

403722

公告本

A4
C4

申請日期	88.2.17
案 號	88101822
類 別	C01B 33/15

(以上各欄由本局填註)

Int. Cl⁶

發明專利說明書

403722

一、發明 新型名稱	中 文	球狀之矽石／沸石組成物材料及其製造方法
	英 文	Silica/zeolite composite materials in spherical form and process for their preparation
二、發明 創作人	姓 名	1. 盧依吉巴爾杜西 Luigi BALDUCCI 2. 雷夫代利安佳瑞利 Raffaele UNGARELLI 3. 克莉絲汀娜托尼尼 Cristina TONINI
	國 籍	1.-3. 皆屬義大利
三、申請人	住、居所	1. 義大利 27036 莫塔雷巴維亞皮爾札意大利亞 1 號 2. 義大利 28069 特雷卡特諾瓦雷達納羅路 1/b 3. 義大利 28067 普納特諾瓦雷諾瓦雷路 89 號
	姓 名 (名稱)	伊尼奇公司 Enichem S.p.A.
三、申請人	國 籍	義大利
	住、居所 (事務所)	義大利米蘭皮爾札狄拉雷巴比利卡 16 號
三、申請人	代 表 人 姓 名	馬可熱那利 Marco GENNARI

裝

訂

線

403722

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

義大利 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
1996年2月22日 MI96/A000330
1996年9月6日 MI96/A001836

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

403722 五、發明說明(1)

本發明係關於球狀之矽石／沸石組成物材料及其製法。特別的是，這些材料係由矽石／二氧化鈦矽石、矽石／貝他沸石或矽石／二氧化鈦矽石／貝他沸石的微小球粒所構成，而其中沸石化合物之含量少於或等於70重量%，且其特徵在於比表面積的數值介於300到800平方公尺／克之間。

二氧化鈦矽石(或TS-1和同系列產品)及貝他沸石構成兩種重要的觸媒種類。

特別是二氧化鈦矽石為一般式如 $x\text{TiO}_2 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ 所示之結晶化合物，其 x 值介於0.0005和0.04之間(請參閱美國專利第4,010,501號)；在以過氧化氫做為氧化劑時，它們在烯烴類的環氧化反應、芳香化合物的經基化反應、醇類及胺類的氧化反應和酮類的氨氧化(amoxymation)反應時，具有特別的選擇性。[Chim. & Ind., 72第610-616頁]

另一方面，貝他沸石係由Wadlinger等人首先以氫氧化四乙銨做為模型劑(templating agent)而製成的(美國專利第3,308,069號)，其係結晶的鋁矽酸鹽，其中 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 的莫耳數比介於10到200之間，這些化合物係用來做為石化製程和有機合成中的觸媒，如苯與輕質烯烴的烷氧化作用(美國專利第4,891,458號；歐洲專利第432,814號)或是異丁烷與正丁烯的烷氧化作用(法國專利第2,631,936號)。

二氧化鈦矽石和貝他沸石在粉末狀態下，皆是由次微

五、發明說明(2)

米等級(<1微米)大小的單獨粒子所構成。

這些材料一般需經過造粒程序，以使其適合用於工業製程；顆粒的形狀和大小每次係依各種不同因素來決定的，例如，反應器的種類、對質傳或熱傳予以干擾的需要性，或是控制觸媒床之負荷損失之需要性等。

如果所需要球形粒子的大小為小於或等於100微米時，則通常會使用噴霧乾燥技術。

然而，這樣的製程會有顆粒之物理性質和機械性質上的控制問題；事實上，通常會獲得表觀密度(apparent density)低的中空微小球粒，並且其對於外部應力(例如衍生自粒子間碰撞或對攪拌器葉片所產生的衝擊或者是對反應器壁所產生的衝擊)的耐機械程度較低。

這將使得觸媒的分離和回收變得困難(例如可濾性不佳)或是材料的損失(例如部分不可回收之細小粒子)，實際情形將依催化製程中所使用的技術而定。

為了克服這些缺點，或是將這些缺點降至最少，已有許多種不同的技術解決方法被提出，例如在噴霧乾燥製程中使用惰性物質，並配合一起使用二氧化鈦矽石，而二氧化鈦矽石係做為各個活性成份粒子之間的配位子(ligand)。

矽石已被證明很適合做為此種用途，其係將 Si(OR)_4 在有氫氧化四丙銨存在的情況下進行水解而製得的，如同在美國專利第4,859,785號和4,954,653號中所述；在這些製程中，所製備觸媒中惰性物質的含量皆維持在小於

五、發明說明(3)

或等於10重量%左右，以免損害二氧化鈦矽石的催化活性。

然而，在這些例子中仍無法完全消除微小球粒形態結構上的缺陷問題，例如空洞(cavity)，而這種問題會隨著粒子大小的增加而更加嚴重。

現在，我們已經發現這些缺點皆可藉由下述方法而克服：將二氧化鈦矽石或是二氧化鈦矽石／貝他沸石混合物的次微米級粒子和晶體分散於矽石溶膠中，而製得一種混成溶膠，當將此種溶膠置於有機介質中施以乳化和膠凝處理時，可產生具有被控制的特性。

