

公告本

附件 1：第 86112420 號專利申請案中文說明書修正頁

民國 88 年 8 月呈

申請日期	86 年 8 月 28 日
案 號	86112420
類 別	C01B 39/02

380121

A4
C4

修正	88. 8. 23
補充	本 年 月 日

Int. Cl.⁶

380121

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	結合以沸石之沸石催化劑及使用該催化劑於烴轉化中之方法
	英 文	Zeolite bound zeolite catalyst and process for hydrocarbon conversion using said catalyst
二、發明 創作人	姓 名	(1) 加尼·皮翠·莫度 Verduijn, Johannes Petrus (2) 葛瑞·摩爾 Mohr, Gary David
	國 籍	(1) 荷蘭 (2) 美國
	住、居所	(1) 比利時利夫道·威利吉爾特二十八號 Vlieguit 28, B-3061 Leefdaal, Belgium (2) 美國德州李格市卡拉威大道 2018 號 2018 Caravel Drive, League City, TX 77573, USA
	代 表 人 姓 名	(1) 班·卡登海德 Cadenhead, Ben Chandler
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 艾克頓化學專利公司 Exxon Chemical Patents Inc.
	國 籍	(1) 美國
	住、居所 (事務所)	(1) 美國德州 77520 海灣鎮海灣大道 5200 號 5200 Bayway Dr. Baytown TX 77520, USA
	代 表 人 姓 名	(1) 班·卡登海德 Cadenhead, Ben Chandler

裝

訂

線

公告本

附件 1：第 86112420 號專利申請案中文說明書修正頁

民國 88 年 8 月呈

申請日期	86 年 8 月 28 日
案 號	86112420
類 別	C01B 39/02

380121

A4
C4

修正	88. 8. 23
補充	本 年 月 日

Int. Cl.⁶

380121

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	結合以沸石之沸石催化劑及使用該催化劑於烴轉化中之方法
	英 文	Zeolite bound zeolite catalyst and process for hydrocarbon conversion using said catalyst
二、發明 創作人	姓 名	(1) 加尼·皮翠·莫度 Verduijn, Johannes Petrus (2) 葛瑞·摩爾 Mohr, Gary David
	國 籍	(1) 荷蘭 (2) 美國
	住、居所	(1) 比利時利夫道·威利吉爾特二十八號 Vlieguit 28, B-3061 Leefdaal, Belgium (2) 美國德州李格市卡拉威大道 2018 號 2018 Caravel Drive, League City, TX 77573, USA
	代 表 人 姓 名	(1) 班·卡登海德 Cadenhead, Ben Chandler
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 艾克頓化學專利公司 Exxon Chemical Patents Inc.
	國 籍	(1) 美國
	住、居所 (事務所)	(1) 美國德州 77520 海灣鎮海灣大道 5200 號 5200 Bayway Dr. Baytown TX 77520, USA
	代 表 人 姓 名	(1) 班·卡登海德 Cadenhead, Ben Chandler

裝

訂

線

A6
B6

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ☐有 ☐無主張優先權
美國 1996年5月29日 60/018,547 ☒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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明領域：

本發明有關於一種結合以沸石而可以被特製以將其效能最適化之沸石催化劑及此結合以沸石之沸石催化劑在烴轉化方法中之用途。

發明背景：

天然及合成的結晶性微孔分子篩已被證明對不同型式之烴轉化方法有催化性。此外，結晶性微孔分子篩已用來作為吸附劑及不同型式之烴轉化之方法及其它應用中的催化劑載體。這些分子篩是有序的，多孔的結晶性材料，具有如X光繞射所測定之限定的結晶性結構，在其中有很多較小的孔穴，這些孔穴可以藉很多其至更小的渠或孔來互相連絡。這些渠或孔之尺寸是使得某種尺寸之分子可以被吸附且拒絕那些大尺寸者。由結晶網路所形成之間隙空間或渠使得分子篩，如結晶性矽酸鹽類，鋁矽酸鹽類，結晶性矽鋁磷酸鹽類，及結晶性鋁磷酸鹽類可以在分離方法中作為分子篩及在多種不同烴轉化方法中作為催化劑及催化劑載體。

在結晶性分子篩之孔內，烴轉化反應如烷屬烴異構化，烯屬烴骨幹或雙鍵之異構化，芳族之岐化，烷基化及烷基轉移被分子篩之渠大小的制定之限制所控制。當一部分之饋料太大以致無法進入孔中以反應時，發生反應物選擇性；同時，當某些產物不能離開渠或隨後不反應時，發生產物選擇性。產物分佈亦可以藉過渡態之選擇性而改變，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(2)

其中某種反應無法發生，因為反應過渡態太大以致無法在孔中形成。選擇性亦可能肇因於擴散時之構型限制，其中分子之尺寸接近孔系統者。在分子篩表面上之非選擇性反應，如在分子篩之表面酸位址上之反應通常是不想要的，因為此種反應並不受到加諸於那些在分子篩渠內所發生之反應上的形狀選擇性限制。

沸石包括格子矽石及任意之氧化鋁，而結合有可交換之陽離子，如鹼或鹼土金屬離子。雖然“沸石”一詞包括含有矽石及任意之氧化鋁的材料，據認為：矽石和氧化鋁部分可以全部或部分地被其它氧化物所取代。例如，氧化鍺，氧化錫，氧化磷，及其混合物可以代替矽石部分。氧化硼，氧化鐵，氧化鎳，氧化鈮及其混合物可以代替氧化鋁部分。因此，本文中所用之“沸石”，“沸石類”及“沸石材料”不僅意謂含有矽及任意之鋁原子於結晶格子結構中的材料，亦意謂含有供矽及鋁之合適置換原子的材料，如鎳矽酸鹽類，矽鋁磷酸鹽類（S A P O）及鋁磷酸鹽類（A L P O）。在本文中所用之“鋁矽酸鹽沸石”意謂實質上由其結晶格子結構中之矽和鋁原子組成之沸石材料。

合成的沸石一般藉過飽和合成混合物之沸石的結晶作用而製備。所得的結晶產物而後被乾燥且煅燒以產生沸石粉末。雖然沸石粉末具有良好之吸附性，其實際應用嚴重地受限，因為難以操作具有沸石粉末之固定床。因此，在使用此粉末於商業方法前，沸石晶體通常被粘結。

（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)

機械強度通常藉形成一沸石附聚物，如丸，球或擠出物而授與所提供之沸石。可以藉著在非沸石性粘合劑之存在下擠出沸石且乾燥及煅燒所得之擠出物而形成擠出物。所用之粘合劑材料耐溫及其它條件，如機械磨碎，這些條件是發生在不同之烴轉化方法中。通常須要使沸石耐機械磨碎，亦即小粒子，如小於20微米尺寸之粒子的形成。合適的粘合劑實例包括不定形材料如氧化鋁，矽石，氧化鈦及不同形式之粘土。

雖然當此結合之沸石用在一催化性轉化方法時，此種結合之沸石附聚物遠比沸石粉末具有更好之機械強度催化劑之效能，如活性，選擇性，活性保持性或其結合可能因粘合劑而降低。例如，因為粘合劑典型地以至多約沸石之60wt%的量存在，粘合劑稀釋了沸石附聚物之吸附性。此外，因為結合之沸石是藉擠出或形成沸石與粘合劑，且隨後乾燥擠出物而製備，不定形之粘合劑可能滲透至沸石之水中或阻塞沸石之通路，或當應用於烴轉化方法及其它應用時，減緩來往於沸石孔中之質傳速率而減低沸石之有效性。再者，當結合之沸石用於催化性轉化方法時，粘合劑可能不利地影響發生在沸石間之化學反應且亦可能其本身催化不想要之反應而導致不想要之產物的形成。因此，想要便烴轉化中所用之沸石催化劑不包括有害量之此種粘合劑。

在某些烴轉化方法中，有時想要使方法中所用之催化劑被特製以致其效能達最大。例如，有時想要使烴轉化方

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(4)

法中所用之催化劑成爲一種多功能催化劑，如具有實施二種以上功能之能力的雙官能催化劑。雙官能催化劑包括二種分離之引起不同反應的催化劑。反應產物可以被分離或此催化劑可以一同使用以致一催化劑之反應產物可以傳遞至第二催化劑之催化位址上且在其上反應。並且，因使用一沸石催化劑的好處之一是催化劑之形狀選擇性且在沸石表面上之非選擇性反應通常是不想要的，故有時想要使烴轉化方法中所用之催化劑具有防止或至少減低可能發生在沸石催化劑表面上之不想要的反應的能力，此能力係藉著基於大小及形狀而選擇性地篩選送料流中之分子以防止送料流中所存在之不想要的分子進入沸石催化劑之催化相且與催化劑反應而成。此外，若催化劑會基於大小及形狀而選擇性地篩選想要的分子以防止此分子排出催化劑之催化相，則沸石催化劑之效能有時可能是最大的。

本發明提供一種供用於烴轉化方法中之結合以沸石的沸石催化劑，此不含有實質量之非沸石性粘合劑且包括核心及可被特製以將其效能最適化之粘合劑沸石。

發明概要

本發明關於一種結合以沸石之沸石催化劑，其包括第一沸石之第一晶體及一包括第二沸石之第二晶體的粘合劑，且關於此種結合以沸石之沸石催化劑在烴轉化方法中之用途。第二沸石之結構型異於第一沸石之結構型。第一及第二沸石之結構型及其組成，如催化活性宜被特製以提供

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(5)

一種具有加強效能之結合以沸石之沸石催化劑。例如，結合以沸石之沸石催化劑可以被特製以成為多功能的且／或可以被特製以防止不想要之分子進出此結合以沸石之沸石催化劑的催化相。

本發明之結合以沸石之沸石催化劑可應用於烴轉化方法中且特別應用於酸催化之反應，如催化性裂化，烷基化，去烷基化，岐化及烷基轉移反應中。此外，本發明之結合以沸石的沸石催化劑在其它不想要裂化之烴轉化方法，如包括經催化之反應，如脫氫，氫裂化，異構化，去蠟，寡聚化及再形成中具有特別的應用。

發明之詳述

本發明關於一種結合以沸石之沸石催化劑及一種藉著在轉化條件下使有機化合物與此結合以沸石之沸石催化劑接觸而轉化有機化合物之方法。結合以沸石之沸石催化劑包括第一沸石之第一晶體及一包括第二沸石之第二晶體的粘合劑。第二沸石之結構型異於第一沸石之結構型。作為粘合劑之第二沸石的第二晶體的使用會得到一種催化劑，此催化劑提供一種發生在第一沸石晶體表面上或附近之不想要的反應的控制方法且／或影響來往於第一沸石之孔中的烴分子的質傳。或者，第二沸石粘合晶體若想要可以具有催化活性，可以作為催化劑載體且／或可以選擇性地防止不想要之分子進出第一沸石之孔。

不像典型之用於烴轉化方法中而通常與矽石或氧化鋁

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(6)

或其它通用之強化沸石之機械強度的不定形粘合劑結合的沸石催化劑，本發明之沸石催化劑通常不含有顯著量之非沸石性粘合劑。較佳地，結合以沸石之沸石催化劑基於第一及第二沸石之重量，含有少於10 wt %之非沸石性粘合劑，更佳地含有少於5 wt %，且最佳地此催化劑實質上不含有非沸石性催化劑。較佳地，第二沸石晶體藉著粘結至第一沸石晶體之表面而粘合第一沸石晶體，藉此形成一維持第一晶體粒子在一起之基質或橋結構。更佳地，第二沸石晶體藉交互成長而粘合第一沸石以致形成一在較大第一沸石晶體上之塗覆物或部分塗覆物且最佳地，第二沸石晶體藉交互成長而粘合第一沸石晶體以形成一比第一沸石晶體更耐摩耗之過度成長。

雖然本發明並未意圖受限於任何操作理論，據信本發明之結合以沸石之沸石催化劑的優點藉第二沸石晶體控制在第一沸石之外表面上之酸位址對反應物之接近性而得到。因為存在於沸石催化劑之外表面上的酸位址並非形狀選擇性的，這些酸位址可能不利地影響反應物進入沸石之孔中及產物排出沸石之孔中。與此信念一致地，因為第二沸石之酸性及結構型可以小心地選擇，第二沸石並不會顯著不利地影響反應物進入第一沸石之孔中（第一沸石之孔可能與普通之經結合的沸石觸媒一同發生）且可能有利地影響反應物排出第一沸石之孔。再者，因為第二沸石並非是不定形的，反之，欲是一分子篩，故在烴轉化方法期間，烴可以具有對第一沸石之孔之經增加的接近。不管所提議

