



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I634076 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：103126637

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 04 日

(51)Int. Cl. : C01B39/18 (2006.01) C01B39/20 (2006.01)
C01B39/02 (2006.01)

(30)優先權：2013/08/05 法國 1357763

(71)申請人：法商愛克瑪公司 (法國) ARKEMA FRANCE (FR)
法國(72)發明人：布佛 路迪凡 BOUVIER, LUDIVINE (FR)；路茲 席索 (FR)；伯席隆 奎特利
PERSILLON, QUITTERIE (FR)；尼克拉斯 瑟區 NICOLAS, SERGE (FR)；拉康
堤 伊凡 LECOMTE, YVAN (FR)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200911361A CN 1109653C

WO 2007/043731A1

2013 年 6 月 14 日線上出版，RSC Advances，Vol.3 (35)，p.15075~15084，

「Synthesis and structural properties of hierarchically structured
aluminosilicates with zeolite Y (FAU) frameworks」，Baoyu Liu 等撰寫

審查人員：李東秀

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：1 共 26 頁

(54)名稱

以介孔性沸石為主之沸石材料

ZEOLITE MATERIAL BASED ON MESOPOROUS ZEOLITE

(57)摘要

本發明係關於呈聚結體形式之沸石材料，該等沸石材料包含至少一種介孔性沸石且具有介孔性沸石之特徵(即與微孔隙度相關之性質)及無介孔性沸石之沸石聚結體之機械性質二者。

本發明亦係關於用於製備呈該聚結體形式之該等沸石材料之方法。

The present invention relates to zeolite materials in the form of agglomerates comprising at least one mesoporous zeolite and having both the characteristics of mesoporous zeolites, the properties associated with microporosity and the mechanical properties of zeolite agglomerates without mesoporous zeolite.

The invention also relates to the process for preparing the said zeolite materials in the form of agglomerates.

指定代表圖：

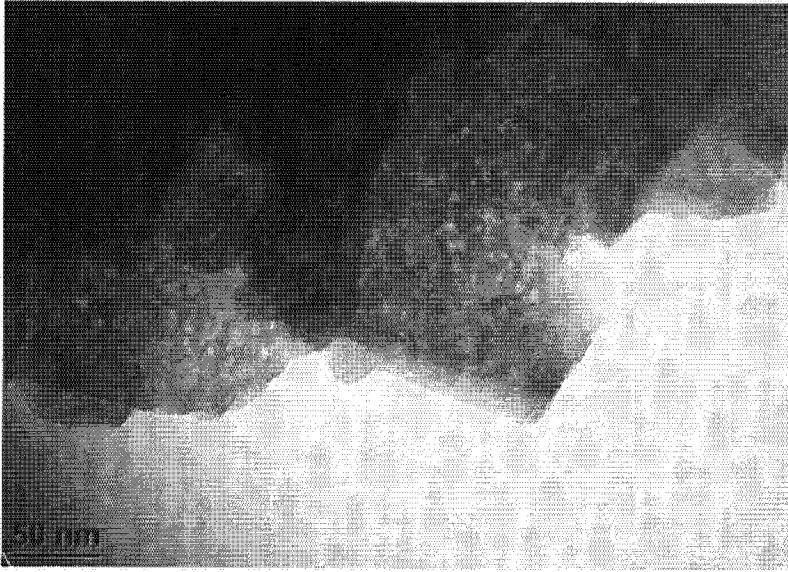


圖 1b

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

以介孔性沸石為主之沸石材料

ZEOLITE MATERIAL BASED ON MESOPOROUS ZEOLITE

本發明係關於呈包含至少一種介孔性沸石之聚結體形式之沸石材料，且亦係關於製備該等聚結型沸石材料之製程。

介孔性沸石可大量用於許多工業領域內，用作觸媒及觸媒載體二者，且亦用作吸附劑，此乃因其用[表面積/體積]比率表達之大孔隙度允許其容易與分子接觸以達到粒子核心並在大表面積上反應，從而增強該等材料之催化及/或吸附性質。

經由表面活性劑結構化效應合成無機介孔性固體首次闡述於專利US 3 556 725中。

Mobil公司在1990年代開展大量關於介孔性無機固體、尤其關於(鋁)矽酸鹽化合物、且更特定而言化合物MCM 41 (即 Mobil Composition Of Matter 41)之研究，其合成製程闡述於 *Nature*, (1992)，第359卷，第710頁至第712頁中，其係許多後續科學專利及文章之標的物。