因此，本發明的第一個目的係關於矽石／二氧化鈦矽石、矽石／貝他沸石和矽石／二氧化鈦矽石／貝他沸石組成物材料，其係由平均直徑介於20和150微米之間的微小球粒所構成，含有高達70重量%的上述沸石化合物，並且其特徵在於比表面積的數值介於300和800平方公尺／克之間。

對於製造球形材料的傳統製程(噴霧乾燥)而言，此種製程係將混成的矽石／沸石溶膠予以乳化和膠凝，雖然是在高矽石含量的情況下操作(高於或等於30wt%)，也不會造成可損害活性成份之催化活性的結構性改變。

事實上，我們已發現矽石／二氧化鈦矽石組成物材料可做為與 H_2O_2 進行氧化反應中的觸媒，例如烯烴類的環氧化反應、芳香化合物的羥基化反應、醇類和胺類的氧化反應及酮類在有氨存在的情況下所進行的氨氧化反

403722

五、發明說明(4)

應。

特別是在苯反應成酚的經基化反應中，三元的矽石／二氧化鈦矽石／貝他沸石組成物與氧化鈦沸石或矽石／TS-1複合物相比時，其在催化活性方面明顯的增加。

本發明還有一個目的係關於製備上述材料的方法，其包括以下步驟：

- 以酸性水解矽烷氧化物的方式來製備矽石溶膠；
- 將該溶膠與粒徑小於1微米之二氧化鈦矽石或貝他沸石或二氧化鈦矽石／貝他沸石混合物之水性或氫化醇懸浮液混合而獲得一種混成凝膠；
- 在有機介質中將該種混成凝膠予以乳化和膠凝。

在本發明的製法中，較好是使用 x 值介於0.01到0.035之間的 $x\text{TiO}_2(1-x)\text{SiO}_2$ 型二氧化鈦矽石，並且貝他沸石中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的莫耳數比介於20到30之間(鹼性氧化物的含量低於500ppm)；可以使用這些含有機鹼之化合物的晶體先質(模型劑)，因而使得這些複合材料的加工週期得以簡化。

除此之外，較好是使用由粒徑小於1微米之粒子所構成的晶體前驅物。

剛開始可先藉由快速分散器使這些前驅物的粉末在水或水醇溶液中細緻的散開來；轉子-固定子型的快速分散器，如Ultraturrax(Ika-Werk公司)，已被證明對此用途特別有效。

超音波系統也可是機械式分散系統的另一種替代使用

403722

五、發明說明(5)

方式。

前驅物的分散係在可使得塊聚物之平均大小降低至與材料各個粒子之大小(<1微米)相近的操作條件下進行的；為此之故，若是製備三元的組成物材料，較好是將分別進行各個成份的分散操作，然後再將所獲得的水或水醇懸浮液摻入，並且均質化。

在水或水醇懸浮液中的固體濃度較好是高於10重量%，以避免混成溶膠的過量稀釋。

在前驅物中模型劑的存在可使得水或水醇懸浮液的pH值變成鹼性；而避免在後續與酸性矽石溶膠混合時產生不好的膠凝現象，這種懸浮液將被酸化至pH值小於或等於7，並且在這樣的情況下，所得混成溶膠的pH值較好是介於3.5和4.5之間(包括3.5和4.5)。

此種酸化作用可與無機酸或有機酸的溶液進行，而較佳的情況是與製備矽石溶膠所使用的酸類。

當製程中所使用的是預先經過熱處理以去除模型劑的粉末時，可免除此項操作程序。

在此方法的後續階段中，可依照美國專利第5,270,027號中所述的已知方法，將二氧化鈦矽石或二氧化鈦矽石／貝他沸石混合物的水或水醇懸浮液將與酸性水解矽烷氧化合物(例如四甲氧基或四乙氧基鄰矽酸鹽)所得的矽石溶膠混合。

所使用的矽石溶膠較好是藉由在水性介質中的四乙氧基鄰矽酸鹽(TEOS)於無機酸(例如鹽酸)存在的情況下進

五、發明說明(6)

行水解而得，而 $H_2O/TEOS$ 的莫耳數比須調整至 16 到 24 之間，且其 pH 值介於 1.5 和 3.0 之間，如果 SiO_2 在溶膠中的濃度高於 100 克/升，相當於 $H_2O/TEOS$ 莫耳數比的數值 < 21 時，HCl 的量須加以調整，以使得 $TEOS/HCl$ 的莫耳數比能介於 300 和 400 之間。

水解反應係在最高溫度為 $35^\circ C$ ，且反應試劑維持在機械攪拌的情況下進行 1 到 3 小時。

關於混成溶膠的製備方面，氧化矽溶膠與二氧化鈦矽石或二氧化鈦矽石/貝他沸石混合物之水或水醇懸浮液係在傳統的機械攪拌系統下或是以快速分散器來進行混合，其操作溫度最高為 $35^\circ C$ ，而操作時間通常低於 15 分鐘。

配合微小球粒的形態結構特性，沸石化合物/ SiO_2 的重量比例可以高達 2.5 (包括 2.5)，所獲得的複合材料則含有約高達 70 重量% 二氧化鈦矽石或貝他沸石或二氧化鈦矽石/貝他沸石混合物。