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (7)

之理論為何，當用於催化方法時，結合以沸石之沸石催化劑具有揭示於本文中之一種以上的改良性。

應用於沸石之“酸度”，“較低酸度”，及“較高酸度”各詞對精於此技藝者是已知的。沸石之酸性是習知的。然而，關於本發明，酸強度和酸位址密度間須有區別。沸石之酸位址可以是布忍斯特酸或路易士酸。酸位址之密度及酸位址之數目在決定沸石之酸度上是重要的。直接影響酸強度之因素是 (i) 沸石網絡之化學組成，亦即四面體原子之相對濃度和型式，(i i) 多餘之網絡陽離子之濃度及所得之多餘網絡種類，(i i i) 沸石之局部結構，如在晶體內或沸石表面上或附近之孔大小及位置，及 (i v) 預先處理條件及經共吸附之分子的存在。酸度之量與所提供之同晶型的代替程度有關，然而，此種酸度受限於純 SiO_2 組成之酸位址之喪失。如本文中所用的，“酸度”，“較低酸度”及“較高酸度”各詞係指酸位址之濃度，而不管可藉氨吸收所測量之此種酸位址之強度。

適用於本發明之結合以沸石之沸石催化劑中之第一及第二沸石包括大孔大小之沸石，中孔大小之沸石及小孔大小之沸石。這些沸石描述於“Atlas of Zeolite Structure Types”, eds. W.H. Meier and D.H. Olson, Butterworth-Heinemann, Third Edition, 1992，其併入本文作參考。大孔沸石通常具有大於 7 Å 之孔大小且包括例如 L T L，V F I，M A Z，M E I，F A U，E M T，O F F，B E A 及 M O R 結構型沸石 (I U P A C Commission

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

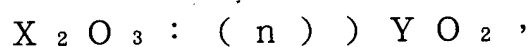
訂

線

五、發明說明(8)

of Zeolite, Nomenclature)。大孔沸石之實例包括例如馬自特 (mazzite) 絲光沸石，矽酸鉀鋁石，沸石 L，V P I - 5，沸石 Y，沸石 X，歐麥加 (omega)，貝它 (Beta)，Z S M - 3，Z S M - 4，Z S M - 18 及 Z S M - 20。中孔尺寸沸石通常具有約 5 Å 至約 7 Å 之孔大小且包括例如 M F I，M F S，M E L，M T W，E U O，M T T，H E U，F E R，及 T O N 結構型沸石 (I U P A C Commission of Zeolite Nomenclature)。中孔大小之沸石的實例包括 Z S M - 5，Z S M - 12，Z S M - 22，Z S M - 23，Z S M - 34，Z S M - 35，Z S M - 38，Z S M - 48，Z S M - 50，亞矽酸鹽 (silicatite) 及亞矽酸鹽 - 20 小孔大小之沸石通常具有約 3 Å 至約 5.0 Å 之孔大小且包括例如 C H A，E R I，K F I，L E V 及 L T A 結構型沸石 (I U P A C Commission of Zeolite Nomenclature)。小孔沸石之實例包括 Z K - 4，Z K - 14，Z K - 21，Z K - 22，Z K - 5，Z K - 20，沸石 A，毛沸石，菱沸石，沸石 T，正耐時 (gemlinite) 及克林諾特羅賴特 clinoptilolite)。

在結合以沸石之沸石催化劑中所用之較佳的第一及第二沸石包括具有以下分子關係式之組成物：



其中 X 是三價元素如鈦，硼，鋁，鐵和 / 或鎵，Y 是

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(9)

四價元素如矽，錫，及／或鍺，且 n 具有至少 2 之值，該值依特別形式之沸石及沸石中所存在之三價元素而定。

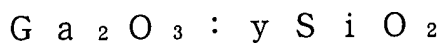
當沸石之任一者具有中孔大小時，沸石宜包括具有以下分子關係式之組成物：



其中 X 是三價元素，如鋁及／或鎵， Y 是四價元素如矽，錫，及／或鍺；且 n 是具有大於 10 之值，該值依特別形式之沸石及沸石中所存在之三價元素而定。當第一或第二沸石具有 MFI 結構時， n 宜大於 20。

如精於此技藝者已知的，使用很多技術如藉去鋁化及汽蒸可以降低沸石之酸度。此外，沸石之酸度依沸石形式與具有最高酸度之氫形式及沸石之其它形式如具有比酸形式更低酸度之鈉形式。因此，在本文中所揭示之矽石對氧化鋁及矽石對氧化鎵之莫耳比應不僅包括具有所揭示之莫耳比的沸石，亦應包括不具有所揭示之莫耳比，卻具有等催化活性之沸石。

當第一沸石是鎵矽酸鹽中孔大小之沸石時，此沸石宜包括具有以下分子關係式之組成物：



其中 y 是約 24 至約 500。沸石網路可以僅含有鉍及矽原子或可以亦含有鎵，鋁及矽之結合物。當第一沸石

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (10)

是 M F I 結構型鋁矽酸鹽沸石時，第二沸石宜是一中孔大小之沸石，其具有大於 1 0 0 之矽石對氧化鋁之莫耳比。第二沸石可以亦具有較高之矽石對氧化鋁之莫耳比，如大於 2 0 0，5 0 0，1 0 0 0 等。

當結合以沸石之沸石催化劑中所用之第一沸石是鋁矽酸鹽沸石時，矽對鋁之莫耳比常依第一沸石之結構型及利用催化劑系統之特別的烴方法而定且因此不阻於任何特別的比例。通常，然而，且依沸石之結構型而定，第一沸石會具有至少 2 : 1 之矽石對氧化鋁之莫耳比且在某些例子中是 4 : 1 至約 7 : 1。對很多沸石而言，特別是中孔大小之沸石而言，矽石對氧化鋁之莫耳比會在約 1 0 : 1 至約 1, 0 0 0 : 1 之範圍內。當催化劑用於酸催化之反應，如裂化，藉甲苯之岐化而成之對二甲苯及苯的製造，苯或類似者之烷基化中時，沸石是酸性的且當其是中孔大小之沸石時，宜具有較高之矽石對氧化鋁之莫耳比，如 2 0 : 1 至約 2 0 0 : 1。若催化劑系統利用於一種可能不想要酸催化之反應的方法，如石腦油之重整中，第二沸石宜具有經減低之酸活性。

第一沸石之結構型會依利用此沸石催化劑系統之特別烴方法而定。例如，若催化劑系統用來供石腦油重整成芳族物，則沸石型宜是 L T L (實例是沸石 L) 且具有 4 : 1 至約 7 : 1 之矽石對氧化鋁的比。若催化劑系統用來供二甲苯之異構化或藉甲苯之岐化所成之對二甲苯及苯之製造，第一沸石宜是中孔大小沸石如 M F I 結構型 (實例是

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (11)

Z S M - 5) 。若沸石催化劑系統用來供裂化烷屬烴，則合宜之孔大小及結構型將依欲裂化之分子及所要產物的大小而定。供烴轉化方法之結構型的選擇對精於此技藝者是已知的。

本文中所用之“平均粒子大小”一詞意謂以體積為基礎之晶體直徑分佈的數學平均。

第一沸石晶體之平均粒子大小宜是約 0 . 1 至 1 5 微米。在某些應用中，平均粒子大小宜是至少約 1 至約 6 微米。在其它應用如烴之裂化中，合宜之平均粒子大小是約 0 . 1 至約 3 微米。

第二沸石會具有異於第一沸石者之結構型。第二沸石之結構型依結合以沸石之沸石催化劑的所要用途來決定。例如，若結合以沸石之沸石催化劑被用來作為異構化／乙基苯去烷基化催化劑，則宜選擇第一沸石以使乙基苯之去烷基化在第一沸石之催化相上發生且使二甲苯之異構化主要發生在第二沸石之催化相上。若催化劑要用在裂化方法中，則第二沸石宜具有酸活性且選擇其結構型以使其孔大小可讓較大分子進入渠中，其中較大分子裂化成小產物。在較大分子被第二沸石所裂化後，經裂化之分子而後可以進入第一沸石之較小孔中，在此它們可依所要之產物受到進一步之裂化，異構化或寡聚化。或者，第二沸石之孔大小可以比第一沸石的孔大小為小。在此實體中，大的分子進入第一沸石之孔中而在其中受到裂化，而後經裂化之分子進入第二沸石之孔中而在其中受到進一步之轉化。催化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (12)

劑亦可以被特製以使第二沸石晶體篩揀進入第一沸石孔中之饋料成份或篩揀自第一沸石渠排出之產物成份。例如，若本發明之結合以沸石之沸石催化劑包括一合適孔大小之第二沸石，則其可以基於分子之大小及形狀來篩揀且分類分子且因此視情況需要防止不想要之分子進出第一沸石之催化相。

當第二沸石是鋁矽酸鹽沸石時，第二沸石之矽石對氧化鋁之莫耳比常依第二沸石之結構型及利用此催化劑之特別的烴方法而定且因此不限於任何特別的比例。通常，然而且依沸石之結構型而定，矽石對氧化鋁之比會是至少 2 : 1 在鋁矽酸鹽沸石是中孔大小之沸石且想要低的酸度之應用中，第二沸石宜具有比第一沸石之矽在對氧化鋁之莫耳比更大的矽石對氧化鋁的莫耳比，且更宜大於 200 : 1。第二沸石亦可以具有較高之矽石對氧化鋁的莫耳比，如 300 : 1，500 : 1，1,000 : 1 等。在某些應用中，第二沸石可以是要矽酸鹽，亦即第二沸石是實質上不含有氧化鋁之 MFI 結構型，或亞矽酸鹽 2，亦即第二沸石是實質上不含有氧化鋁之 MEL 結構型。第二沸石之孔大小宜是一種不會不利地限制烴送料流之所要分子接近第一沸石之催化相的孔大小。例如，當欲被第一沸石轉化之送料流的材料具有 5 Å 至 6.8 Å 的大小時，第二沸石宜是大孔沸石或中孔大小的沸石。

基於第一沸石之重量第二沸石常以約 10 至約 60 wt % 之量存在於結合以沸石之沸石催化劑中但所存在之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (13)

第二沸石的量將依利用此催化劑之滲方法而定。更宜地，所存在之第二沸石的量是約 20 至約 50 wt %。

第二沸石晶體宜具有比第一沸石晶體更小的大小。第二沸石晶體宜具有少於 1 微米，宜約 0.1 至少於 0.5 微米之平均粒子大小。除了結合第一沸石粒子且使催化劑效能極大化之外，第二沸石晶體亦宜交互成長且以形成一塗覆或部分塗覆第一沸石之過度成長。較佳地，塗覆物是耐摩耗的。結合以沸石之沸石催化劑宜藉三步驟之程序來製備。第 1 步驟包含第一沸石核晶體之合成。供製備第一沸石之方法對精於此技藝者是已知的。例如，關於 MFI 結構型，如 ZSM-5 之製備，一有利的方法包括：製備一含有四丙基銨氫氧化物或溴化物，鹼金屬氧化物，鋁之氧化物，矽之氧化物及水之溶液，加熱此反應混合物至 80℃ 至 200℃ 的溫度歷約 4 小時至 8 天之期間。所得之凝膠形成固體晶體粒子，其自反應介質中分離，以水洗且乾燥。所得產物可以在 400 - 550℃ 溫度下之空氣中煅燒 10 - 40 小時之期間以除去四丙基銨 (TPA) 陽離子。

其次，結合以矽石之沸石宜藉以下方式製備：混合一包括此沸石晶體，矽石凝膠或溶膠，水及任意地擠出用助劑之混合物宜至發展成可擠出之膏狀的均勻混合物。在製備結合以矽石之沸石附聚物中所用之矽石粘合劑宜是一矽石溶膠且可以含有不同量之三價金屬氧化物如氧化鋁。在此階段中，在經乾燥之擠出物中沸石的量宜在約 40 至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (14)

90 wt %。更宜在約50至80 wt %範圍內，主要以矽石來補足，如約20至50 wt %之矽石。

所得之膏而後被模製，如擠出，且切成小束如2 mm直徑之擠出物，其在100-150℃下乾燥4-12小時，而後在約400℃至550℃之溫度下的空氣中煅燒約1至10小時的期間。