該等介孔性材料現在實驗室規模上在其孔結構及分佈及其合成模式方面且在其作為觸媒及/或吸附劑之可能應用方面均眾所周知。

該等介孔性無機材料具有在水之存在下熱不穩定之主要缺點，此極大限制工業應用。

針對介孔性無機固體之研究導致藉由各種製程獲得之介孔性沸石之發展，如(例如) Feng-Shou Xiao等人之文章 (*Hierarchically*

Structured Porous Materials, (2012), 435-455, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany 978-3-527-32788-1)中所闡述。

所設想之一途徑為使用最初合成之呈粉末形式之沸石晶體之後處理之途徑。該等後處理係(例如)利用水蒸氣處理、接著為導致脫鋁之酸性及/或鹼性處理、接著進行其他處理以去除網絡外物質。

專利 US 8 486 369 及專利申請案 US 2013/0 183 229、US 2013/0 183 231 及專利申請案 WO 2013/106 816 係闡釋該等藉由繼蒸氣之後之各種處理、且然後利用酸並在之存在下表面活性劑製備介孔性結構之沸石之製程的實例。

該等製程具有產生較大孔體積之趨勢，但相對應地使初始沸石粉末之結晶度極大地降低，其幾乎減半。此外有必要採取其他燒灼處理以穩定沸石框架，以去除網絡外鋁原子且從而能夠實施後續加熱處理。

因此，該等製程因相繼多個步驟而執行起來極為麻煩，該等步驟極不經濟且從而難以工業化。另外，眾多步驟具有使沸石結構脆化且因此降低該等沸石之固有性質之趨勢。

此係如今直接進行介孔性沸石之合成而無在先前技術中已知之後處理較佳之原因。各種出版物顯示介孔性沸石之實驗室合成之可行性，且舉例而言，尤其注意專利申請案 WO 2007/043 731 及 EP 2 592 049，其中基於表面活性劑實施介孔性沸石之合成，且尤其 TPOAC 類型([3-(三甲氧基矽基)丙基]十八烷基二甲基氯化銨)之介孔性沸石之合成。

再其他出版物闡釋該等研究，例如 R. Ryoo 之出版物(*Nature Materials*, (2006)，第5卷，第718頁)，其闡釋具有間隙孔之 LTA 之合成，或 W. Schwieger 之出版物(*Angew. Chem. Int. Ed.*, (2012), **51**, 1962-

1965)，其闡述使用TPHAC ([3-(三甲氧基矽基)丙基]十六烷基二甲基氯化銨)作為結構化劑合成介孔性FAU (X)。

然而，目前不存在任何關於製備以介孔性沸石為主之聚結體之說明，在該等聚結體中該等介孔性沸石之具體性質、特定而言其微孔隙度得以保留。因此，目前在(尤其)液體及/或氣體分離之領域、離子交換領域或催化領域中仍沒有任何使用具有高微孔隙度且包含至少一種介孔性沸石之該等沸石聚結體之工業應用。

應記得，工業、且尤其上文所提及之應用領域在大多數情形下使用沸石聚結體。事實上，合成沸石通常係在矽鋁酸鹽凝膠之成核及結晶之過程之後獲得，其中所產生微晶之大小為約1微米至幾微米：然後將其稱為呈粉末形式之沸石晶體。

該等粉末不易於在工業上使用，此乃因其由於流動性較差而難以操縱，其產生大量壓力損失及物流在床內之較差分佈，尤其在涉及流動中流體之動態過程中亦如此。

因此，該等粉末之聚結形式較佳，其更常稱為沸石聚結體且其可呈顆粒、繩股、擠出物或其他聚結體之形式，該等形式可能係藉由擠出、製粒、霧化或熟習此項技術者所熟知之其他聚結技術來獲得。該等聚結體沒有粉狀材料所固有之缺點。

該等聚結體通常係由沸石晶體及黏結劑組成，該黏結劑對於沸石所預期之應用常為惰性的，該黏結劑意欲確保沸石晶體之黏結性並給予其用於預期工業應用之足夠且必需之機械強度。

因此，本發明之一目的係提出呈聚結形式之包含至少一種介孔性沸石之沸石材料。作為另一目的，本發明提出呈聚結形式之包含至少一種介孔性沸石之沸石材料，且其具有當與先前技術材料相比較時經改良之結晶度性質。

再一目的在於提供呈聚結形式之包含至少一種介孔性沸石之沸

石材料之製備製程，該製程可容易工業化，且當與先前技術中所已知之製造聚結體之製程相比較時在成本及持續時間方面得到改良，而同時避免該材料中所存在之介孔性沸石之性質之劣化。