如果這些材料係做為觸媒之用，則其沸石化合物的含量以介於 50 和 70 重量% 之間為宜。

對於 $SiO_2/TS-1$ /沸石三元化合物而言，貝他沸石/二氧化鈦矽石的重量比可在相當大的範圍內變動，端視所施用的觸媒而定；舉個例子，在苯與 H_2O_2 進行經基化反應而形成苯酚時，沸石/ $TS-1$ 的重量比例經證實以介於 0.3 到 1.6 之間為佳。

在混成溶膠中醇類 (特別是衍生自 $TEOS$ 水解的乙醇) 的

403722

五、發明說明(7)

濃度可以藉由(例如)在減壓和低於30℃的狀況下進行蒸餾,或者是進一步添加EtOH的方式予以適當地調整,其需視後續程序操作中所採取的乳化條件而定;這是為了控制乳化系統中之分散相(混成溶膠)和連續相(有機介質)間的交互作用。

如此所製得的混成溶膠可藉由使用已知的乳化和膠凝技術,而進一步用於製備球形的組成物材料。

特別的是,接下來的操作程序在歐洲專利第653,378號中有所敘述,其包括首先在有機介質(癸醇)中將溶膠予以乳化,並且藉由將乳化液迅速與一種鹼性溶液(環己胺的癸醇溶液)接觸的方式,使所形成的微滴進行固結(consolidate)。

接著將所獲得凝膠的微小球粒自乳化介質中分離出來,重覆以乙醇加以沖洗,在氧化的環境中及在高於450℃的溫度(以介於500和550℃之間為佳)下,進行乾燥和鍛燒。

由混成溶膠所製得組成物材料和本發明的目的物係由平均粒徑介於20和150微米之間的微小球粒所構成,其具有緊密的內部結構而沒有空洞;這將使得這些微小球粒具有高的耐機械強度,因而減少有關粒子易脆方面的問題。

鋁-27(^{27}Al)固態下的NMR分析結果顯示,這種元素(正四面體型的物種)的結構組成基本上仍與二元和三元組成物材料之狀態相同,因此可確定此製程條件對於貝他

五、發明說明(8)

沸石之結構的影響相當有限。

這種化合物與二氧化鈦矽石的結合會導致三元複合材料的形成，而其相對於單以TS-1製成的材料而言，在芳香烴與 H_2O_2 進行經基化反應時，其具有較高的催化活性；特別是貝他沸石／二氧化鈦矽石重量比介於0.3到1.6之間，而Ti/Al的莫耳數比則介於0.3到1之間，並且 SiO_2 的含量介於40到50重量%之間的複合材料，其已被證明在苯經基化反應成苯酚時，在產率和選擇性方面表現特別優異。

下文中將以微小球粒的中位直徑(D_{50})和表面積(S.S.)來代表複合材料的特徵值。

微小球粒的平均大小係以Malvern 2600C系列的分析儀(英國的Malvern儀器公司所製造)來測量，並且以中位直徑(D_{50})來表示，其相當於在微小球粒之顆粒累積分佈曲線中，縱軸為50%時所對應的粒徑。

微小球粒的耐機械強度係以之前所進行的粒徑測量和之後以超音波對粉末加以處理的結果來加以評估；除了中位直徑之外， $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 和 $D_{90}-D_{10}$ 等尺寸大小的比值亦被用來做為這些性質的評估指標，其中 D_{90} 和 D_{10} 分別代表微小球粒之顆粒累積分佈曲線中，縱軸為90%和10%時所對應的粒徑。

表面積的測量係以BET(Brunauer, Emmet和Teller)法來進行，其為一種廣為人知和使用的測量方法。

以下的實驗例子係用來闡述本發明，而非對本發明之

五、發明說明(9)

施用範圍加以限制。

實施例 1

以下所述為矽石／二氧化鈦矽石複合材料之製備。

A) 混成溶膠的製備

將 320 克的 TEOS (Aldrich; 滴定度 98%) 和 430 毫升經 4.5 毫升 1N 鹽酸酸化的軟水 (水 / TEOS 的莫耳數比 = 16) 置於一個裝有機械式攪拌器，溫度計和外部冷卻槽浴的 2 升燒瓶中。

讓這些試劑在攪拌的狀態下溫度維持在 25-30℃ 之間，並持續一段時間，使其能獲得一種澄清的溶液 (約需 35 分鐘)；然後接著再攪拌 60 分鐘。

將所獲得的酸性矽石溶膠 (pH 值約為 2.6) 貯存於 5℃ 的冷凍櫃中，直到取出使用為止。

依照美國專利第 4,410,501 號中所述的方法來製備一種含有模型劑 (氫氧化四丙銨) 的中間物，其係用來做為二氧化鈦矽石 (TS-1) 的前驅物；經過分析此種前驅物之後，得到以下的結果：TS-1 中的滴定度 = 68%； TiO_2 / SiO_2 的莫耳數比 = 0.03。