任意地，結合以矽石之附聚物可以製成極小粒子，其應用於流化床方法，如催化性裂化中。此宜包含混合沸石與一含有矽石之基質溶液以致形成一沸石和矽在粘合劑之水溶液，其可以噴霧乾燥以得到小的可流體化之結合以矽石之附聚物粒子。供製備此種附聚物粒子之程序對精於此技藝者是已知的。此一程序之一實例由Scherzer所描述(Octane-Enhancing Zeolite FCC Catalysts, Julius Scherzer, Marcel Dekker, Inc. New York, 1990)。與上述結合以矽石之擠出物類似地，此可流體化之結合以矽石之附聚物粒子而後進行下述之最終步驟以轉化矽石粘合劑成第二沸石。

在此三步驟催化劑製備方法中的第三步驟是將存在於結合以矽石之沸石中之矽石轉化成具有異於第一沸石之結構型的第二沸石。第二沸石之晶體將第一沸石晶體粘合在一起。第一沸石晶體因此維持在一起而不需使用顯著量之非沸石性粘合劑。

為要製備此結合以沸石之沸石，結合以矽石之附聚物宜首先在高溫下在一合適水溶液中時效。其次，選擇溶液

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (15)

之含量及附聚物被時效時之溫度以轉化不定形之矽石粘合劑成所要之第二沸石。產製晶體狀之新近形成之第二沸石。此晶體可以成長在及／或粘附在第一沸石晶體上，且亦可以以新交互成長晶體方式產製，該交互成長之晶體通常甚小於起初晶體，如具次微米大小。這些新近形成之晶體可以成長在一起且交互連絡。

在矽石之二級合成轉化成沸石過程中所形成之沸石的本質可以視二級合成溶液之組成功能及合成時效溶液來變化。二級合成溶液宜是一含有足以轉化矽石成所要之沸石的銜離子源之離子水溶液。然而，重要的是，時效溶液是一種組成物，其不會引起此存在於結合沸石之擠出物中之矽石自擠出物中溶出。

如此技藝中已知的，第一及第二沸石可以進一步被離子交換以用不同陽離子如周期表之 I B 或 V I I 族金屬如鎳，銅，鋅，鈣或稀土金屬來至少部分代替沸石中所存在之原初金屬，或藉以下方式提供更具酸性型之沸石：鹼金屬與中間銨之交換，接著煅燒銨型以提供酸性氫型。酸性型可易於藉使用合適酸性試劑如硝酸銨之離子交換而製備。沸石催化劑而後可以在 400 - 500 °C 溫度下煅燒 10 - 45 小時以除去氮且形成酸性氫型。離子交換宜在結合以沸石之沸石催化劑形成後進行。特別有利的陽離子是那些會使材料有催化活性者特別是供某些烴轉化反應有催化活性者。這些包括氫，稀土金屬及元素周期表之

I I A , I I I A , I V A , I B , I I B , I I I B ,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (16)

I V B 及 V I I I 族金屬。對某些烴轉化方法而言，結合以沸石之沸石催化劑含有一催化活性金屬如至少一 V I I I 族金屬，如鉑，鈀，銻，鐵，銱及鈳，

本發明之沸石催化劑系統可以用在加工烴原料中，烴原料含有碳化合物且可以來自很多不同的來源，如原油餾份，再循環之石油餾份，焦油砂之油，且一般地可以是任何含有易於受沸石催化反應影響之含碳流體。依欲進行之烴送料的加工形式，送料可以含有金屬或可以不含有金屬。並且，送料亦可以具有高或低之氮或硫雜質。

烴送料之轉化可以用任何方便的模式，如依所要之加工形式在流體化床，在移動床或在固定床反應槽中發生。

因為本發明之結合以沸石之沸石催化劑具有經控制的酸度，不含有一般之粘合劑（其會不利地影響反應物對催化劑活性位址之接近及／或接觸且亦可以引起不想要之副反應的發生）且若想要可以被特製以便其效能最大化，故本發明之結合以沸石之沸石催化劑本身或與一或多種催化活性物質結合者可以用來作為多種有機，如烴化合物之轉化方法用的催化劑或載體。此種轉化方法的實例包括以下之作為非限制性實例者。

（A）石腦油送料之催化性裂化以產生輕烯烴。典型的反應條件包括約 500℃ 至約 750℃，次大氣壓或大氣壓之壓力，通常至多達約 10 大氣壓（表壓）及約 10 毫秒至約 10 秒之停留時間（催化劑之體積，送料速率）。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (17)

(B) 高分子量烴之催化性裂化成低重量烴。供催化性裂化之典型的反應條件包括約 400°C 至約 700°C 之溫度，約 0.1 大氣壓 (巴) 至約 30 大氣壓之壓力，約 0.1 至約 100 hr^{-1} 之重量小時空間速度。

(C) 在聚烷基芳族存在下之芳基烴的烷基轉移作用。典型的反應條件包括約 200°C 至約 500°C 之溫度，約大氣壓至約 200 大氣壓之壓力，約 1 至約 100 hr^{-1} 之重量小，時空間速度及約 1 / 1 至約 16 / 1 之芳族烴 / 聚烷基芳族烴之莫耳比。

(D) 芳族 (如二甲苯) 原料成份之異構物。對此之典型反應條件包括約 230°C 至約 510°C 之溫度，約 0.5 大氣壓至約 50 大氣壓之壓力，約 0.1 至約 200 之重量小時空間速度及約 0 至約 100 之氫 / 烴莫耳比。

(E) 藉選擇性除去直鏈烷屬烴之烴的脫蠟化。反應條件大多依所用之送料及依所要之傾點而定。典型的反應條件包括約 200°C 至 450°C 之溫度，最高達 3,000 p s i g 之壓力及 0.1 至 20 之液體小時空間速度。

(F) 在烷基化劑如烯烴，甲醛，烷基鹵化物及具 1 至約 20 碳原子之醇的存在下芳族烴，如苯及烷基苯之烷基化。典型的反應條件包括約 100°C 至約 500°C 之溫度，約大氣壓至約 200 大氣壓之壓力，約 1 hr^{-1} 至約 100 hr^{-1} 之重量小時空間速度及約 1 / 1 至約

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (18)

20 / 1 之芳族烴 / 烷基化劑莫耳比。

(G) 使用長鏈烯屬烴如 C_{14} 烯烴對芳族烴，如苯之烷基化。典型反應條件包括約 50°C 至約 200°C 之溫度，約大氣壓至約 200 大氣壓之壓力，約 2 hr^{-1} 至約 2000 hr^{-1} 之重量小時空間速度及約 1 / 1 至約 20 / 1 之芳族烴 / 烯烴莫耳比。由此反應所得之產物是長鏈烷基芳族物，其當隨後被碘化時，會具有作為合成脫垢劑之特別應用。

(H) 使用輕烯屬烴對芳族烴的烷基化，以提供短鏈烷基芳族化合物，如苯與丙烯之烷基化以提供枯烯。典型的反應條件包括約 10°C 至約 200°C 之溫度，約 1 至約 30 大氣壓之壓力及 1 hr^{-1} 至約 50 hr^{-1} 之芳族烴重量小時空間速度 (WHSV)。

(I) 重石油原料，環性原料及其它氫裂化之饋料的氫裂化。此沸石催化劑會含有足量之至少一利用於氫裂化催化劑中之型式之氫化成分。

(J) 使用含有短鏈烯屬烴 (如乙烯及丙烯) 對含有實質量之苯及甲苯之重整產品的烷基化以產生單一及二烷基化物。有利的反應條件包括約 100°C 至約 250°C 之溫度，約 100 至約 800 psig 之壓力，約 0.4 hr^{-1} 至約 0.8 hr^{-1} 之 WHSV - 烯屬烴，約 1 hr^{-1} 至約 2 hr^{-1} 之 WHSV - 重整產物，及任意地約 1.5 至約 2.5 vol / vol 燃料氣送料之氣體循環。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (19)

(K) 使用長鏈烯屬烴如 C_{14} 烯屬烴對芳族烴如苯，甲苯，二甲苯及萘之烷基化以產生以烷基化之芳族潤滑油為主之原料。典型的反應條件包括約 100°C 至約 400°C 之溫度及約 50 至約 450 p s i g 之壓力。

(L) 使用烯屬烴或相當之醇對酚之烷基化以提供長鏈烷基酚。典型反應條件包括約 100°C 至約 250°C 之溫度，約 1 至約 300 p s i g 之壓力及約 2 hr^{-1} 至約 10 hr^{-1} 之總 W H S V。

(M) 烴烷屬烴成為烯屬烴及／或芳族物之轉化。典型的反應條件包括約 425°C 至約 760°C 之溫度及約 10 至約 200 p s i g 之壓力。

(N) 輕烯屬烴成為汽油，餾出物及潤滑油範圍之烴的轉化。典型的反應條件包括約 175°C 至約 375°C 之溫度及約 100 至約 2000 p s i g 之壓力。

(O) 供具有高於約 200°C 之起始沸點的烴流加強成高級餾出物及汽油沸點範圍之產物或作為送料以進一步之燃料或化學品之加工步驟的二階段氫裂化。第一階段是包括一或多種催化活性物質，如 V I I I 族金屬的沸石催化劑系統，且來自第一階段之流出物使用包括一或多種催化活性物質如 V I I I 族金屬之第二沸石如貝它沸石作為催化劑以在第二階段中反應。典型反應條件包括約 315°C 至約 455°C 之溫度，約 400 至約 2500 p s i g 之壓力，約 1000 至約 10,000 S C F / b b l 之氫循環及約 0.1 至 10 之液體小時空間速度 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (20)

L H S V) 。

(P) 在包括氫化成份及沸石如貝它沸石之結合以沸石之沸石催化劑存在下之氫裂化／脫蠟化之結合方法。典型反應條件包括約 350 °C 至約 400 °C 之溫度，約 1400 至約 1500 p s i g 之壓力，約 0.4 至約 0.6 之 L H S V s 及約 3000 至約 5000 S C F / b b l 之氫循環。

(Q) 醇與烯屬烴之反應以提供混合的醚類，如甲醇與異丁烯及／或異戊烯之反應以提供甲基特丁基醚 (M I B E) 及／或特戊基甲基醚 (T A M E) 。典型的轉化條件包括約 20 °C 至約 200 °C 之溫度，約 2 至約 200 a t m 之壓力，約 0.1 h r ⁻¹ 至約 200 h r ⁻¹ 之 W H S V (克烯屬烴／小時克沸石) 及約 0.1 / 1 至約 5 / 1 之醇對烯屬烴莫耳送料比。

(R) 芳族物之岐化如甲苯之岐化以製成苯及對二甲苯。典型的反應條件包括約 200 °C 至約 760 °C 之溫度，約大氣壓至約 60 大氣壓 (巴) 之壓力及約 0.1 h r ⁻¹ 至約 30 h r ⁻¹ 之 W H S V 。

(S) 石腦油 (如 C₆ - C₁₀) 及類似混合物成為高級芳族混合物的轉化。因此，正及微分枝鏈烴，宜具有高於 40 °C 且少於約 200 °C 沸點範圍者可以藉以下方式轉化成具有實質較高辛烷芳族物含量之產物：在約 400 至約 600 °C，宜在 480 至 550 °C 溫度範圍下，在大氣

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (21)

壓至 40 巴之壓力下及 0.1 至 15 液體小時空間速度下，使烴送料與沸石接觸。

(T) 烷基芳族化合物之吸附作用以供分離化合物之不同異構物。

(U) 充氧物如醇類，如甲醇，或醚類，如二甲醚或其混合物成為包括烯屬烴及芳族物之烴的轉化，反應條件包括約 275°C 至約 600°C 之溫度，約 0.5 大氣壓至約 50 大氣壓之壓力及約 0.1 至約 100 之液體小時空間速度。

(V) 具有約 2 至約碳原子之直鏈或分枝鏈之烯屬烴的寡聚物。寡聚物此方法之產物是中等或重烯屬烴，其供二燃料，亦即，汽油或汽油摻合原料，及化學品是有用的。寡聚方法通常藉以下方式實施：在約 250°C 至約 800°C 溫度範圍下，以約 0.2 至約 50 之 LHSV 及約 0.1 至約 50 大氣壓之烴分壓下，使烯屬烴原料在氣相中與結合以沸石之沸石接觸。當原料是在液相中與結合以沸石之沸石催化劑接觸時，可以使用低於約 250°C 之溫度以將原料寡聚。因此，當烯屬烴在液相中與催化劑接觸時，可以使用約 10°C 至約 250°C 之溫度。

(W) C_2 不飽烴（乙烯及／或乙炔）成為脂族 C_{6-12} 醛之轉化且轉化該醛成為對應之 C_{6-12} 醇，酸或酯類。

通常，在結合以沸石之沸石催化劑上的催化轉化條件包括約 100°C 至約 760°C 之溫度，約 0.1 大氣壓（

五、發明說明(22)

