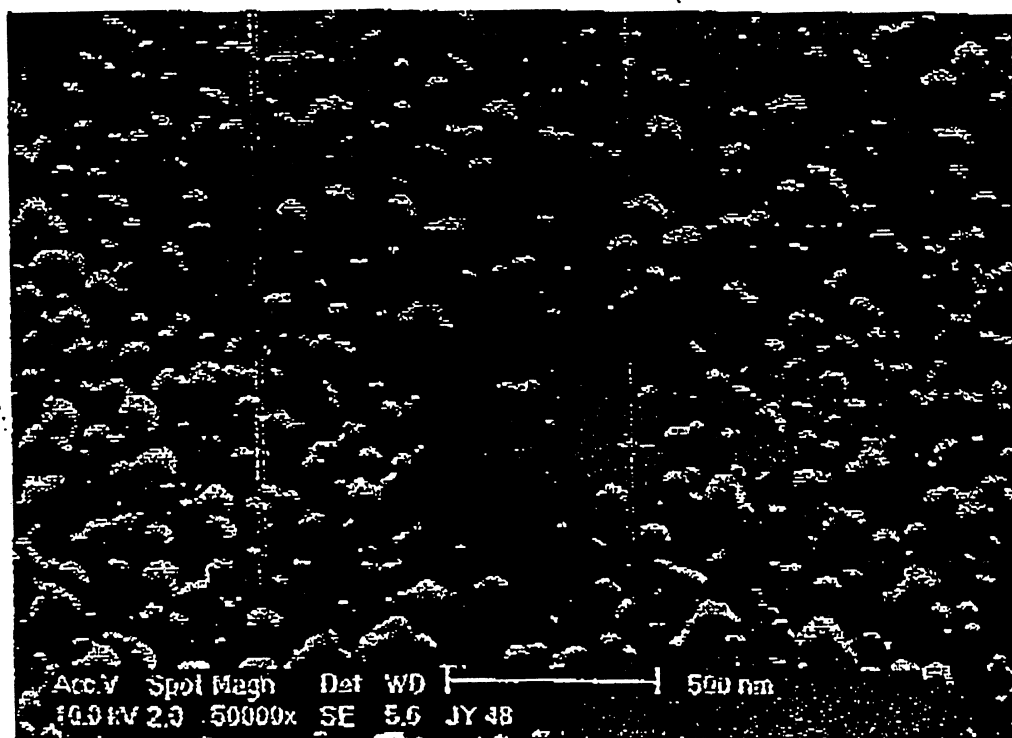


圖 1

02 FEB '97 17:37 HEGSKOLAN KOMI S MEI +4692091199

S.23

2/3

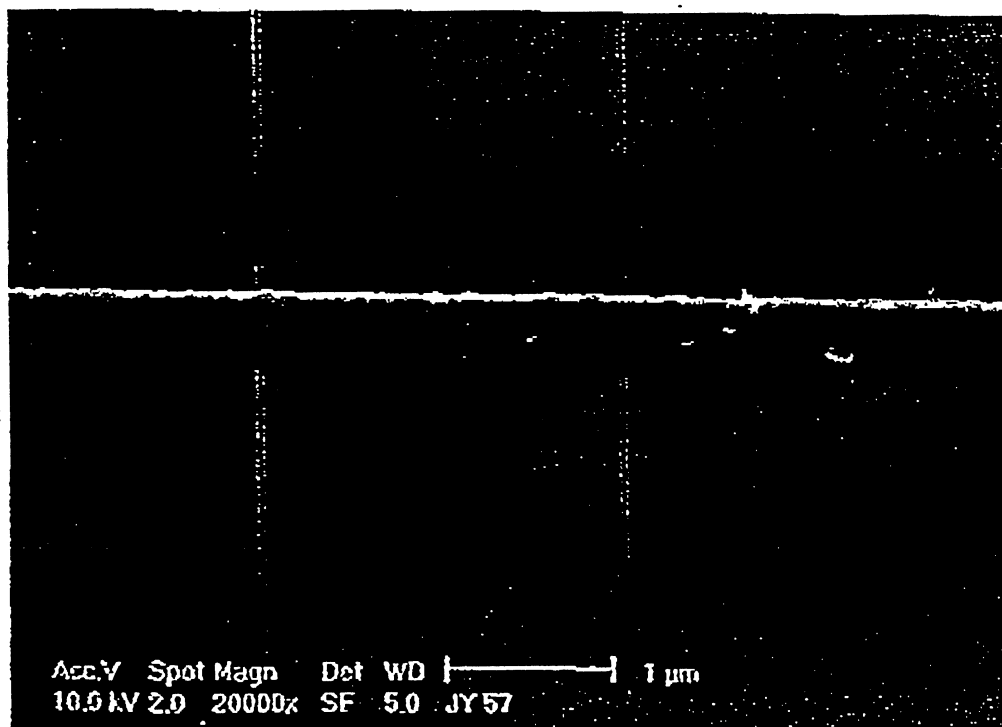
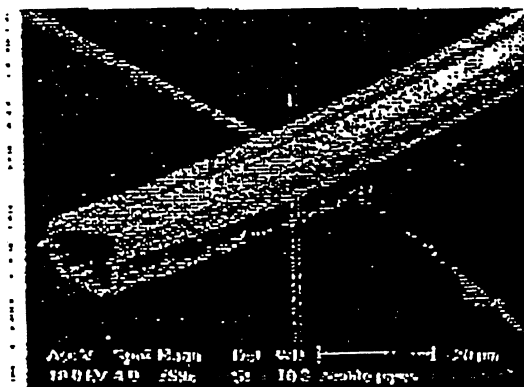