將 10.3 克上述的前驅物分散於 60 毫升的水中，並以一種鐵氟龍塗佈的攪拌棒進行磁性攪拌 5 分鐘，接著再以一種超音波探針 (Sonifier, Cell Disruptor B15; Branson) 進行 10 分鐘的攪拌；然後以 1N 的 HCl 將由中位直徑為 0.36 微米的次微米級粒子所構成之 TS-1 水性懸浮液予以酸化，使其 pH 值成為 3。

五、發明說明 (10)

以 60 毫升的乙醇 (99%) 來稀釋 50 毫升的酸性矽石溶膠 (維持在磁性攪拌的狀態下)，然後與 70 克預先製備好的 TS-1 水性懸浮液混合；並且以超音波探針進行進一步的分散作用達 3 分鐘。

B) 複合材料之製備

依照歐洲專利第 653,378 號中所述的方法，但使用不同的乳化技術來進行組成物材料的製備。

將混成溶膠 (約 170 毫升) 移轉至預先裝有 500 毫升 1-癸醇 (Fluka; 滴定度 98%) 的圓柱形反應器中 (內徑 100 毫米; 體積 1000 毫升); 然後開始驅動具有六個輻射狀攪拌葉片的攪拌器，並且將轉速調整至每分鐘 500 轉 (r.p.m.)。

經過 10 分鐘之後，將乳化液迅速地自反應器的底部倒入含有 300 毫升 10% (v/v) 環己胺的癸醇溶液 (Aldrich; 滴定度 99%) 的下方容器中，並維持在室溫下並予以機械攪拌。

持續再攪拌 10 分鐘，然後使固體沉降，在下一階段將固體濾出，並且用乙醇重覆加以沖洗。

在減壓和溫度低於 30℃ 的狀態下進行乾燥之後，將產物置於氧化的環境 (空氣) 中，在 550℃ 的溫度下進行鍛燒 4 小時，其加熱速率為 50℃ / 小時。

所獲得的組成物材料經證實係由具有以下特性之微小球粒所構成：

- 組成 (重量%) : TS-1 = 55 ; TiO_2 = 2.1
- 中位直徑 (D_{50} , 單位為微米) : 74 ;

五、發明說明 (11)

- 比表面積 (單位為平方公尺 / 克) : 584。

以掃描式電子顯微鏡對微小球粒的斷裂表面進行檢驗時發現結構具均勻性，而 X-射線的繞射分析亦未發現二氧化鈦矽石的晶體結構有任何變異。

實施例 2-4

參考實施例 1 之方法來進行實驗，僅變動混成溶膠之組成；而在製備時，加至矽石溶膠中的乙醇之體積和二氧化鈦矽石之水性懸浮液體積之間的比例需維持固定；在所有的這些實施例中，混成溶膠的體積 (170 毫升) 皆維持固定。

所獲得產物的組成和特性列於表 1 中。

表 1

實施例	TS-1 (%)	TiO ₂ (%)	D ₅₀ (微米)	S.S. (公尺 ² / 克)
2	23.6	0.9	52	483
3	39.3	1.5	54	559
4	48.9	1.87	57	485

依照這些實施例之方法所合成的組成物材料係由微小球粒所組成，當以 SEM 加以檢驗時，其斷裂部分並沒有任何結構上的缺陷 (空洞)。

實施例 5

以下係關於製備矽石 / 貝他沸石組成物材料之敘述。

使用一種含模型劑之中間物 (氫氧化四乙銨) 做為貝他

五、發明說明 (12)

沸石的前驅物；經過分析此前驅物之後，得到以下的結果：

- 貝他沸石中的滴定度 = 82.5 重量 %
- Si/Al 的莫耳數比 = 11.55。

將 8.2 克上述的前驅物分散於 60 毫升的軟水中，並進行磁性攪拌 30 分鐘，接著再以一種超音波探針 (Sonifier, Cell Disruptor B15; Branson) 進行 15 分鐘的攪拌；在以 60 毫升的 EtOH 進行稀釋之後，在超音波中持續再進行 10 分鐘的攪拌處理。

經分析得知，貝他沸石的水醇懸浮液係由中位直徑 (D_{50}) 為 0.23 微米的粒子所構成。

以磁性攪拌的方式，將 50 毫升實施例 1 的酸性矽石溶膠和先前所製備的貝他沸石水醇懸浮液予以混合。

將所得的混成溶膠維持在攪拌的狀態下達 3 分鐘，然後在實施例 1 所述的裝置中乳化，並且將攪拌速率調整為 800 r.p.m.。

所獲得的組成物材料經證實係由具有以下特定之微小球粒所構成：

- 中位直徑 (D_{50} ，單位為微米)：58；
- 組成 (貝他沸石的重量 %) = 55；
- 比表面積 (單位為平方公尺 / 克)：716。

以掃描式電子顯微鏡對微小球粒的斷裂表面進行檢驗後發現結構緊密，而且沒有巨觀上的結構缺陷；而藉由鋁-27 (^{27}Al) 的 NMR 分析，也證明了組成物材料的造粒製

五、發明說明 (13)