巴)至約200大氣壓(巴)之壓力，約0.08
 h r^{-1} 至約2,000 h r^{-1} 之重量小時空間速度。

雖然第二沸石晶體具有較低酸度以減低第一沸石晶體外之不想要的反應之狀況對很多烴轉化方法是有利的，但對某些方法如裂化反應而言第二沸石晶體具有較高之酸度是有利的。

對使用本發明之結合之沸石之沸石催化劑有特別應用之方法是那些其中二種以上反應在結合以沸石之沸石催化劑中發生者。此催化劑包括二種不同之沸石，每一者被分開地精製以促進或抑制不同的反應。使用此一催化劑之方法不僅對較大之表現催化劑活性，較大之沸石接近性及結合以沸石之沸石所可能帶有之經減低的非選擇性表面酸度有益，亦對經特製之催化劑有益。

結合以沸石之沸石催化劑之實例及例示之用途示於表I中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(23)

表 I

結合以沸石 之沸石催化 劑	第一沸石		第二沸石		用途
	結構型	沸石	結構型	沸石	
A	MFI	ZSM-5	MEL	亞矽酸鹽 2	甲苯之岐化
B	OFF	offretite	MAZ	歐麥加	裂化
C	MAZ	歐麥加	MOR	絲光沸石	裂化
D	MEL	ZSM-11	MFI	亞矽酸鹽	甲苯之岐化
E	MEI	ZSM-18	MFI	ZSM-5	裂化
F	MFI	ZSM-5	MTW	ZSM-12	裂化
G	MFI	ZSM-5	TON	ZSM-22	寡聚
H	MFS	ZSM-57	TON	ZSM-12	寡聚
I	VFI	VPI-5	MTW	ZSM-35	寡聚
J	BEA	貝它	FER	ZSM-23	裂化
K	FAU	沸石 Y	MTT	亞矽酸鹽	裂化
L	TON	ZSM-22	MFI	ZK-5	甲苯之岐化
M	MFI	ZSM-5	KFI	沸石 Y	裂化
N	LTL	沸石 L	FAU	亞矽酸鹽 2	重整
O	MFI	亞矽酸鹽	MEL	亞矽酸鹽	異構化
P	MOR	絲光沸石	MFI	亞矽酸鹽	甲苯之岐化
Q	BEA	貝它	MFI	亞矽酸鹽	甲苯之岐化
R	BEA	貝它	MEL	亞矽酸鹽 2	甲苯之岐化
S	MFI	Ga-MFI	MEL	亞矽酸鹽 2	C ₂ -C ₅ 芳族化
T	MEL	Ga-MEL	MFI	亞矽酸鹽	C ₂ -C ₅ 芳族化
U	MOR	絲光沸石	MEL	亞矽酸鹽 2	甲苯之岐化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

有利的結合以沸石之沸石催化劑系統之實例包括以下：

1. 一種結合以沸石之沸石催化劑系統，其包括一具有裂化活性之酸性第二沸石及一酸性第一沸石，第一沸石具有比第二沸石之酸性活性少之酸性活性及比第二沸石小之孔大小。此結合以沸石之沸石催化劑系統在裂化較大分子及異構化較小之經裂化的分子中具有特別的應用。合適之第二沸石的實例包括貝它，絲光沸石及類似者。合適之第一沸石的實例是 Z S M - 5，Z K - 5，Z S M - 11 及類似者。

2. 一種結合以沸石之沸石催化劑，其包括一具有裂化活性之大或中孔沸石的酸性第一沸石及一種具有比第二沸石更小之孔大小及具有裂化活性之一酸性第二沸石。合適之第一沸石的一實例是 Z S M - 5 且合適之第二沸石的一實例是 Z K - 5。此結合以沸石之沸石催化劑系統在裂化較大分子及進一步裂化較小之經裂化分子以產生乙烯中具有特別應用。

3. 一種沸石催化劑系統，其包括一具有經減低之酸活性及任意地含有氫化／脫氫化金屬的沸石（第一或第二沸石）及另一具有中等強度之酸活性及任意地含有氫化／脫氫化金屬的沸石。沸石之孔大小將係利用此催化劑系統之方法的型式而定。例如，此催化劑系統可以被利用於一結合之二甲苯異構化／乙基苯去烷基化方法中，其中乙基苯被去烷基化成苯及乙烷且二甲苯之異構物被異構化至平

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (25)

衡量。在此一系統中，第一沸石宜具有一大或中孔大小之沸石且第二沸石亦將宜具有較大或中孔大小之沸石。

4. 一種結合以沸石之沸石催化劑，其包括第一酸性沸石及具有甚少或不具有酸活性之第二沸石。沸石之孔大小將依利用此催化劑之方法的形式而定。例如，若此催化劑用在藉甲苯之岐化以製備苯及對二甲苯中，則第一沸石宜具有中等孔大小且可以選擇第二沸石以加強第一沸石之效能，如視狀況而言，篩揀離開第一沸石相或排出第一沸石相之不想要的分子或控制反應物對其第一沸石外表面上之酸位址的接近性。表 I 中的催化劑 A 和 D 是此種催化劑之實例。

本發明之結合以沸石之沸石催化劑在甲苯之汽相岐化中具有特別的用途。此種汽相岐化包括在岐化條件下使甲苯與此結合以沸石之沸石催化劑接觸以產生一產物混合物，此產物混合物包括未反應（未轉化）之甲苯，苯及二甲苯的混合物。在更佳實體中，催化劑在用於岐化方法前首先被選擇化以加強甲苯成為二甲苯之轉化且使向著對二甲苯之催化劑的選擇率極大化。供選擇化此催化劑之方法對精於此技藝者是已知的。例如，可以藉著在反應床中曝露此催化劑於一熱可分解之有機化合物如甲苯中而達成選擇化，其反應條件是在超過該化合物之分解溫度的溫度下，如約 480℃ 至約 650℃，更宜 540℃ 至約

650℃ 下，在約 0.1 至 20 磅送料／磅催化劑／小時範圍中之 W H S V 下及在約 1 至約 100 大氣壓範圍中之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

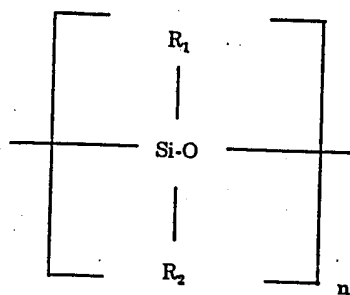
線

五、發明說明 (26)

壓力下及在 0 至約 2 莫耳氫較宜在約 0.1 至約 2 莫耳氫／莫耳有機化合物之存在下，且任意地在 0 - 10 莫耳氮氣或其它惰性氣體／莫耳有機化合物之存在下。此方法進行一段時間直至足量的焦炭已澱積在催化劑表面上，通常是至少約 2 wt % 且更宜約 8 wt % 至約 40 wt % 焦炭。在一有利的實體中，此一選擇化方法是在氫之存在下進行以防止焦炭在催化劑上蔓延的形成。

催化劑之選擇化亦可以藉使用選擇化劑如有機矽化合物來處理此催化劑而完成。有機矽化合物的實例包括聚矽氧烷（包括矽酮類），矽氧烷及矽氧烷（包括乙矽氧烷及烷氧基矽氧烷）。

具有特別應用之矽酮化合物可以由下式所代表。



其中 R_1 是氫，氟化物，羥基，烷基，芳烷基，烷芳基或氟烷基。羥取代基通常含有 1 至 10 碳原子且宜是甲基或乙基。 R_2 擇自如 R_1 之相同基團，且 n 是至少 2 且通常在 2 至 1000 範圍中之整數。所利用之矽酮化合物的分子量通常是介於 80 及 20,000 且宜介於 150 至 10,000 間。代表性的矽酮化合物包括二甲基矽酮，二乙基矽酮，苯基甲基矽酮，甲基氫矽酮，乙基氫矽酮，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

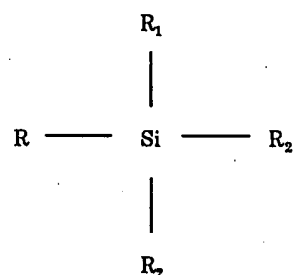
線

五、發明說明 (27)

苯基氫矽酮，甲基乙基矽酮，二苯基矽酮，甲基三氟丙基矽酮，乙基三氟丙基矽酮，三氯苯基甲基矽酮，四氯苯基乙基矽酮，四氫苯基氫矽酮，四氯苯基苯基矽酮，甲基乙炔基矽酮及乙基乙炔基矽酮。矽酮化合物無需是線性的，但可以是環性的，例如六甲基環丙矽氧烷，八甲基環丁矽氧烷，六苯基環丙矽氧烷及八苯基環丁矽氧烷。亦可以使用這些化合物之混合物及矽酮與其它官能族群。

有用的矽氧烷類或聚矽氧烷類包括作為非限制性實例之六甲基環丙矽氧烷，八甲基環丁矽氧烷，十甲基環戊矽氧烷，六甲基乙矽氧烷，八甲基丙矽氧烷，十甲基丁矽氧烷，六乙基環丙矽氧烷，八乙基環丁矽氧烷，六苯基環丙矽氧烷及八苯基環丁矽氧烷。

有用的矽氧烷類，乙矽氧烷類，或烷氧基矽氧烷類包括具有以下通式之有機經取代的矽烷類：



其中 R 是一反應性基團，如氫，烷氧基，鹵素，羧基，胺基，乙醯胺基，三烷基甲矽氧基， R_1 ， R_2 及 R_3 可以與 R 相同或可以是一包括 C_{1-40} 烷基之有機基，烷基或芳基羧酸，其中烷基之有機部分含有 1 至 30 碳原子且芳基含有 6 至 24 碳而可以進一步被取代， C_{7-30} 烷芳基及芳烷基。合宜地，烷基矽烷之烷基鏈長是 1 至 4 碳原子間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (28)

當用於甲苯之汽相岐化時，催化劑可以包括 M F I 型沸石晶體粒子之第一相，其具有約 2 至約 6 之微平均粒子大小，約 20 至約 200 : 1，合宜地 25 : 1 至約 120 : 1 之矽石對氧化鋁之莫耳比，其表面已結構性地粘結有第二 M E L 型沸石粘合劑相之粒子，此粒子具有少於約 0.1 微米之粒子大小且具有超過約 200 : 1 至 10,000 : 1，且最宜地大於 500 : 1 之氧化鋁對矽石的莫耳比，包括亞矽酸鹽 2。

一旦催化劑已被選擇化至所要的程度，反應器選擇化條件改成岐化條件。岐化條件包括介於約 400 °C 及 500 °C，更宜介於約 425 °C 及 510 °C 間之溫度，介於 0 至約 10，宜介於約 0.1 及 5 且更宜介於 0.1 及 1 間之氫對甲苯之莫耳比，在介於約 1 大氣壓及 100 大氣壓間之壓力，且利用介於約 0.5 及 50 間之 W H S V。

岐化方法亦可以用批式，半連續或連續操作方式，使用一反應床中澱積有固定或移動床催化劑系統來實施。催化劑在焦炭去活化後藉著在含氧氣氛中於高溫下燒出此焦炭至一所要程度，如此技藝中已知者而再生。

本發明之結合以沸石之沸石催化劑在異構化 C₈ 芳族送料中之一或多種二甲苯異構物以得達平衡值比例之鄰-，間-，及對-二甲苯的方法中有作為催化劑之特別應用。特別地，二甲苯異構化與一分離方法結合使用以製造對二甲苯。例如，在經混合之 C₈ 芳族物流中之對二甲苯可以使

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

29

用此技藝中已知之方法，如結晶，吸附等來回收。所得的流而後在二甲苯異構化條件下反應以恢復鄰-，間-，及對-二甲苯成近乎平衡比例。在送料中之乙基苯或由此流中除去，或在方法期間轉化成二甲苯或苯，此二物易於藉蒸餾而分離。異構物摻以新鮮的送料且此經結合的流被蒸餾以除去重及輕副產物。所得之C₈芳族物流而後循環以重覆此周期。

重要的是使二甲苯異構化催化劑產生二甲苯之近乎平衡混合物且亦常想要使催化劑轉化乙基苯，而幾乎無二甲苯之淨損失。此結合以沸石之沸石催化劑在此方面有特別的應用。可以選擇第一沸石和第二沸石之矽石對氧化鋁的莫耳比以平衡二甲苯異構化及乙基苯去烷基化，同時將不想要之副反應減至最低。因此，本發明之沸石催化劑在烴轉化方法中有特別的應用，該方法包括在異構化條件下使一含有一或多個二甲苯異構物或乙基苯或其混合物之C₈芳族物流與結合以沸石之沸石催化劑接觸。合宜地，至少30%之乙基苯被轉化。