更特定而言，本發明之一目的在於提出聚結型沸石材料，其具有起始介孔性沸石之純度、結晶度及孔分佈性質且此外具有良好機械強度及最佳化結晶度，且從而在(例如)催化(觸媒或觸媒載體)領域內或在動態或靜態分離、吸附或離子交換過程中使容易且高效的工業用途成為可能。

再其他目的將根據本發明之以下說明而顯現。

申請人已發現，可完全或至少部分地克服先前技術中所提及之缺點並以經濟且最佳化之方式製造包含至少一種介孔性沸石之聚結型沸石材料，維持該至少一種介孔性沸石之初始微孔隙度性質，即用於製備該聚結型材料之介孔性沸石在該材料中保留其所有微孔隙度。

聚結型材料具有高位準之結晶度並被賦予足以在動態或靜態吸附或離子交換過程中使用之密度及機械性質。

除非在本發明說明書中另有所示，否則所指示比例為重量比例，針對固體成份以基於在950°C下實施1小時煅燒之煅燒當量計算。

本發明係關於包含至少一種介孔性沸石及視情況一或多種非介孔性沸石之聚結型沸石材料，該材料具有至少以下特徵：

- 基於聚結體之總重量，至少70重量%、較佳地至少80重量%、更佳地至少90重量%之總沸石含量，
- 大於或等於30%、較佳地大於或等於50%、更佳地大於或等於70%、甚至更優先地大於或等於80%且有利地大於或等於90%之介孔性沸石含量，
- 小於或等於30%、較佳地小於或等於20%且有利地小於或等於10%之黏結劑含量(表示為在950°C下實施1小時煅燒之後之無水百

分數)，

- 小於或等於7 mm、較佳地介於0.05 mm與7 mm之間、更佳地介於0.2 mm與5 mm之間且更優先地介於0.2 mm與2.5 mm之間(且包括極限值)之平均體積直徑(D50)或長度(當材料不為球形時之最大尺寸)，及

- 對於平均體積直徑(D50)或長度(當材料不為球形時之最大尺寸)小於1 mm之材料，根據標準ASTM 7084-04所量測介於0.5 MPa與3 MPa之間、較佳地介於0.75 MPa與2.5 MPa之間(且包括極限值)之團塊抗碎強度(BCS)，

- 或，對於平均體積直徑(D50)或長度(當材料不為球形時之最大尺寸)大於或等於1 mm之材料，根據標準ASTM D 4179 (2011)及ASTM D 6175 (2013)所量測介於0.5 daN與30 daN之間、較佳地介於1 daN與20 daN之間(且包括極限值)之顆粒抗碎強度。

根據較佳實施例，本發明材料亦具有介於 0.4 g.cm^{-3} 與 1 g.cm^{-3} 之間(且包括極限值)之每單位體積表觀質量。

在本發明中，聚結體包含至少一種介孔性沸石，該介孔性沸石有利地選自Si/Al原子比介於1與1.4之間(且包括極限值)之LTA、EMT及FAU結構之介孔性沸石，且較佳地選自X、MSX及LSX類型之FAU結構之介孔性沸石。術語「沸石MSX」(中等二氧化矽X)意指Si/Al原子比介於約1.05與約1.15之間(且包括極限值)之FAU類型之沸石。術語「沸石LSX」(低二氧化矽X)意指Si/Al原子比等於約1之FAU類型之沸石。

該介孔性沸石呈利用掃描電子顯微鏡(SEM)量測平均數值直徑小於 $20 \text{ }\mu\text{m}$ 、較佳地介於 $0.1 \text{ }\mu\text{m}$ 與 $20 \text{ }\mu\text{m}$ 之間、較佳地介於 0.1 與 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 之間、較佳地介於 $0.5 \text{ }\mu\text{m}$ 與 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 之間且更佳地介於 $0.5 \text{ }\mu\text{m}$ 與 $5 \text{ }\mu\text{m}$ 之間(且包括極限值)之晶體形式。

在本發明中，術語「介孔性沸石」意指藉由稍後闡述之t-圖法定義之介孔性外表面積介於 $40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 與 $400 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 之間且較佳地介於 $60 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 與 $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 之間(且包括極限值)之沸石。擴展而言，出於本發明之目的，「非介孔性沸石」係藉由稍後闡述之t-圖法定義之介孔性外表面積視情況嚴格小於 $40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 之沸石。