程並未改變鋁的結構組態。

實施例 6

以下係關於製備矽石／貝他沸石組成物材料之敘述。

將 5.65 克實施例 1 的二氧化鈦矽石前驅物分散於 30 毫升的軟水中，並進行磁性攪拌 3 分鐘，接著再以超音波探針進行 10 分鐘的攪拌；然後以 HCl 將 TS-1 的水性懸浮液酸化至 pH 值 = 4，接著再與貝他沸石的水醇懸浮液混合，而此種懸浮液係依照實施例 5 中所述的程序所製得，其係將 4.3 克的前驅物分散於 30 毫升的軟水中，接著再以 60 毫升的 EtOH 進行稀釋而得。

所獲得的組成物材料經證實係由具有以下特性之微小球粒所構成：

- 中位直徑 (D_{50} ，單位為微米)：59；
- 組成 (重量 %) = 貝他沸石 = 27；TS-1 = 29；
 $TiO_2 = 1.11$ ；
- 比表面積 (單位為平方公尺／克)：536。

實施例 7-10

參考實施例 6 之方法來進行實驗，但三元組成物材料的組成有所變動。

在製備混成溶膠時，下列條件將維持固定：

- H_2O ／EtOH 的體積比 (= 1)；
- 水醇介質的總體積 (= 120 毫升)；
- 矽石溶膠的體積 (= 50 毫升)。

材料的組成 (重量 %) 和特色皆列於表 2 中。

403722

五、發明說明 (14)

表 2

實施例	貝他沸石 (%)	TS-1 (%)	D ₅₀ (微米)	TiO ₂ (%)	Ti/Al (莫耳數)
7	35	21	59	0.81	0.23
8	21	29	57	1.10	0.52
9	16	41	56	1.57	0.97
10	9	46	69	1.76	1.94

無論貝他沸石 / TS-1之組成如何，依照這些實施例方法所合成的材料已證實是由具緊密內部結構的微小球粒所組成。

實施例 11-19

藉由將這些材料的水性懸浮液 (0.3克的材料分散於50毫升的軟水中) 維持在超音波浴 (Branson; 2200型; 47kHz) 中達120分鐘且最高溫度為35℃的方式，來評估實施例1-10組成物材料微小球粒的耐機械強度。

依照美國專利第4,859,785號中所述之方法來製備一種球形的TS-1樣品 (TiO₂的含量為3.18重量%)，其係做為參考對照之用 (實施例19)。

所獲得的結果列於表3。

五、發明說明 (15)

表 3

實施例	貝他沸石	TS-1	D_{50}	D_{90}/D_{10}	$(D_{90}-D_{10})/D_{50}$
(%)	(%)	(微米)			
11	-	55	68[74]	2.80[2.84]	0.89[0.94]
12	-	23.6	47[52]	2.38[2.61]	0.89[1.00]
13	-	39.3	53[54]	2.47[2.52]	0.92[0.97]
14	55	-	54[58]	2.52[2.80]	0.89[0.99]
15	35	21	58[59]	2.08[2.05]	0.75[0.74]
16	21	29	56[57]	2.65[2.40]	0.97[0.89]
17	16	41	56[56]	2.61[2.63]	0.92[0.99]
18	9	46	68[69]	2.58[2.58]	0.84[0.85]
19	-	100	16[27]	5.17[4.38]	1.41[1.38]

(對照)

〔 〕：初始的粒徑數值

由表 3 可看出，組成物材料微小球粒之中數直徑 (D_{50}) 的變異皆比對照樣品 (實施例 19) 之變異情形要小得多；除此之外，在粉末經過超音波處理之後，其在尺寸大小比例方面的極小變異即表示基本上粒徑的分佈並未改變。

實施例 20

以下將以實施例 1 之組成物材料在 H_2O_2 之分解反應

五、發明說明(16)

中的表現來評估其催化活性。

將實施例1的前驅物在550℃的溫度下鍛燒4小時(加熱速率為50℃/小時,而TiO₂的滴定度=3.82%),而製得一種二氧化鈦矽石樣品,其將做為參考對照之用。

此催化測試係在70℃的恆溫 and 下列條件下進行:將99毫升的軟水和1.90克實施例1的樣品(Ti濃度=5毫莫耳/升)置入安裝有恆溫槽、迴流式冷卻器和機械式攪拌器的250毫升玻璃燒瓶中;在70℃的溫度下,將此材料的水性懸浮液在磁性攪拌的情況下恆溫調節,然後再加入1毫升的H₂O₂(Merck; 30重量%)。

然後將10毫升的測試樣品取出一段時間,以便使用碘量滴定法來測量殘留H₂O₂的濃度。

H₂O₂的半分解時間($t = 204$ 分鐘)與在Ti濃度為5毫莫耳/升的種類情況下所測得參考樣品的半分解時間($t = 207$ 分鐘)相近。

組成物材料中矽石的存在並不會改變二氧化鈦矽石的催化性質。

實施例 21-23

以下將以實施例1之複合材料在有H₂O₂存在的情況下,對1,3-丁二烯之環氧化反應的表現來評估其催化活性。

使用一個加套的圓柱形玻璃反應器(體積150毫升),其裝備有:一個恆溫調節浴槽、溫度和pH值控制裝置、可變速的機械式攪拌器、藉由低溫恆溫槽冷卻至-25℃

五、發明說明 (17)