在蒸汽相中，合適的異構化條件包括在250℃ - 600℃，宜在300℃ - 550℃範圍中之溫度，在0.5 - 50 at n a b s，宜在10 - 25 a t m a b s範圍中之壓力及0.1至100，宜0.5至50之重量小時空間速度(W H S V)。任意地，在汽相中之異構化是在3.0至30.0莫耳氫/莫耳烷基苯存在下反進行。若使用氫，催化劑之金屬成份宜包括0.1至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (30)

2 . 0 w t % 氫化 / 脫氫化成份，其擇自元素周期表之 V I I I 族中，特別地鉑，鈀或鎳。V I I I 族金屬成份意謂此金屬及其化合物如氧化物及硫化物。

在液相中，合適的異構化條件包括在 1 5 0 °C - 3 7 5 °C 範圍中之溫度，在 1 - 2 0 0 a t m a b s 範圍中之壓力及 0 . 5 - 5 0 範圍中之 W H S V 。任意地，異構化送料可以含有 1 0 至 9 0 w t % 稀釋劑，如甲苯，三甲基苯，萘或烷屬烴。

本發明之結合以沸石之沸石催化劑特別有用於作為供裂化石腦油送料，如 C₄⁺ 石腦油送料，特別地 C₄ - 2 9 0 °C 石腦油送料之方法中的催化劑以產生低分子量烯屬烴，如 C₂ - C₄ 烯屬烴，特別地乙烯和丙烯。此一方法宜藉以下方式進行：在 5 0 0 °C 至約 7 5 0 °C 更宜在 5 5 0 °C 至 6 7 5 °C 範圍溫度下，在次大氣壓至 1 0 大氣壓，但宜在約 1 大氣壓至 3 大氣壓之壓力下接觸石腦油送料。

本發明之結合以沸石的沸石催化劑特別有用於作為在多烷基芳族烴之烷基轉移中的催化劑。合適之多烷基芳族烴的實例包括二 - ，三 - 及四烷基芳族烴，如二乙基苯，三乙基苯，二乙基甲基苯（二乙基甲苯），二異丙基苯，三異丙基苯，二異丙基甲苯，二丁基苯及類似者。合宜的多烷基芳族烴是二烷基苯。特別合宜的多烷基芳族烴是二異丙基苯及二乙基苯。

烷基轉移方法宜具有宜約 0 . 5 : 1 至約 5 0 : 1 ，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (31)

且更宜約 2 : 至約 20 : 1 之芳族烴對多烷基芳族烴的莫耳比，反應溫度宜在約 340 °C 至 500 °C 範圍中以保持至少部分的液相，且壓力宜在約 50 p s i g 至 1,000 p s i g，宜 300 p s i g 至 600 p s i g 範圍內。重量小時空間速度是約 0.1 至 10。

結合以沸石之沸石催化劑亦有用於自烷屬烴中轉化芳族化合物的方法中。合適之烷屬烴的實例包括 C₂₋₁₂ 脂族烴。此烴可以是直鏈，開或環性的且可以是飽和或不飽和的。烴之實例包括丙烷，丙烯，正丁烷，正丁烯，異丁烷，異丁烯及直一及分枝鏈及環戊烷，戊烯，己烷及己烯。

芳族化條件包括約 200 °C 至約 700 °C 之溫度，約 0.1 大氣壓至約 60 大氣壓之壓力約 0.1 至約 400 之重量小時空間速度 (W H S N) 及約 0 至約 20 之氫／烴莫耳比。

在芳族化方法中所用之結合以沸石之沸石催化劑宜包括中孔大小沸石如 M F I 型沸石 (實例 Z S M - 5) 之第一晶體及中孔大小沸石如 M E L 結構型之第二晶體。此催化劑宜含有鎂。鎂可以在沸石之合成期間併入或其可以在合成後被交換或浸漬或併入沸石中。合宜地，此結合以沸石之沸石催化劑可結合有 0.05 至 10，最宜 0.1 至 2.0 w t % 鎂。鎂可與第一沸石，第二沸石或二者結合。

以下實例說明本發明。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

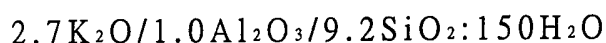
線

五、發明說明 (32)

實例 1

藉矽酸鋁鉀石結合之沸石 K L 的製備

自一具有以下由純氧化物之莫耳表示之組成物的合成凝膠製備沸石 K L 晶體。



凝膠製備如下：

氫氧化鋁溶在氫氧化鉀水溶液（50%純 KOH）中以形成溶液 A。在溶離後，校正水損失。藉著用水稀釋凝態矽石（LUDOX HS 40）製備一分離的溶液一溶液 B。

溶液 A 和 B 被混合且預熱至 150℃ 且保持在那溫度下歷 90 小時以產生結晶。在結晶後，晶體被清洗且煅燒。

所形成之沸石 K L 是高度結晶的且晶體是柱狀的且具有 0.5 至 1.5 微米長及 0.5 及 2.0 微米直徑。

沸石 K L 形成成結合以矽石之擠出物如下：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (33)

供製備所用之成份	量(克)
沸石 K L 晶體	650.00
水	160.51
矽石 H ₂ O 凝膠 (Aerosil 200)	61.06
矽石凝膠 (Nalcoag 1034A)	640.55
經丙基甲基纖維素擠出酸	3.54

以上成份以所示之順序混一家用器具中。在添加經丙基甲基纖維素擠出酸後，得到經增稠且可擠出之團塊。總混合時間約 28 分鐘。

團塊擠出成 2 mm 擠出物，在 100℃ 下乾燥過夜，破碎成 0.5 - 1 mm 碎片，而後在 505℃ 下空氣中煨燒 6 小時。

結合以矽石之擠出物的組成：

沸石 K L : 70 wt %

SiO₂ 粘合劑 : 30 wt %

結合以矽石之沸石 K L 擠出物轉化成藉矽酸鋁鉀石結合之沸石 K L 如下：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

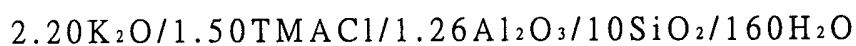
線

五、發明說明 (34)

供備所用之成份	量(克)
<u>溶液 A</u>	
顆粒	7.1124
氫氧化鋁	4.9792
水	35.02
<u>溶液 B</u>	
四甲銨氯化物	4.1121
H ₂ O	34.170

藉溶解成份於沸水中且冷卻溶液至室溫而製備溶液 A。
校正因沸騰之水損失。

溶液 A 倒入 300 毫升不銹鋼壓熱器中。溶液 B 倒入壓熱器的內容物中。二溶液藉迴盪此壓熱器而混合。最終，添加 50.05 克結合以矽石之沸石 K L 擠出物於壓熱器之內容物中。合成混合物之莫耳組成是：



在此混合物中，矽石以擠出物中之粘合物形式存在。

壓熱器在 2 小時內加熱至 150℃ 且保持在此溫度下 72 小時。在時效期間後，打開壓熱器且收集產物擠出物。

產物在 Buechner 漏斗中洗至 pH9.6。產物在 150℃ 下乾

(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)

燥過夜且隨後在500℃下空氣中煅燒16小時。產物的量是55.6克且由沸石KL晶體組成，該沸石KL晶體藉矽酸鋁鉀石之過度成長而結合。產物具有優越的強度。

產物擠出物藉X光繞射(XRD)，掃描電子顯微術(SEM)及己烷吸附而特徵化，結果如下：

XRD：顯示沸石L及矽酸鋁鉀石之存在。產物具有優越的結晶度且沒有不定形之矽石。

SEM：顯微圓顯示沸石KL與新形成之矽酸鋁鉀石晶體一同過度成長。

己烷吸附：7.8wt%

實例 2

藉EMT結構型沸石結合之沸石Y的製備

沸石Y形成成結合以矽石之沸石Y如下：

供製備所用之成份	量(克)	成份 編號
沸石Y晶體	200.00	1
水	133.39	2
SiO ₂ 凝膠(Ketjensil SM640)	20.93	3
矽石溶膠NALCOAG 1034A)	197.74	4
Methocel	1.12	5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (36)

成份 1 和 3 混於家用混合器之碗中。其次，成份 2 及 4 加至此碗中且混合物內容物。而後添加成份 5 至碗中且持續混合。總混合時間約 28 分鐘。得到塑性，可擠出之團塊。團塊擠出成 2 mm 擠出物。擠出物在 150 °C 下乾燥過夜，而後在 525 °C 下煅燒 7.5 小時。擠出物含 30.09 wt % 矽石。

結合以矽石之沸石 Y 擠出物轉變成藉 EMT 結構角型沸石結合之沸石 Y 如下：

供製備所用之成份	量(克)	成份編號 No.
NaOH(98.6%)	3.00	1
Al(OH) ₃ (98.5%)	2.53	2
水	8.64	3
洗滌水	14.93	4
Crown-ether 18-6	3.25	5
水	18.17	6
水	9.45	7
結合以矽石之沸石 Y	32.0	8

成份 1 和 2 藉煮沸而溶入成份 3 中以形成一溶液。在 100 毫升塑膠瓶中，成份 5 溶入成份 6 中。成份 7 添加入塑膠瓶之內容物中。混合此瓶以確保均勻之混合物。最終，成份 8 而後加至瓶中。合成混合物之莫耳組成是：

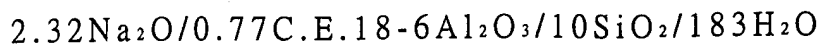
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (37)



塑膠瓶置於 98°C 油浴中。在那溫度下加熱 15 天後，停止結晶作用。產物擠出物在 60°C 下以 800 毫升水洗 5 次。最後之洗淨水之導電度是 $70\ \mu\text{s}/\text{cm}$ 。產物在 120°C 下乾燥過夜。其次，擠出物在 500°C 下煅燒 9 小時。在煅燒後所回收之產物的量是 31.70 克。

產物擠出物藉 X 光繞射 (XRD)，掃描電子顯微術 (SEM) 及己烷吸附而特徵化，結果如下：

XRD：顯示優越之結晶度及 EMT 結構型之存在。無法見到不定形鹵，此指明未轉化之矽石的存在。沸石 P 完全不存在。

SEM：10,000 倍顯微圖 (圖 1) 顯示沸石 Y 晶體被塗覆以且上膠以薄片狀晶體及新形成之 EMT 結構型沸石。

己烷吸附：14.7 wt %。

實例 3

藉 MEL 結合之 MFI 的製備

具有約 78 之矽石對氧化鋁之莫耳比且藉 30 wt % 矽石結合之 MFI 結構型沸石被形成成藉矽酸鹽 2 結合之 MFI 結構型沸石如下：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

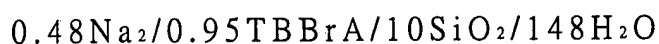
訂

線

五、發明說明 (38)

供製備所用之成份	量(克)
<u>溶液 A</u>	
顆粒	1.46
水	33.35
洗滌水	16.48
<u>溶液 B</u>	
四甲基銨溴化物	11.46
水	33.93
洗滌水	15.71

溶液 A 和 B 倒入 200 毫升不銹鋼壓熱器中。壓熱器之內容物被混合。最終，添加 75.02 克之結合以矽石之 MFI 至壓熱器中。合成混合物的莫耳組成是：



壓熱器置入一在周溫下之爐中。爐加熱至 150℃ 且保持在 150℃ 下 80 小時。所得產物在 60℃ 下以 2500 毫升水洗 6 次。最後之洗淨水之導電度是 80 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。產物在 120℃ 下乾燥過夜且在 300℃ 下空氣中煅燒 16 小時。

產物藉 XRD 及 SEM 來特徵化，結果如下：

XRD：顯出優越之結晶度及 MEL 結構型沸石之存

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (39)

在。

SEM: 10,000 倍顯微圖 (圖 2) 顯示 MFI 晶體與較小的晶體交互成長。

實例 4

在實例 3 中所述之經煅燒的結合以沸石之沸石催化劑藉著在以下表 I I 中所列之條件下使甲苯送越過催化劑而選擇化：

表 I I

選擇條件

小時		121
溫度 (°F)		1100
壓力 (psig)		225
WHSV(#Feed/#Cat/Hr)		1
送料甲苯比 (莫耳)	最初	0.21:1
	最後	0.35:1
烴分壓	最初	64.6Psia
	最後	62.2Psia