本發明沸石吸附劑之間隙孔可容易藉由使用透射電子顯微鏡(TEM)觀測辨別，如(例如) US 7 785 563中所闡述。

根據較佳實施例，本發明製程使用包含沸石^{飛石}LTA、EMT及FAU，且較佳地FAU之介孔性晶體之沸石吸附劑。術語「介孔性」意指與微孔隙度組合具有奈米大小之內腔(中孔隙度)且可容易藉由使用透射電子顯微鏡(TEM)觀測辨別之沸石晶體(微孔性)，如(例如) US 7 785 563中所闡述。

如US 7 785 563中所指示，藉由透射電子顯微術(TEM)觀測可檢查沸石粒子是否為固體沸石晶體(即非介孔性)或固體沸石晶體聚結物或介孔性晶體。較佳地，本發明製程之吸附劑含有相對於所有晶體以數量計大於等於30%、較佳地大於或等於50%、更佳地大於或等於70%、更優先地甚至更優先地大於或等於80%且有利地大於或等於90%之量之介孔性沸石晶體(且非固體晶體)。此統計分析係藉由分析至少50個TEM影像來有利地實施。

本發明沸石材料中所包括之介孔性沸石之晶體(單獨或作為與其他非介孔性沸石晶體之混合物)係利用黏結劑聚結。根據本發明之較佳態樣，黏結劑含量係儘可能地低，以使沸石材料之沸石含量最佳化。

本發明沸石聚結型材料中所包括之黏結劑包含黏土或黏土之混合物，且較佳地係由其組成。該等黏土較佳地選自高嶺土(kaolin)、高嶺石(kaolinite)、珍珠陶土、狄克石(dickite)、多水高嶺土、厄帖浦

石(attapulgite)、海泡石、蒙脫石、膨潤土、伊萊石(illite)及偏高嶺土以及其兩者或更多者以所有比例之混合物。

在本發明中，術語「黏結劑」意指確保本發明聚結型沸石材料中之沸石晶體之黏結性之聚結黏結劑。此黏結劑亦與沸石晶體不同，此乃因在煅燒後其不具有任何沸石結晶結構，出於該原因黏結劑常稱為惰性的，且更確切而言對於吸附及/或離子交換為惰性的。

根據尤佳態樣，本發明聚結型沸石材料中所存在之黏結劑僅僅係由一或多種黏土、且較佳地僅一種黏土組成。

本發明聚結型沸石材料亦可以介於0%與5%之間、較佳地介於0%與1%之間且更佳地介於0%與0.5%之間(包括極限值)之量包含一或多種其他組份，該等百分數係基於重量相對於聚結型沸石材料之總重量來表示。此或該等其他組份通常為殘餘添加劑，及用於合成該聚結型沸石材料之其他助劑，及特定而言將於本說明書中稍後闡述之彼等。

該等其他組份之實例尤其包括添加劑在煅燒後之灰燼、二氧化矽及諸如此類。應理解，該等其他組份通常以殘餘物或痕量物之形式存在且不用於向包含至少一種本發明介孔性沸石之聚結型沸石材料提供任何黏結或黏著性質。

本發明聚結型沸石材料可呈各種形式，例如熟習此項技術者熟知之彼等，該等熟習此項技術者為粉末或晶體、尤其沸石晶體之聚結方面之專家，且例如並以非限制性方式，本發明聚結型沸石材料可呈珠粒、繩股、擠出物或諸如此類之形式。

此外，觀測到，在藉由後處理獲得中孔隙度之沸石(例如在WO 2013/106 816中)之情形下，當介孔性外表面積增加時微孔體積極大降低。另一方面，在本發明沸石之情形下，在晶體合成(直接合成)期間產生中孔隙度，且觀測到吸附劑之微孔體積保持實質上恆定，甚至當介孔性外表面積增加時亦如此。此顯示，與先前技術之介孔性沸石吸

附劑不同，本發明沸石吸附劑具有高介孔性外表面積 及高微孔體積二者。

根據另一態樣，本發明之標的物亦為製備先前所闡述聚結型沸石材料之製程，其包含至少如下步驟：將至少一種介孔性沸石視情況與一或多種添加劑、與至少一種黏結劑以先前所指示比例混合，及根據熟習此項技術者所已知之任何方法、例如藉由擠出、製粒、霧化或熟習此項技術者熟知之其他聚結技術使聚結型材料成型。