的迴流式冷凝器、 H_2O_2 溶液的進料入口和用於氣態丁二烯之進料的玻璃插入管。

H_2O_2 溶液的配製係以一個帶有刻度的玻璃過濾漏斗和劑量幫浦來進行：將1,3-丁二烯自圓柱反應器中流出，而將相對減壓器置於天平上，並且以"氟橡膠"管和流量計與反應器連接。

將1.14克實施例1之組成物材料(相當於0.3毫莫耳的鈦)、12毫升的軟水和100毫升的甲醇(Rudipont Reagent等級；滴定率99.9%)置入反應器中。

將反應器加熱至40°C，並且滴入濃度為5重量%的KOH水溶液，使pH值調整為6.5。

在溫度40°C及激烈攪拌(850r.p.m.)的狀態下開始進行反應試劑(H_2O_2 和丁二烯)的進料，並藉由週期性添加KOH溶液的方式，使得pH值維持在6.5。

在剛開始的10分鐘內，加入27毫莫耳的 H_2O_2 (Fluka；濃度為60重量%的水溶液)；在之後的20分鐘內，完成1,3-丁二烯(Aldrich；滴定率99%)的整個進料(133毫莫耳)。

藉著添加0.1N H_2SO_4 溶液的方式，將增加的pH值調整成6.5，並且讓反應在40°C的溫度下再進行1小時。

在反應終了時，藉由在氮氣壓力下進行過濾的方式，將產物與觸媒分離開來，並且以外部的水和冰浴來冷卻收集於容器內的濾液，以避免產物的流失。

實施例22(使用實施例2的組成物材料)和實施例23

五、發明說明 (18)

(參考對照用，使用實施例 20 的 TS-1 觸媒)係重覆上述的操作程序 (0.3 毫莫耳的鈦)。

所得的實驗結果總結於表 4 中，其中

$$\text{產率} = \frac{100 \times (\text{所獲得 1,2-環氧基-3-丁烯之毫莫耳數})}{(\text{置入 H}_2\text{O}_2 \text{ 之毫莫耳數})}$$

$$\text{選擇率} = \frac{100 \times (\text{所獲得 1,2-環氧基-3-丁烯之毫莫耳數})}{(\text{置入-殘留})\text{之 H}_2\text{O}_2 \text{ 毫莫耳數}}$$

使用本發明之組成物材料做觸媒和使用參考對照標準觸媒所得的產率和選擇率相當一致。

表 4

實施例	觸媒 (TiO ₂ 重量 %)	1,2-環氧基-3- 丁烯 (重量 %)	產率 (%)	選擇率 (%)
21	2.1	1.02	66.6	67.2
22	0.9	0.86	67.9	68.5
23 (對照)	3.8	0.89	68.6	69.3

實施例 24-25

以下將以實施例 1 之組成物材料對於苯與 H₂O₂ 進行經基化反應生成苯酚之反應的表現來評估其催化活性。

實施例 23 的 TS-1 樣品將用來做為參考對照之用。

五、發明說明 (19)

使用一種平底的玻璃圓柱反應器(體積30毫升),其裝備有:磁性攪拌器、加熱/冷卻套、溫度控制器、以流動水進行冷卻的迴流式冷凝器、反應試劑的進料入口。

將以下的產物置入反應器中:2.75克(35毫莫耳)的苯(Fluka;滴定度>99.5%)、0.8克(7毫莫耳)的 H_2O_2 (Rudipont,滴定度33% w/v)、9毫升甲醇(Prolabo;滴定度>99.8%)、0.91克實施例1之複合材料,相當於0.24毫莫耳的鈦。

將反應混合物加熱至迴流溫度($T=61^{\circ}C$)達4小時,並維持在磁性攪拌的狀態下:然後經過快速冷卻之後,以一種具多孔隔膜的濾器進以過濾。

接著再以乙腈(大約100毫升)稀釋反應的原始產物,並且在下列條件下,以HPLC色層分析儀(Shimadzu)來進行分析;

- 色層分析管柱:末端包封的LiChrospher 100RP-18 (5微米)=;
- 溶離:乙腈和0.01M的磷酸水溶液;
- 溫度:40°C
- 苯酚的停留時間:16分鐘。

在參考對照的實施例25中,將0.5克的TS-1(0.24毫莫耳的鈦)置入反應器,並且施以與實施例24相同的實驗條件。

所得的結果列於表5中,其中:

五、發明說明 (20)

$$\text{產率} = \frac{100 \times (\text{苯酚之毫莫耳數})}{(\text{苯之毫莫耳數})}$$

$$\text{選擇率} = \frac{100 \times (\text{苯酚之毫莫耳數})}{\text{已反應之苯的毫莫耳數}}$$

表 5

實施例	觸媒 (TiO ₂ 重量 %)	產率 (%)	選擇率 (%)
24	2.1	3.3	86
25 (對照)	3.8	3.1	86

矽石 / TS-1 組成物材料在苯羟基化成苯酚之反應中的催化表現與參考對照標準的催化表現相當。

實施例 26-28

使用實施例 6, 8 和 9 中的矽石 / 二氧化鈦矽石 / 貝他沸石三元組成物材料來重覆實施例 24。

將數量相當於 0.24 毫莫耳鈦的組成物材料置入反應器中。

結果列於表 6。

五、發明說明 (21)