在選擇化後，催化劑接著在以下表 I I I 中所示之測試條件下被用來供甲苯之岐化。在表 I I I 中所示之 3 種不同的測試條件下評估催化劑。對此催化劑而言之上油催

(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)

化劑效能亦顯示於表 I I I 中。

表 I I I

上油條件

	測試 1	測試 2	測試 3
溫度 (°F)	842	827	839
壓力 (psig)	300	300	500
WHSV (##Hr.)	3.0	3.0	4.2
送料甲苯 (莫耳)	1.0	0.5	1.0
氬分壓 (Psig)	144	198	236

(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)

上油催化劑效能

	測試 1	測試 2	測試 3
甲苯轉化率 (wt. %)	29.9	29.8	29.8
對甲苯選擇率 PX/[PX+MX+OX]X100	87.7	87.1	87.9
苯產率 (wt. %)	13.6	13.4	13.5
二甲苯產率 (wt. %)	14.2	14.6	14.0
C ₅ -產率 (wt. %)	0.8	0.6	1.1
C ₉ +產率 (wt. %)	0.7	0.8	0.8

此結果顯示結合以 MEL 之 MFI 催化劑的高催化劑活性及 P X 選擇性

實例 5

I . 催化劑 A - 結合以 A L P O - 5 之 S A P O - 3 4 結合以 3 0 w t % 氧化鋁之 S A P O - 3 4 被形成成如下之結合以 A I P O - 5 之 S A P O - 3 4 :

以所列之順序添加 4 . 1 8 克之 8 5 % 含水 H₃P O₄ , 1 0 . 7 8 克水及 2 . 6 5 克三丙胺 (T P A) 至 3 0 0 毫升鐵弗龍襯底之壓熱器中。攪拌混合物以得到一均勻溶液。其次, 1 0 克經乾燥之結合以氧化

(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)

鋁之 S A P O - 3 4 的擠出物被添加至壓熱器的內容物中。
擠出物完全被液體所覆蓋。合成混合物之莫耳組成是：

TPA/Al₂O₃/P₂O₅/H₂O of 0.63/1.0/0.62/23.4

在此混合物中，氧化鋁僅被視為擠出物之氧化鋁粘合劑且 P₂O₅ 僅視為 85% 含水 H₃PO₄。密封壓熱器且於 2 小時內加熱混合物至 200℃ 且保持在 20℃ 下，無攪拌 24 小時。壓熱器冷卻至室溫且傾析母液。用去離子水洗擠出物直至濾液之導電度小於 100 micro-Siemens。XRD 分析顯示 S A P O - 3 4 及 A L P O - 5 之典型圖型。

II. 催化劑 B - 結合以 A L P O - 1 1 之 S A P O - 3 4

藉 25 wt % 氧化鋁所結合之 S A P O - 3 4 被形成結合以 A L P O - 1 1 之 S A P O - 3 4 如下：

以所列之順序，將 6.36 克 85% 含水 H₃PO₄，18.02 克水及 2.82 克二丙胺 (DPA) 添加至 100 毫升鐵弗龍襯底之壓熱器中。攪拌混合物以給予一均勻溶液。其次，15.00 克經乾燥之結合以氧化鋁的 S A P O - 3 4 的擠出物 (1/16" 直徑) 被添加至壓熱器之內容物中。擠出物完全地被液體所覆蓋。合成混合物之莫耳組成是：

五、發明說明 (43)

DPA/ Al_2O_3 / P_2O_5 / H_2O of 0.76/0.75/1.0/30.9

在此混合物中， Al_2O_3 僅視為擠出物的氧化鋁粘合劑且 P_2O_5 僅視為 85% 含水 H_3PO_4 。密封壓熱器且在 2 小時內加熱至 200°C 且保持在 200°C 下，無攪拌 22 小時。壓熱器冷卻至室溫且傾析母液。用去離子水洗擠出物直至濾液之導電度少於 100 micro-siemens。XRD 分析顯示 SAPO-34 及 ALPO-11 之典型圖型。

實例 6

催化劑 A 及催化劑 B 測試其在氧化物成烯烴之轉化中的用途。使用以下程序實施此測試：5.0 cc (約 2.7 克) 之每一催化劑混以 15 cc 石英珠且載入一 3/4" 外徑 316 不銹鋼管狀反應器中，此反應器用三區電爐加熱。第一區作為預熱區，蒸發送料。爐之中心區的溫度調至 450°C 且壓力保持在 1 atm 下。反應器首先以 50 cc/min 流速之氮氣來換氣 30 分鐘。送料具有 4:1 之水對甲醇莫耳比且以一校正至給予約 0.7 hr⁻¹ WHSV 之流速來泵入反應器中。在預定間隔下藉線上氣體層析術 (配備有熱導偵測器及火焰離子偵測器) 來分析流出物。這些測試的結果示於以下表 I V 中：

(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)

表 IV		
烯屬烴產率	催化劑 A	催化劑 B
轉化率 (wt.%)		
甲烷	5.7	1.6
乙烯	24	45
丙烯	41	38
C ₄	27	15

資料顯示催化劑具有好的丙烯選擇性且藉特製催化劑，產物分佈可以改變。

實例 7

一包括 10 克實例 2 催化劑之樣品藉離子交換而負載有 0.6 wt % 鈀。使用一包括 0.138 克 Pd (NH_3)₂Cl₂ 及 9.62 克 NH_4NO_3 之溶於 100 cc 去礦物水之水性混合物來交換此樣品。使用 NH_4OH 溶液 (30 wt % NH_3) 將混合物之 pH 調至大於。含有樣品之此混合物在室溫下攪拌 24 小時，接著在相同溫度下不攪拌歷 2 天。含 Pd 之催化劑而後在濾紙上洗，在 90 °C 下烘乾，而後在 380 °C 下空氣中煅燒 12 小時。

實施水異構化及水裂化反應。藉混合 2 克催化劑與 8 克石英，而後將催化劑負載入 0.5 吋直徑不銹鋼反應器

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (45)

中而實行測試。反應器之總長是 5 吋。反應器配備有一軸熱 # 以測量真實的床溫。在 716 °F, 58 壓力 (p s i g) 及 184 氫流速 (c c / m i n) 下實施還原。還原後, 正己烷送料引入氫氣流中以給予 0.95 之正己烷重量小時空間速度 (W H S V), 20 之 H_2 / 正己烷莫耳比及 58 p s i g 總壓。產物樣品在線上回收且藉氣體層析術分析。這些測試結果示於以下表 V 中。

表 V

	運轉 1	運轉 2	運轉 3
溫度 (F)	487	572	716
正己烷轉化率 (wt.%)	44.5	81.1	95.8
分枝之己烷產 率 (wt.%) (1)	44.4	78.8	15.1
C ₁ -C ₅ 烷屬烴產 率 (wt.%)	0.1	2.0	79.4
水異構化選擇 率 (wt.%) (2)	99.7	97.2	15.7
水裂化選擇率 (wt.%) (3)	0.3	2.4	82.9

(1) 2, 2 - 二甲基丁烷; 2, 3 - 二甲基丁烷;
2 - 甲基 - 戊烷; 3 - 甲基戊烷之重量 % 和

(2) (分枝之己烷產率 / 正己烷轉化率) × 100

(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)

(3) (C_1 至 C_5 烷屬烴產率 / 正己烷轉化率) $\times 100$

資料顯示催化劑具有高度活性及高的水異構化及水裂化選擇性。

圖之簡述

圖 1 顯示實例 2 產物之 SEM 顯微圖。

圖 2 顯示實例 3 產物之 SEM 顯微圖。

(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： 結合以沸石之沸石催化劑及使用該)
催化劑於烴轉化中之方法

提供一種結合以沸石而可以被特製以將其效能最適化之沸石催化劑及一種利用此結合以沸石之沸石催化劑的烴轉化方法。此結合以沸石之沸石催化劑包括一第一沸石及一包含第二沸石之粘合劑。第二沸石之結構型異於第一沸石之結構型。此結合以沸石之沸石在烴轉化方法，如催化性裂化，烷基化，甲苯之岐化，異構化及烷基轉移反應中有特定的應用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱：

ZEOLITE BOUND ZEOLITE CATALYST AND PROCESS FOR
HYDROCARBON CONVERSION USING SAID CATALYST

ABSTRACT

There is provided a zeolite bound zeolite catalyst which can be tailored to optimize its performance and a process for converting hydrocarbons utilizing the zeolite bound zeolite catalyst. The zeolite bound zeolite catalyst comprises a first zeolite and a binder comprising a second zeolite. The structure type of the second zeolite is different from the structure type of the first zeolite. The zeolite bound zeolite finds particular application in hydrocarbon conversion process, e.g., catalytic cracking, alkylation, disproportionation of toluene, isomerization, and transalkylation reactions.

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 結合以沸石之沸石催化劑及使用該)
催化劑於烴轉化中之方法

提供一種結合以沸石而可以被特製以將其效能最適化之沸石催化劑及一種利用此結合以沸石之沸石催化劑的烴轉化方法。此結合以沸石之沸石催化劑包括一第一沸石及一包含第二沸石之粘合劑。第二沸石之結構型異於第一沸石之結構型。此結合以沸石之沸石在烴轉化方法，如催化性裂化，烷基化，甲苯之岐化，異構化及烷基轉移反應中有特定的應用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱：

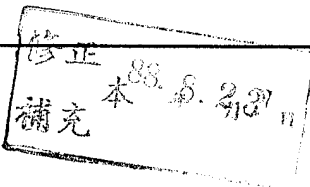
ZEOLITE BOUND ZEOLITE CATALYST AND PROCESS FOR
HYDROCARBON CONVERSION USING SAID CATALYST

ABSTRACT

There is provided a zeolite bound zeolite catalyst which can be tailored to optimize its performance and a process for converting hydrocarbons utilizing the zeolite bound zeolite catalyst. The zeolite bound zeolite catalyst comprises a first zeolite and a binder comprising a second zeolite. The structure type of the second zeolite is different from the structure type of the first zeolite. The zeolite bound zeolite finds particular application in hydrocarbon conversion process, e.g., catalytic cracking, alkylation, disproportionation of toluene, isomerization, and transalkylation reactions.

訂

線



六、申請專利範圍

附件 3 :

第 86112420 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 88 年 8 月修正

1. 一種結合以沸石之沸石催化劑，其包括：

(a) 第一沸石之第一晶體，及

(b) 一包括第二沸石之第二晶體的矽石結合劑，該第二晶體具有異於第一沸石結構型的結構型，

其中該第一沸石係為選自由 OFF，BEA，

MAZ，MEI，FAU，FMT，LTL，VFI，

MOR，MFI，MFS，MEL，MTW，MTT，

FER，FUO，HEU，TON，CHA，ERI，

KFI，LEV 及 LTA 組成之群中的結構型式，

該第二沸石係為選自由 OFF，BEA，MAZ，

MEI，FAU，FMT，LTL，VFI，MOR，

MFI，MFS，MEL，MTW，MTT，FER，

FUO，HEU，TON，CHA，ERI，KFI，

LEV 及 LTA 組成之群的結構型式。

2. 如申請專利範圍第 1 項之催化劑，其中第二晶體交互成長且形成至少一部分塗覆物於第一晶體上。

3. 如申請專利範圍第 2 項之催化劑，其不含有顯著量之非沸石性結合劑。

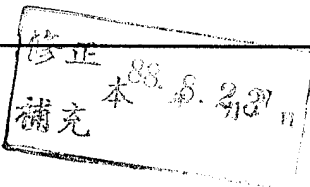
4. 如申請專利範圍第 3 項之催化劑，其中該第一沸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



六、申請專利範圍

附件 3 :