圖 2

3/3



矽沸石-1



沸石 Y

圖 3

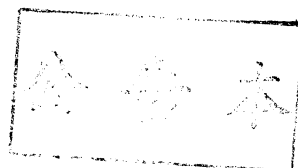
附件：第 86111957 專利申請案英文說明書修正頁

民國 90 年 5 月呈

申請日期	86 年 8 月 15 日
案 號	86111957
類 別	C01B 3P/00

90 年 5 月 17 日 修正補充

A4
C4



(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		523490
一、發明 名稱	中 文	分子篩膜之製法
	英 文	Procedure for preparing molecular sieve films
二、發明 創作人	姓 名	(1) 布萊恩·舒曼 Schoeman, Brian J. (2) 派·史得特 Sterte, Per Johan (3) 約拿·賀得蘭 Hedlund, Jonas
	國 籍	(1) 瑞典 (2) 瑞典 (3) 瑞典
	住、居所	(1) 瑞典盧立亞市雷克托斯路十二號 Rektorsg 12, S-97242 Lulea, Sweden (2) 瑞典盧立亞市密松麻瓦根路五十號 Midsommarvagen 50, 97631 Lulea, Sweden (3) 瑞典盧立亞市雷狄邁斯籐路十二號 Radiomasten 12, S-97343 Lulea, Sweden
	代 表 人 姓 名	(1) 瑪格瑞特·哈瑞斯 Harris, Margaret L.
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 艾克頌美孚化學專利股份有限公司 ExxonMobil Chemical Patents Inc.
	國 籍	(1) 美國
	住、居所 (事務所)	(1) 美國德州海灣鎮海灣大道五二〇〇號 5200 Bayway Drive, Baytown, TX 77520, U.S.A.
	代 表 人 姓 名	(1) 瑪格瑞特·哈瑞斯 Harris, Margaret L.

裝

訂

線

90.10.18

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (38)

用此溶液在 100℃ 下水熱處理此纖維 96 小時，用掃描電子顯微法測試此產物後顯示此處理提供在碳纖維表面上形成高密度及連續性的沸石 Y 膜，參見圖 3，用 X-光繞射法及 Kr-吸附法進一步鑑定證實此膜的晶體結構。

實例 5

此實例說明在碳纖維基質上製備沸石 A 膜。

經由水熱處理下列莫耳組成： $1.2(\text{TMA})_2\text{O}:0.4\text{Na}_2\text{O}:1.0\text{Al}_2\text{O}_3:3.4\text{SiO}_2:246\text{H}_2\text{O}$ 的合成混合物製備沸石 A 之膠質懸浮液，其中 TMA 代表四甲基銨離子，合成溶液係根據實例 4 敘述的步驟製備，完成合成後，根據實例 1 敘述的步驟純化所得的溶膠，並經由添加 0.1 莫耳濃度氨水將純化後的溶膠調整 pH 至 9.5，將根據實例 3 揭示的方法製備之電荷反轉碳纖維轉移至含 120 毫微米沸石 A 晶體的溶膠中（固體含量：2.8 重量 %），此導致沸石 A 單層吸附在碳纖維表面上，經此處理後，用過濾法將纖維分離並用 0.1 莫耳濃度氨水清洗去除過量的溶膠，然後將纖維移轉至根據實例 4 敘述的步驟製備的下列莫耳組成 $1.2(\text{TMA})_2\text{O}:0.4\text{Na}_2\text{O}:1.0\text{Al}_2\text{O}_3:3.6\text{SiO}_2:246\text{H}_2\text{O}$ 的合成溶液，並用此溶液在 60℃ 下水熱處理此纖維 60 小時，經掃描電子顯微鏡及 X-光繞射分析顯示此處理導致在碳纖維表面上形成高密度及連續性的沸石 A 膜。