根據較佳實施例，本發明製程包含至少以下步驟：

a)使至少一種介孔性沸石之晶體利用包含至少80%視情況可沸石化之黏土或黏土之混合物之黏結劑、並利用最多5%之添加劑且亦利用允許聚結型材料成型之量之水聚結，該等晶體之數量平均直徑介於0.1 μm 與20 μm 之間、較佳地介於0.1 μm 與10 μm 之間、更佳地介於0.5 μm 與10 μm 之間且甚至更優先地介於0.5 μm 與5 μm 之間，其Si/Al原子比介於1與1.4之間(且包括極限值)，且其藉由稍後闡述之t-圖法定義之間隙孔外表面積介於40 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ 與400 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ 之間且較佳地介於60 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ 與200 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ 之間(且包括極限值)；

b)在介於50°C與150°C之間之溫度下乾燥聚結體；

c)在高於150°C、通常介於180°C與800°C之間且優先地介於200°C與650°C之間之溫度下在利用氧化及/或惰性氣體、尤其利用諸如氧氣、氮氣、空氣、乾空氣及/或脫碳酸空氣、視情況乾燥及/或脫碳酸的氧氣空乏之空氣等氣體沖洗的同時煅燒步驟b)之聚結體若干小時(例如2小時至6小時)；

d)視情況藉由將步驟c)中所獲得之聚結體放置與鹼性溶液接觸來使黏結劑沸石化；

e)視情況藉由將步驟c)或步驟d)之聚結體放置與至少一種鹼金屬

或鹼土金屬鹽之溶液接觸來使其進行陽離子交換；

f) 且然後將步驟d)或e)中所獲得之聚結體洗滌並在步驟b)中所闡述條件下乾燥，及

g)藉由在步驟c)中所闡述之條件下活化步驟f)中所獲得之聚結體來產生聚結型沸石材料。

若聚結步驟a)中所用之至少一種介孔性沸石欲預先經歷一或多次陽離子交換，則其並不背離本發明之上下文。在此情形下，步驟e)因此而變得不必要。

根據本發明之較佳模式，出於吸附之目的在乾燥後及/或在煅燒後及/或在離子交換後由此獲得之粉末(沸石晶體)藉助惰性黏結劑以其目前形式聚結。

根據本發明製程之完全較佳實施例，在犧牲模板之存在下實施在步驟a)中所製備沸石晶體之聚結，該犧牲模板意欲出於在沸石中產生中孔隙度且由此獲得介孔性沸石之目的根據所已知熟習此項技術者方法(例如藉由煅燒)移除。

所用犧牲模板可為熟習此項技術者已知之任何類型且尤其專利申請案WO 2007/043 731中所闡述之彼等。根據較佳實施例，犧牲模板有利地選自有機矽烷且更優先地選自[3-(三甲氧基矽基)丙基]十八烷基二甲基氯化銨、[3-(三甲氧基矽基)丙基]十六烷基二甲基氯化銨、[3-(三甲氧基矽基)丙基]十二烷基二甲基氯化銨、[3-(三甲氧基矽基)丙基]辛基氯化銨、N-[3-(三甲氧基矽基)丙基]苯胺、3-[2-(2-胺基乙基胺基)乙基胺基]丙基三甲氧基矽烷、N-[3-(三甲氧基矽基)丙基]-N'-(4-乙烯基苄基)乙二胺、三乙氧基-3-(2-咪唑啉-1-基)丙基矽烷、1-[3-(三甲氧基矽基)丙基]脲、N-[3-(三甲氧基矽基)丙基]乙二胺、[3-(二乙基胺基)丙基]三甲氧基矽烷、(3-縮水甘油基氧基丙基)三甲氧基矽烷、甲基丙烯酸3-(三甲氧基矽基)丙酯、[2-(環己烯基)乙基]三乙氧

基矽烷、十二烷基三乙氧基矽烷、十六烷基三甲氧基矽烷、(3-胺基丙基)三甲氧基矽烷、(3-巰基丙基)三甲氧基矽烷、(3-氯丙基)三甲氧基矽烷及其二者或更多者以所有比例之混合物。

在上文所列示犧牲模板中，[3-(三甲氧基矽基)丙基]十八烷基二甲基氯化銨或TPOAC尤其最佳。

亦可使用較高莫耳質量之犧牲模板，例如PPDA (聚合物聚二烯丙基二甲基銨)、PVB (聚乙烯丁醛)及增加間隙孔之直徑之領域內已知之其他寡聚合化合物。

移除犧牲模板之其他步驟可在本發明聚結型沸石材料之製備製程期間隨時實施。因此，該犧牲模板之移除可有利地藉由煅燒沸石晶體在聚結步驟a)之前或另一選擇為伴隨步驟c)實施。