表 6

實施例	貝他沸石 (%)	TS-1 (%)	Ti/Al (%)	產率 (%)	選擇率 (%)
26	27	29	0.41	4.0	100
27	21	29	0.52	4.5	100
28	16	41	0.97	3.1	100

在實施例 26 和 27 的組成狀態下，與二氧化鈦矽石（實施例 25）和矽石／二氧化鈦矽石二元材料（實施例 24）相比，含有貝他沸石的三元組成物材料明顯地提高了反應的選擇率和產率。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

403722

球狀之矽石／沸石組成物材料及其製造方法

本發明係關於球狀之矽石／沸石組成物材料及其製法，其係將次微米大小般的二氧化鈦矽石、貝他沸石或是貝他沸石與二氧化鈦矽石之混合物懸浮於藉由將矽烷氧化物(silicon alkoxides)予以酸性水解所合成的矽石溶膠中；接著將所獲得的混成溶膠(hybrid sol)在有機介質中施以乳化和膠凝技術，使得這些材料製成球形，其具有平均粒徑介於20和150微米之間以及比表面積於300和800平方公尺／克之間，其係由下列成分(a)~(c)所構成：

- (a) 43至50重量%之矽石；
- (b) 9至35重量%之貝他沸石；
- (c) 21至46重量%之二氧化鈦矽石

成分(a)、(b)、(c)之總重量百分比等於100。

本發明之材料係做為觸媒之用，其具有高度的耐機械強度，且其表面積介於300到800平方公尺／克之間；尤其是那些由二氧化鈦矽石或二氧化鈦矽石／貝他沸石混合物所構成的組成物材料，很適合用於有機化合物與過氧化氫的氧化反應中。

403722

球狀之矽石／沸石組成物材料及其製造方法

本發明係關於球狀之矽石／沸石組成物材料及其製法，其係將次微米大小般的二氧化鈦矽石、貝他沸石或是貝他沸石與二氧化鈦矽石之混合物懸浮於藉由將矽烷氧化物(silicon alkoxides)予以酸性水解所合成的矽石溶膠中；接著將所獲得的混成溶膠(hybrid sol)在有機介質中施以乳化和膠凝技術，使得這些材料製成球形，其具有平均粒徑介於20和150微米之間以及比表面積於300和800平方公尺／克之間，其係由下列成分(a)~(c)所構成：

- (a) 43至50重量%之矽石；
- (b) 9至35重量%之貝他沸石；
- (c) 21至46重量%之二氧化鈦矽石

成分(a)、(b)、(c)之總重量百分比等於100。

本發明之材料係做為觸媒之用，其具有高度的耐機械強度，且其表面積介於300到800平方公尺／克之間；尤其是那些由二氧化鈦矽石或二氧化鈦矽石／貝他沸石混合物所構成的組成物材料，很適合用於有機化合物與過氧化氫的氧化反應中。

四、中文發明摘要發明之名稱：

403122

Silica/Zeolite Composite Materials in Spherical form and Process for Their Preparation

The present invention relates to silica/zeolite composite materials in spherical form and the process for their preparation which occurs by the dispersion of submicronic particles of titanium silicalite, beta zeolite, or mixtures of beta zeolite with titanium silicalite, in a silica sol synthesized by acid hydrolysis of silicon alkoxides; the hybrid sol thus obtained, subjected to emulsification and gelation techniques in organic mediums, produces these materials in a spherical form with an average diameter of between 20 and 150 μ m and a specific surface value of between 300 and

800 m^2/g , consisting of:

- (a) silica from 43 to 50 weight percent;
 - (b) Beta zeolite from 9 to 35 weight percent;
 - (c) titanium silicalite from 21 to 46 weight percent,
- the total percentage of (a), (b) and (c) being equal to 100.

The materials of the invention, having a high mechanical resistance and characterized by a surface area of between 300 and 800 m^2/g , are applied as catalysts; in particular, those consisting of titanium silicalite or mixtures of titanium silicalite/beta zeolite are advantageously used in oxidation, reactions of organic compounds with hydrogen peroxide.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

四、中文發明摘要發明之名稱：

403122

Silica/Zeolite Composite Materials in Spherical form and Process for Their Preparation

The present invention relates to silica/zeolite composite materials in spherical form and the process for their preparation which occurs by the dispersion of submicronic particles of titanium silicalite, beta zeolite, or mixtures of beta zeolite with titanium silicalite, in a silica sol synthesized by acid hydrolysis of silicon alkoxides; the hybrid sol thus obtained, subjected to emulsification and gelation techniques in organic mediums, produces these materials in a spherical form with an average diameter of between 20 and 150 μ m and a specific surface value of between 300 and

800 m^2/g , consisting of:

- (a) silica from 43 to 50 weight percent;
 - (b) Beta zeolite from 9 to 35 weight percent;
 - (c) titanium silicalite from 21 to 46 weight percent,
- the total percentage of (a), (b) and (c) being equal to 100.