第 86112420 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 88 年 8 月修正

1. 一種結合以沸石之沸石催化劑，其包括：

(a) 第一沸石之第一晶體，及

(b) 一包括第二沸石之第二晶體的矽石結合劑，該第二晶體具有異於第一沸石結構型的結構型，

其中該第一沸石係為選自由 OFF，BEA，

MAZ，MEI，FAU，FMT，LTL，VFI，

MOR，MFI，MFS，MEL，MTW，MTT，

FER，FUO，HEU，TON，CHA，ERI，

KFI，LEV 及 LTA 組成之群中的結構型式，

該第二沸石係為選自由 OFF，BEA，MAZ，

MEI，FAU，FMT，LTL，VFI，MOR，

MFI，MFS，MEL，MTW，MTT，FER，

FUO，HEU，TON，CHA，ERI，KFI，

LEV 及 LTA 組成之群的結構型式。

2. 如申請專利範圍第 1 項之催化劑，其中第二晶體交互成長且形成至少一部分塗覆物於第一晶體上。

3. 如申請專利範圍第 2 項之催化劑，其不含有顯著量之非沸石性結合劑。

4. 如申請專利範圍第 3 項之催化劑，其中該第一沸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

石之第一晶體具有大於 0 . 1 微米之平均粒子大小。

5 . 如申請專利範圍第 4 項之催化劑，其中該第二沸石之第二晶體具有小於該第一沸石之第一晶體之平均粒子大小。

6 . 如申請專利範圍第 1 項之催化劑，其中第二沸石具有比第一沸石低的酸度。

7 . 如申請專利範圍第 6 項之催化劑，其中至少部份塗覆物是耐磨損的。

8 . 如申請專利範圍第 1 項之催化劑，其中該第二沸石的酸度比該第一沸石的酸度為高。

9 . 如申請專利範圍第 1 項之催化劑，其中該第一沸石和該第二沸石具有大孔大小程度或中孔大小程度。

10 . 如申請專利範圍第 1 項之催化劑，其中該第一沸石和該第二沸石具有中孔大小程度或小孔大小程度。

11 . 如申請專利範圍第 9 項之催化劑，其中該第一沸石和該第二沸石之結構型式為擇自由 MAZ , MEI , OFF , BEA , MFI , MEL , MTW , EMT , MTT , HEU , FER , TON , EUO 及 LTL 所組成之群。

12 . 如申請專利範圍第 1 項之催化劑，其中該第一沸石和該第二沸石是鋁矽酸鹽沸石或鎂矽酸鹽沸石。

13 . 如申請專利範圍第 12 項之催化劑，其係藉以下方式製備：在高溫下於一含有足量可將附聚物中之矽石轉機變成第二沸石的羥離子源的離子性水溶液中，使含有

六、申請專利範圍

該第一沸石之第一晶體的矽石一結合之附聚物發生熟化 (aging)。

14. 如申請專利範圍第13項之催化劑，其中該第二沸石具有矽石相對於氧化鋁之莫耳比為大於200：

15. 如申請專利範圍第14項之催化劑，其中該第一沸石具有矽石相對於氧化鋁之莫耳比在20：1至200：1。

16. 如申請專利範圍第15項之催化劑，其中該第二沸石具有矽石相對於氧化鋁之莫耳比為大於500：1。

17. 如申請專利範圍第1項之催化劑，其中該第一沸石之第一晶體具有1至6微米之平均粒子大小。

18. 如申請專利範圍第17項之催化劑，其中該第二沸石之第二晶體具有0.1至0.5微米之平均粒子大小。

19. 如申請專利範圍第1項之催化劑，其中該第一沸石之孔大小大於該第二沸石之孔大小。

20. 如申請專利範圍第1項之催化劑，其中該第二沸石之孔大小大於該第一沸石之孔大小。

21. 如申請專利範圍第1項之催化劑，其中該催化劑進一步包括一具有催化活性之金屬。

22. 如申請專利範圍第1項之催化劑，其中該第二沸石之結構型式是MFI，MEL，EMT或OFF。

23. 如申請專利範圍第22項之催化劑，其中該第

六、申請專利範圍

一沸石之結構型式是 L T L , F A U , M F I 或 C H A 。

2 4 . 如申請專利範圍第 1 7 項之催化劑，其中該催化劑，基於該第一沸石和該第二沸石之重量計，含有少於 5 % 重量之非沸石結合劑。

2 5 . 一種轉化烴類之方法，其包括在烴轉化條件下使烴送料流與一沸石結合之沸石催化劑接觸，此沸石催化劑包含：(a) 第一沸石之第一晶體，以及 (b) 一矽石結合劑，其包含具有與該第一沸石不同結構型式之第二沸石之第二晶體，

其中該第一沸石係為選自由 O F F , B E A , M A Z , M E I , F A U , F M T , L T L , V F I , M O R , M F I , M F S , M E L , M T W , M T T , F E R , F U O , H E U , T O N , C H A , E R I , K F I , L E V 及 L T A 組成之群中的結構型式，

該第二沸石係為選自由 O F F , B E A , M A Z , M E I , F A U , F M T , L T L , V F I , M O R , M F I , M F S , M E L , M T W , M T T , F E R , F U O , H E U , T O N , C H A , E R I , K F I , L E V 及 L T A 組成之群的結構型式。

2 6 . 如申請專利範圍第 2 5 項之方法，其中該第二晶體係交互成長且形成至少一部份塗覆物於第一晶體上。

2 7 . 如申請專利範圍第 2 6 項之方法，其中該催化劑不含有顯著量之非沸石性結合劑。

2 8 . 如申請專利範圍第 2 7 項之方法，其中該第一

六、申請專利範圍

沸石之第一晶體具有大於 0.1 微米之平均粒子大小。

29. 如申請專利範圍第 28 項之方法，其中該第二沸石之第二晶體具有小於該第一沸石之第一晶體之平均粒子大小。

30. 如申請專利範圍第 28 項之方法，其中烴轉化係選自由烴之裂化，烷基芳族物之異構化，甲苯之岐化，芳族物之烷基轉移，芳族物之烷基化，石腦油成芳族物之重整，烷屬烴和／或烯屬烴成芳族物之轉化，氧化物或烴產物之轉化，石腦油或輕烯屬烴之裂化及烴之去蠟所組成之群。

31. 如申請專利範圍第 30 項之方法，其中該烴轉化是在包括 100℃ 至 760℃ 之溫度下，0.1 至 100 大氣壓之壓力下，0.08 hr⁻¹ 至 200 hr⁻¹ 之重量小時空間速度的條件下實施。

32. 如申請專利範圍第 31 項之方法，其中該第一沸石係為選擇自由 OFF, BEA, MAZ, MEI, FAU, FMT, LTL, VFI, MOR, MFI, MFS, MEL, MTW, MTT, FER, EUO, HEU, TON, CHA, ERI, KFI, LEV 及 LTA 組成之群中的結構型式。

33. 如申請專利範圍第 32 項之方法其中該第二沸石係為選自由 OFF, BEA, MAZ, MEI, FAU, EMT, LTL, VFI, MOR, MFI, MFS, MEL, MTW, MTT, FER, EUO,

六、申請專利範圍

H E U , T O N , C H A , E R I , K F I , L E V 及
L T A 組成之群的結構型式。

3 4 . 如申請專利範圍第 3 3 項之方法，其中第二沸石具有比第一沸石低的酸度。

3 5 . 如申請專利範圍第 3 3 項之方法，其中該第二沸石的酸度比該第一沸石的酸度為高。

3 6 . 如申請專利範圍第 3 3 項之方法，其中第一沸石之孔大小大於第二沸石之孔大小。

3 7 . 如申請專利範圍第 3 3 項中任一項方法，其中第一沸石之孔大小小於第二沸石之孔大小。

3 8 . 如申請專利範圍第 3 3 項之方法，其中該第一沸石和該第二沸石是鋁矽酸鹽沸石或鎳矽酸鹽沸石。

3 9 . 如申請專利範圍第 3 8 項之方法，其中第二沸石是鋁矽酸鹽且具有大於 2 0 0 : 1 之矽石對氧化鋁之莫耳比。

4 0 . 如申請專利範圍第 3 9 項之方法，其中第一沸石是鋁矽酸鹽且具有 2 0 ; 1 至 2 0 0 : 1 之矽石對氧化鋁之莫耳比。

4 1 . 如申請專利範圍第 3 3 項之方法，其中該第一沸石及第二沸石係為中孔大小之沸石。

4 2 . 如申請專利範圍第 3 3 項之方法，其中該催化劑，基於該第一沸石和第二沸石之重量計，含有少於 5 重量 % 之非沸石性結合劑。

4 3 . 一種將烴送料予以異構化之方法，其包括將該

六、申請專利範圍

送料與一結合以沸石之沸石催化劑在異構化轉化條件下相接觸，該烴送料含有一包括二甲苯異構物或二甲苯異構物與乙基苯混合物之芳族 C₈ 料流 (stream)，該結合以沸石之沸石催化劑包括：

(a) 第一沸石之第一晶體，其係選自一大孔和中孔大小之沸石所組成之族；及

(b) 一包括第二沸石之第二晶體的矽石結合劑，該第二沸石具有異於第一沸石結構型的結構型，

其中該第一沸石係為選自由 O F F，B E A，M A Z，M E I，F A U，F M T，L T L，V F I，M O R，M F I，M F S，M E L，M T W，M T T，F E R，F U O，H E U，T O N，C H A，E R I，K F I，L E V 及 L T A 組成之群中的結構型式，

該第二沸石係為選自由 O F F，B E A，M A Z，M E I，F A U，F M T，L T L，V F I，M O R，M F I，M F S，M E L，M T W，M T T，F E R，F U O，H E U，T O N，C H A，E R I，K F I，L E V 及 L T A 組成之群的結構型式。

4 4 . 如申請專利範圍第 4 3 項之方法，其中該催化劑含有一催化活性之金屬。

4 5 . 如申請專利範圍第 4 4 項之方法，其中該第二晶體係交互成長且形成至少一部份塗覆物於該第一晶體上。

4 6 . 如申請專利範圍第 4 5 項之方法，其中該催化

六、申請專利範圍

劑不含有顯著量之非沸石性結合劑。

47. 如申請專利範圍第46項之方法，其中該第一沸石之第一晶體具有大於0.1微米之平均粒子大小。

48. 如申請專利範圍第47項之方法，其中該第二沸石之第二晶體具有小於該第一沸石之第一晶體之平均粒子大小。

49. 如申請專利範圍第48項之方法，其中該第二沸石具有低於該第一沸石之酸度。

50. 如申請專利範圍第49項之方法，其中該第一沸石是擇自由MFI, MEL, MTW, EUO, MTT, FER, TON及MOR所組成之群的結構型。

51. 如申請專利範圍第50項之方法，其中該第二沸石是擇自由MFI, MEL, MTW, EUO, MTT, FER及TON所組成之群的結構型。

52. 如申請專利範圍第51項之方法，其中該第一沸石之第一晶體具有1至6微米之平均粒子大小，而該第二沸石之第二晶體具有0.1至小於0.5微米之平均粒子大小。

53. 如申請專利範圍第52項之方法，其中該第一沸石或第二沸石係為一MFI結構型。

54. 如申請專利範圍第53項之方法，其中該第二沸石具有20:1至150:1之矽石對氧化鋁之莫耳比。

55. 一種裂解烴化合物之方法，其包括在催化性裂

六、申請專利範圍

解條件下使烴送料與一結合以沸石之沸石催化劑相接觸，
該結合以沸石之沸石催化劑包含：

(a) 一酸性第一沸石之第一晶體，以及

(b) 一矽石結合劑，其包含具有一不同於該第一沸石結構型之第二沸石之第二粒子，

其中該第一沸石係為選自由 O F F，B E A，
M A Z，M E I，F A U，F M T，L T L，V F I，
M O R，M F I，M F S，M E L，M T W，M T T，
F E R，F U O，H E U，T O N，C H A，E R I，
K F I，L E V 及 L T A 組成之群中的結構型式，

該第二沸石係為選自由 O F F，B E A，M A Z，
M E I，F A U，F M T，L T L，V F I，M O R，
M F I，M F S，M E L，M T W，M T T，F E R，
F U O，H E U，T O N，C H A，E R I，K F I，
L E V 及 L T A 組成之群的結構型式。

56. 如申請專利範圍第 55 項之方法，其中該第二晶體係交互成長且形成至少一部份塗覆物於該第一晶體上。

57. 如申請專利範圍第 56 項之方法，其中該催化劑不含有顯著量之非沸石性結合劑。

58. 如申請專利範圍第 57 項之方法，其中該第一晶體係大於該第二晶體，且具有大於 0.1 微米之平均粒子大小。

59. 如申請專利範圍第 58 項之方法，其中該第一

六、申請專利範圍

沸石是擇自由 O F F , B E A , M A Z , M E I ,
F A U , V F I , M O R , M F I , M F S , M E L ,
M T W , M T T , F E R , F U O , H E U , T O N ,
C H A , E R I , K F I , L E V 及 L T A 所組成之群中的結構型。

60 . 如申請專利範圍第 59 項之方法，其中該第二沸石是擇自由 O F F , B E A , M A Z , M E I ,
F A U , E M T , L T L , V F I , M O R , M F I ,
M F S , M E L , M T W , M T T , F E R , E U O ,
H E U , T O N , C H A , E R I , K F I , L E V 及
L T A 所組成之群的結構型。