若在聚結之前之沸石欲經歷一或多次與鹼性金屬或鹼土金屬鹽之相繼交換，則其並不背離本發明之上下文。

然後，使經乾燥晶體經受煅燒，此步驟對於釋放微孔隙度(水之移除)及中孔隙度(結構化劑之移除)二者係必需的。另外，煅燒使得可去除犧牲模板。此煅燒步驟可根據熟習此項技術者已知之任何煅燒方法來實施，例如，以非限制性方式，包含犧牲模板之沸石晶體之煅燒可在氧化及/或惰性氣體之沖洗下、尤其利用諸如氧氣、氮氣、空氣、乾空氣及/或脫碳酸空氣、視情況乾燥及/或脫碳酸的氧氣空乏之空氣等氣體在一或多個高於150℃、通常介於180℃與800℃之間且優先地介於200℃與650℃之間之溫度下實施若干小時(例如介於2小時與6小時之間)。氣體之性質、溫度升高斜坡及連續溫度穩定階段及其持續時間將隨犧牲模板之性質來調適。

步驟a)中所用介孔性沸石晶體及聚結體中之介孔性沸石晶體之大小係藉由利用掃描電子顯微鏡(SEM)觀測來量測。此SEM觀測亦使得可證實非沸石相之存在，該非沸石相包含(例如)殘餘黏結劑(在沸石化

步驟期間未經轉化)或聚結體中之任何其他非晶形相。在本發明之說明書中，術語「數值平均直徑」或「大小」係用於沸石晶體。用於量測該等量級之方法稍後於本說明書中解釋。

聚結及成型(步驟a)可根據熟習此項技術者所已知之任何技術來實施，例如擠出、壓實、於製粒盤、製粒鼓上聚結、霧化及諸如此類。所用聚結黏結劑及沸石之比例通常為先前技術之彼等，即每95重量份數至70重量份數之沸石介於5重量份數與30重量份數之間之黏結劑。步驟a)中所用聚結體無論呈珠粒、擠出物還是諸如此類之形式通常均具有小於或等於7 mm、較佳地介於0.05 mm與7 mm之間、更佳地介於0.2 mm與5 mm之間且更優先地介於0.2 mm與2.5 mm之間之數量平均體積直徑或長度(當其不為球形時之最大尺寸)。

在步驟a)期間，除了沸石晶體及黏結劑以外，亦可添加一或多種添加劑。添加劑優先地為有機的，例如木質素、澱粉、羧甲基纖維素、表面活性劑(陽離子型、陰離子型、非離子型或兩性離子型)分子，意欲藉由改變流變學及/或結合力來促進沸石/黏土漿體之處置或給予最終聚結體滿意性質(尤其在大孔隙度方面)。可優先地提及(但未窮盡一切)甲基纖維素及其衍生物、木質磺酸鹽、多羧酸及羧酸共聚物、其胺基衍生物及其鹽、尤其鹼金屬鹽及銨鹽。添加劑係以0%至5%且較佳地0.1%至2%之比例引入。

添加劑亦可為液體及/或固體二氧化矽之來源，較佳地該等固體之總質量之佔1%至5%。二氧化矽之可選來源可為熟習此項技術者(其為沸石合成方面之專家)已知之任何類型，例如膠質二氧化矽、矽藻土、珍珠岩、飛灰、砂或任何其他形式之固體二氧化矽。

在煅燒步驟c)期間，氣體之性質、溫度升高斜坡及連續溫度穩定階段以及其各別持續時間將隨來調適欲移除犧牲模板之性質並隨聚結步驟a)中所用黏結劑之性質來調適。

在可選步驟d)期間，聚結黏結劑之沸石化係根據熟習此項技術者現所熟知之任何方法來實施且可藉由(例如)將步驟c)之產物浸漬於鹼性溶液中來實施，該鹼性溶液通常為水性的(例如氫氧化鈉及/或氫氧化鉀水溶液)。

本發明聚結型沸石材料具有介孔性沸石之特徵，且亦尤其具有自先前技術已知之習用聚結型沸石(即其中沸石係非介孔性的)之機械性質。

更特定而言，本發明聚結型沸石材料顯示可維持聚結型沸石材料內之沸石之結晶度及中孔隙度並獲得未經劣化且機械強勁之聚結型沸石材料。另外，利用本發明介孔性沸石製備聚結型沸石材料之製程係執行起來容易、快速且經濟且從而可容易利用最少之步驟工業化之製程。

以下實例闡釋本發明之標的物，並僅作為指南給出，然而，並不意欲以任何方式限制本發明之各種實施例。

在以下實例中，聚結體之物理性質係藉由熟習此項技術者已知之方法來評估，在下文中回顧主要方法。

沸石吸附劑之燒失量：

燒失量係在氧化氛圍下藉由在空氣中在 $950^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$ 之溫度下煅燒樣品來測定，如標準NF EN 196-2 (2006年4月)中所闡述。量測標準偏差小於0.1%。