The materials of the invention, having a high mechanical resistance and characterized by a surface area of between 300 and 800 m^2/g , are applied as catalysts; in particular, those consisting of titanium silicalite or mixtures of titanium silicalite/beta zeolite are advantageously used in oxidation, reactions of organic compounds with hydrogen peroxide.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

403722

六、申請專利範圍

第 86101822 號「球狀之矽石/沸石組成物材料及其製造方法」
專利案 (89 年 3 月修正)

六、申請專利範圍：

1. 一種微小球粒，其具有平均粒徑介於 20 和 150 微米之間以及比表面積介於 300 和 800 平方公尺／克之間，其係由下列成分 (a)～(c) 所構成：

- (a) 43 至 50 重量％之矽石；
- (b) 9 至 35 重量％之貝他沸石；
- (c) 21 至 46 重量％之二氧化鈦矽石

成分 (a)、(b)、(c) 之總重量百分比等於 100，其中成分 (b) +(c) 之總和介於 50 和 70 重量％之間。

2. 一種製備如申請專利範圍第 1 項之微小球粒的方法，其包括以下步驟：

- 以酸性水解矽烷氧化合物的方式來製備矽石溶膠；
- 將該溶膠與粒徑小於 1 微米之二氧化鈦矽石或貝他沸石或二氧化鈦矽石／貝他沸石混合物之水性或水醇的懸浮液混合而獲得一種混成的矽石／二氧化鈦矽石、矽石／貝他沸石或矽石／貝他沸石／二氧化鈦矽石溶膠；
- 在有機介質中將該種混成溶膠予以乳化和膠凝。

其中二氧化鈦矽石係為具有 x 值介於 0.01 到 0.035 之間的 $x\text{TiO}_2(1-x)\text{SiO}_2$ 型式，並且貝他沸石之特性為其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的莫耳數比介於 20 到 30 之間。

403722

六、申請專利範圍

第 86101822 號「球狀之矽石/沸石組成物材料及其製造方法」
專利案 (89 年 3 月修正)

六、申請專利範圍：

1. 一種微小球粒，其具有平均粒徑介於 20 和 150 微米之間以及比表面積介於 300 和 800 平方公尺／克之間，其係由下列成分 (a)～(c) 所構成：

- (a) 43 至 50 重量％之矽石；
- (b) 9 至 35 重量％之貝他沸石；
- (c) 21 至 46 重量％之二氧化鈦矽石

成分 (a)、(b)、(c) 之總重量百分比等於 100，其中成分 (b) +(c) 之總和介於 50 和 70 重量％之間。

2. 一種製備如申請專利範圍第 1 項之微小球粒的方法，其包括以下步驟：

- 以酸性水解矽烷氧化合物的方式來製備矽石溶膠；
- 將該溶膠與粒徑小於 1 微米之二氧化鈦矽石或貝他沸石或二氧化鈦矽石／貝他沸石混合物之水性或水醇的懸浮液混合而獲得一種混成的矽石／二氧化鈦矽石、矽石／貝他沸石或矽石／貝他沸石／二氧化鈦矽石溶膠；
- 在有機介質中將該種混成溶膠予以乳化和膠凝。

其中二氧化鈦矽石係為具有 x 值介於 0.01 到 0.035 之間的 $x\text{TiO}_2(1-x)\text{SiO}_2$ 型式，並且貝他沸石之特性為其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的莫耳數比介於 20 到 30 之間。

403722

六、申請專利範圍

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中在於所使用的二氧化鈦矽石和貝他沸石粉末之晶體前驅物含有一種模型劑，並且係由粒徑小於 1 微米的各個粒子所組成。
4. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中在於二氧化鈦矽石和貝他沸石之水性或水醇的懸浮液的 pH 值小於或等於 7。
5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中在於懸浮液的 pH 值以介於 3.5 和 4.5 之間為佳（包括 3.5 和 4.5）。
6. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其特徵在於水性或水醇的懸浮液中的固體濃度以高於 10 重量%為佳，並且沸石化合物 / SiO_2 的重量比小於 2.5（包括 2.5）。
7. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中在於複合材料中之貝他沸石 / 二氧化鈦矽石的重量比介於 0.3 和 1.6 之間，Ti/Al 的莫耳數比介於 0.3 和 1 之間，並且 SiO_2 的含量介於 40 和 50 重量%之間。
8. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中在於溶膠的乳化作用係在有機介質中進行，乳化液本身被一種鹼性的有機溶液固結，並且所獲得凝膠的微小球粒自乳化介質中分離出來，以乙醇加以沖洗，乾燥，並且最後高於 450°C 的溫度下及氧化的環境中進行鍛燒。
9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中在於有機介質以癸醇為佳，鹼性溶液為環己胺的癸醇溶液，並且鍛燒的溫度以介於 500 和 550°C 之間為佳。

六、申請專利範圍

10. 如申請專利範圍第 1 項之微小球粒，其中如申請專利範圍第 1 項所定義之矽石／貝他沸石／二氧化鈦矽石的三元混合物係做為芳香化合物與過氧化氫的氧化反應之觸媒的用途。
11. 如申請專利範圍第 1 項之微小球粒，其中如申請專利範圍第 1 項所定義之矽石／貝他沸石／二氧化鈦矽石的三元混合物係做為苯與過氧化氫反應成苯酚之羥基化反應觸媒的用途。