實例 6

此實例說明在碳纖維基質上製備 Ti-矽沸石-1 膜。

六、申請專利範圍

附件 A：第 86111957 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 91 年 4 月修正

1. 一種製備於載體上包含分子篩微晶體的單層結構之方法，該方法包含：

a) 製備包含具有表面電荷的分子篩之個別微晶體之分散液，

b) 選擇或製備具有表面電荷之載體，該表面電荷已經電荷反轉且與分散液中個別微晶體之表面電荷相反，

c) 令該電荷反轉之載體與包含分子篩的個別微晶體之分散液接觸，使得分子篩的個別微晶體被吸引並吸附至該載體上以成為單層，

其中分子篩為沸石或微孔性金屬矽酸鹽或金屬磷酸鹽，或為矽沸石、羥基方鈉石、Ti-矽沸石、絲光沸石或沸石 A、 β 、L、X、Y、ZSM-5、ZSM-2、ZSM-11、ZSM-22 或 SAPO-34 中之一種，且其中載體為無孔性載體，諸如矽、矽石、氧化鋁、矽酸鋁、二氧化鈦、二氧化鋯、或金屬或石英，或多孔性載體，諸如矽石、氧化鋁、矽酸鋁、金屬或有機聚合物基質，或為無機或有機纖維。

2. 一種製備於載體上包含厚度 $1\ \mu\text{m}$ 或低於 $1\ \mu\text{m}$ 之分子篩膜的結構之方法，該方法包含：

a) 在載體上沈積包含分子篩微晶體之單層，其可核晶化分子篩膜的生長，

b) 形成分子篩合成溶液，及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

c) 令 a) 與 b) 接觸並水熱性地生長分子篩以於載體上形成分子篩膜，

其中分子篩為沸石或微孔性金屬矽酸鹽或金屬磷酸鹽，或為矽沸石、羥基方鈉石、Ti-矽沸石、絲光沸石或沸石 A、 β 、L、X、Y、ZSM-5、ZSM-2、ZSM-11、ZSM-22 或 SAPO-34 中之一種，且其中載體為無孔性載體，諸如矽、矽石、氧化鋁、矽酸鋁、二氧化鈦、二氧化鋯、或金屬或石英，或多孔性載體，諸如矽石、氧化鋁、矽酸鋁、金屬或有機聚合物基質，或為無機或有機纖維。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中微晶體係經由靜電吸附鍵結至載體表面。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中載體係經預先處理。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中電荷反轉是經由令載體與包含陽離子性聚合物的溶液接觸而達成。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中微晶體係經電荷反轉。

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中載體係藉由耦合劑預先處理。

8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中微晶體為膠質分子篩。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中膠質分子篩微晶體的顆粒大小為 10 至 500nm。

10. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中單層主

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

要係由分子篩微晶體所構成，該分子篩微晶體係與一或多個其相鄰者接觸。

1 1 . 如申請專利範圍第2項之方法，其中合成溶液呈透明。

1 2 . 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中具有分子篩單層的載體係在氣流中煅燒。

1 3 . 一種包含載體和膜之結構，該膜包含結晶態分子篩，其中該分子篩膜係連續的且厚度為100 nm或小於100 nm，

其中分子篩為沸石或微孔性金屬矽酸鹽或金屬磷酸鹽，或為矽沸石、羥基方鈉石、Ti-矽沸石、絲光沸石或沸石A、 β 、L、X、Y、ZSM-5、ZSM-2、ZSM-11、ZSM-22或SAPO-34中之一種，且其中載體為無孔性載體，諸如矽、矽石、氧化鋁、矽酸鋁、二氧化鈦、二氧化鋯、或金屬或石英，或多孔性載體，諸如矽石、氧化鋁、矽酸鋁、金屬或有機聚合物基質，或為無機或有機纖維。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

計

線