純度之量測：

聚結體中沸石相之純度係藉由熟習此項技術者已知之縮寫為XRD之X射線散射分析來評估。此鑑別係於Brüker之XRD機器上實施。

此分析使得可鑑別所分析固體中存在之結晶相，此乃因每一沸石結構均具有由繞射峰之位置並由其相對強度所定義之獨特繞射光譜

(或繞射圖)。

將聚結型沸石材料研磨且然後藉由簡單機械壓實在樣品固持器上展開並鋪平。

在Brüker D5000機器上實施之繞射光譜(或繞射圖)之獲得條件係如下：

- 在40 kV – 30 mA下所用之Cu管；
- 狹縫大小(發散、擴散及分析) = 0.6 mm；
- 過濾器：Ni；
- 旋轉樣品裝置：15 rpm；
- 量測範圍： $3^{\circ} < 2\theta < 50^{\circ}$ ；
- 增量： 0.02° ；
- 每增量之計數時間：2秒。

所獲得繞射光譜(或繞射圖)之解釋係在EVA下使用2011版基本ICCD PDF-2辨別各相來實施。

沸石X部分之量係藉由XRD分析來量測。此分析係在Brüker牌機器上實施且然後使用來自公司Brüker之TOPAS軟體評估沸石X部分之量。

藉由X射線繞射之定性及定量分析

此分析使得可辨別分析固體中所存在之結晶相，此乃因每一沸石結構均具有藉由繞射峰位置並藉由其相對強度所定義之獨特繞射圖(或繞射光譜)。

將聚結型沸石材料研磨且然後鋪開並藉由簡單機械壓實在樣品固持器上變平整。在D5000 Brüker機器上實施之繞射圖之獲得條件係如下：

- 在40 kV – 30 mA下所用之Cu管；
- 狹縫大小(發散、散射及分析) = 0.6 mm；

- 過濾器：Ni；
- 旋轉樣品裝置：15 rpm；
- 量測範圍： $3^{\circ} < 2\theta^{\circ} < 50^{\circ}$ ；
- 增量： 0.02° ；
- 每增量之計數時間：2秒。

所獲得繞射光譜(或繞射圖)之解釋係利用EVA軟體使用2011版基本ICDD PDF-2辨別各相來實施，此使得可展示完美結晶相。

沸石X部分以重量計之量係藉由XRD分析來量測：此方法亦用於量測沸石LTA、EMT及其他FAU部分之量。此分析係在Brüker機器上實施，且然後藉助來自公司Brüker之TOPAS軟體評估沸石X或LTA、EMT及其他FAU部分之重量。

微孔體積之量測：

微孔體積之量測係經由標準方法來估計，例如Dubinin-Raduskevitch體積之量測(77 K液氮或87 K液氬之吸附)。

The Dubinin-Raduskevitch體積係自諸如氮氣或氬氣等氣體在其液化溫度下隨沸石結構之孔徑而變之吸附等溫線之量測來測定：氬氣將經選擇用於LTA且氮氣將經選擇用於FAU。在吸附之前，在真空($P < 6.7 \times 10^{-4}$ Pa)下使沸石吸附劑在介於300°C與450°C之間脫氣介於9小時與16小時之間之時間。然後在來自Micromeritics之ASAP 2020型機器上實施吸附等溫線之量測，在介於0.002與1之間之 P/P_0 相對比壓力下取至少35個量測點。微孔體積係根據來自所獲得等溫線之Dubinin及Raduskevitch藉由應用標準ISO 15901-3 (2007)來測定。根據Dubinin-Raduskevitch等式評估之微孔體積係以每克吸附劑之液體吸附物 cm^3 表示。量測不確定性係 $\pm 0.003 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ 。

經由t-圖法量測間隙孔外表面積(m^2/g)：

t-圖計算法利用吸附等溫線 $Q_{\text{ads}} = f(P/P_0)$ 之數據且使得可計算

微孔表面積。外表面積可自其推導出 藉由測定以 m^2/g 計算總孔表面積($\text{BET } S = \text{微孔表面積} + \text{間隙孔外表面積}$)之BET表面積之差異。