61 . 如申請專利範圍第 60 項之方法，其中該第一晶體具有 0 . 1 至 3 微米之平均粒子大小。

62 . 如申請專利範圍第 61 項之方法，其中該第二晶體具有 0 . 1 至小於 0 . 5 微米之平均粒子大小。

63 . 如申請專利範圍第 62 項之方法，其中該烴送料包含 - C₄ + 石腦油送料。

64 . 一種岐化甲苯之方法，其包括在甲苯岐化條件下使甲苯流與一結合以沸石之沸石催化劑相接觸，該結合以沸石之沸石催化劑包含：(a) 一酸性中孔之第一沸石之第一晶體，(b) 一矽石結合劑，其包含一第二沸石之第二晶體，該第二沸石具有不同於第一沸石之結構型且比第一沸石更低的酸性，

其中該第一沸石係為選自由 O F F , B E A ,

六、申請專利範圍

MAZ, MEI, FAU, FMT, LTL, VFI, MOR, MFI, MFS, MEL, MTW, MTT, FER, FUO, HEU, TON, CHA, ERI, KFI, LEV 及 LTA 組成之群中的結構型式,

該第二沸石係為選自由 OFF, BEA, MAZ, MEI, FAU, FMT, LTL, VFI, MOR, MFI, MFS, MEL, MTW, MTT, FER, FUO, HEU, TON, CHA, ERI, KFI, LEV 及 LTA 組成之群的結構型式。

65. 如申請專利範圍第64項之方法, 其中該第二晶體後交互成長且形成至少一部份塗覆物於該第一晶體上。

66. 如申請專利範圍第65項之方法, 其中該催化劑不含顯著量之非沸石性結合劑。

67. 如申請專利範圍第66項之方法, 其中該第一晶體具有1至6微米之平均粒子大小。

68. 如申請專利範圍第67項之方法, 其中該第二晶體具有小於該第一晶體之平均粒子大小。

69. 如申請專利範圍第68項之方法, 其中該第一沸石和第二沸石係為擇自由 MFI, MEL, MEI, MFS, MTW, EUO, MTT 及 TON 組成之群的結構型。

70. 如申請專利範圍第69項之方法, 其中該第二晶體具有0.1至小於0.5微米之平均粒子大小。

裝

訂

線

六、申請專利範圍

7 1 . 如申請專利範圍第 7 0 項之方法，其中該催化劑，係經預選擇化 (preselectivated) 。

7 2 . 如申請專利範圍第 7 1 項之方法，其中該催化劑藉著在 4 8 0 °C 至 6 5 0 °C 溫度下，在 1 至 1 0 0 大氣壓及 0 . 1 至 2 0 之重量小時空間速度 (weight hourly space velocity) 下，使催化劑與烴流接觸而予以預選擇化，且其中該烴流進一步含有氫 / 甲苯比在 0 至 2 之氫。

7 3 . 如申請專利範圍第 7 2 項之方法，其中該甲苯歧化條件包括於 4 0 0 °C 至 5 5 0 °C 之溫度，在至 1 0 0 大氣壓以及 0 . 5 至 5 0 之重量小時空間速度下，使該甲苯流與該催化劑相接觸，且其中甲苯流進一步含有氫 / 甲苯莫耳比在大於 0 至 1 0 之氫。

7 4 . 如申請專利範圍第 7 3 項之方法，其中氫係以 0 / 1 : 1 至 5 : 1 之氫 / 甲苯莫耳比存在於該烴送料中。

7 5 . 如申請專利範圍第 7 4 項之方法，其中該催化劑是酸性氫形式。

7 6 . 如申請專利範圍第 7 5 項之方法，其中該催化劑係藉著在昇高溫度下於一含有足以轉化附聚物中之矽石成第二沸石之烴離子源的離子性水溶液中，使一含有該第一沸石之第一晶體的結合以矽石之附聚物而製備。

7 7 . 如申請專利範圍第 7 1 項之方法，其中該催化劑是一含有 2 至 4 0 重量 % 焦炭之經預選擇化的催化劑。

六、申請專利範圍

78 . 如申請專利範圍第 77 項之方法，其中該第一沸石是具有 $20 : 1$ 至 $150 : 1$ 之矽石對氧化鋁莫耳比之鋁矽酸鹽沸石。

79 . 如申請專利範圍第 78 項之方法，其中該第二沸石是具有大於 $200 : 1$ 之矽石對氧化鋁莫耳比之鋁矽酸鹽沸石。

80 . 如申請專利範圍第 79 項之方法，其中該第一沸石及第二沸石具有選自 MFI 及 MEL 之結構型。

81 . 如申請專利範圍第 80 項之方法，其中該第二沸石是亞矽酸鹽或亞矽酸鹽 2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

380121

修正
補充 本87年2月7日

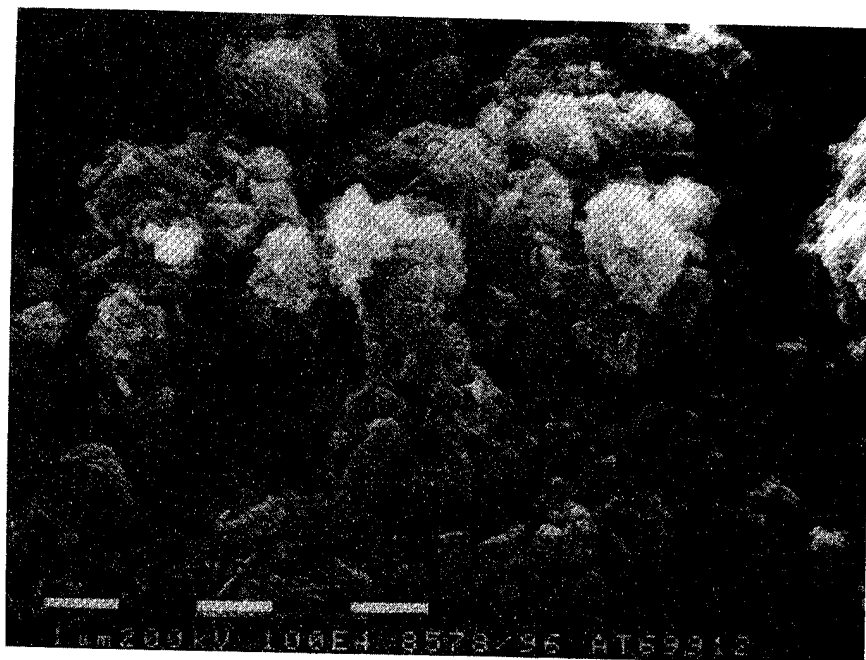


圖 1

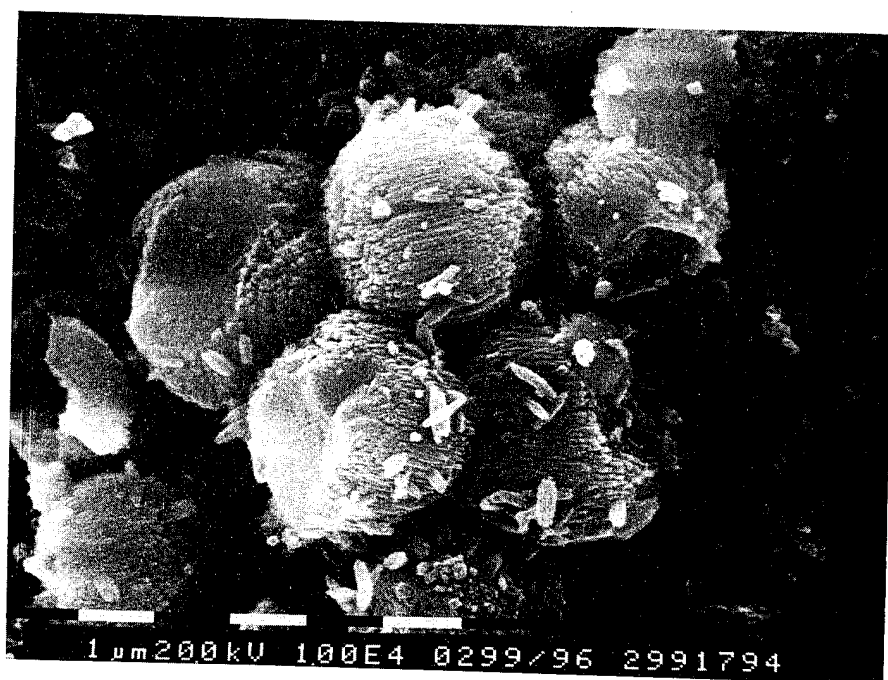


圖 2

380121

修正
補充 本87年2月7日

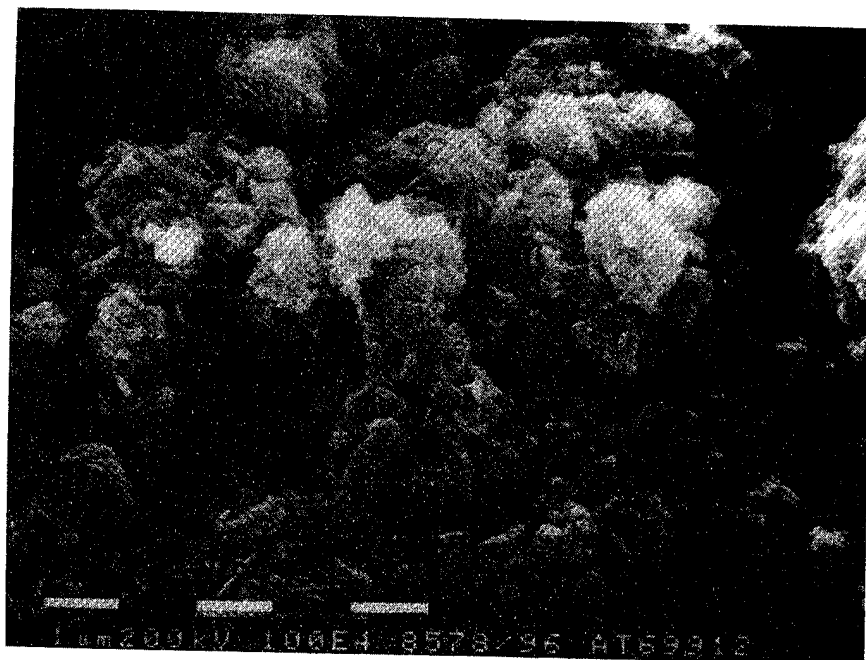


圖 1

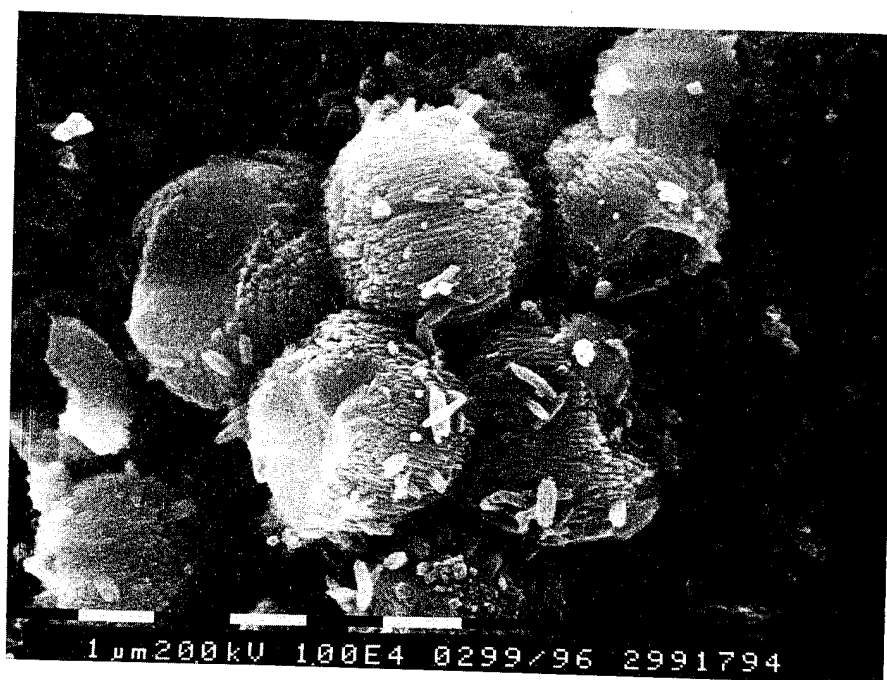


圖 2