為經由t-圖法計算微孔表面積，繪製隨層之 $t = \text{厚度}$ 而變之曲線 $Q_{\text{ads}} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ ，該厚度取決於將在參照無孔固體上形成之分壓 P/P_0 ($\log (P/P_0)$ 之 t 函 數： Harkins-Jura 等 式 適 用： $[13.99/(0.034 - \log(P/P_0))^{0.5}]$ 。在介於0.35 nm與0.5 nm之間之間隔 t 中，可繪製在吸附原點 Q 處界定 y 軸之直線，此使得可計算微孔表面積。若固體不為微孔性的，則該直線穿過0。

藉由透射電子顯微術觀測間隙孔結構

在用研鉢研磨吸附劑後，利用超音波處理將所獲得之粉末分散於乙醇中1分鐘。將一滴該溶液置於顯微鏡格柵上。將樣品在環境條件下乾燥。

在120 kV之電壓利用透射電子顯微鏡(來自FEI之CM 200)實施觀測。圖1a及1b顯示在 $\times 220\ 000$ 之放大率下獲得之參照吸附劑(圖1a)及本發明吸附劑(圖1b)之TEM影像。圖1b之影像使得可使間隙孔之存在可視化並估計其直徑。

晶體之粒徑：

如先前所指示藉由利用掃描電子顯微鏡(SEM)觀測來實施步驟a)中所用介孔性沸石晶體及聚結體中所含沸石晶體之數量平均直徑之估計。

為估計樣品上之沸石晶體之大小，在至少5000之放大率下獲取一組影像。然後使用專用軟體(例如來自編輯LoGraMi之Smile View軟體)量測至少200個晶體之直徑。準確度為約3%。

團塊抗碎強度：

根據 Shell 方法系列 SMS1471-74 (Shell 方法系列 SMS1471-74 「Determination of Bulk Crushing Strength of Catalysts. Compression-

Sieve Method」)與由公司Vinci Technologies出售之「BCS測試器」機器組合來表徵本發明中所闡述沸石吸附劑之床之抗碎強度。最初意欲用於表徵大小介於3 mm與6 mm之間之觸媒之此方法係基於使用使得尤其可分離壓碎期間產生之細屑之425 μm 篩子。425 μm 篩子之使用仍適於直徑大於1.6 mm之粒子，但必須根據期望表徵之聚結體之粒徑進行調適。

顆粒抗碎強度：

使用由Vinci Technologies出售之顆粒抗碎強度機器根據標準ASTM D 4179及D 6175測定機械顆粒抗碎強度。

Si/Al比率之量測：

在波長分散式光譜儀(WDXRF) (例如來自公司Brüker之Tiger S8機器)上藉由該聚結型沸石材料之元素化學分析、且更確切而言藉由標準NF EN ISO 12677 (2011)中所闡述之X射線螢光化學分析評估本發明聚結型沸石材料之Si/Al比率。X射線螢光光譜具有幾乎不依賴於元素之化合作用之優勢，此定量地且定性地提供確切測定。

小於0.4重量%之量測不確定性通常係在針對每一氧化物、尤其針對 SiO_2 及 Al_2O_3 校準後獲得。Si/Al原子比之量測不確定性為 $\pm 5\%$ 。

實例1：利用添加成核凝膠及生長凝膠以TPOAC/ Al_2O_3 比率= 0.04合成類型X之介孔性沸石

a) 在攪拌反應器中利用Archimedean螺桿以300 rpm製備生長凝膠。

以以下方式製備生長凝膠：在配備有加熱套、溫度探針及攪拌器之不銹鋼反應器中藉由在25°C下將含有119 g之氫氧化鈉(NaOH)、128 g之氧化鋁三水合物($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，含有65.2重量%之 Al_2O_3)及195.5 g之水之鋁酸鹽溶液以300 rpm之攪拌速度在含有565.3 g之矽酸鈉、55.3 g之NaOH及1997.5 g之水之矽酸鹽溶液中混合25分鐘。

生長凝膠之化學計量學係如下：3.48 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/3.07 \text{ SiO}_2/180$

H₂O。利用在25℃下以300 rpm攪拌25分鐘來實施生長凝膠之均質化。

b) 成核凝膠之添加

在25℃下將以與生長凝膠相同之方式製備並在40℃下成熟1小時之組成為12 Na₂O/Al₂O₃/10 SiO₂/180 H₂O之61.2 g成核凝膠(即2重量%)添加至生長凝膠中，同時以300 rpm攪拌。在以300 rpm均質化5分鐘後，將攪拌速度降至100 rpm並繼續攪拌30分鐘。

c) 將結構化劑引入反應介質中

以300 rpm之攪拌速度將27.3 g TPOAC存於甲醇(MeOH)中之60%溶液引入反應介質中(TPOAC/Al₂O₃莫耳比= 0.04)。在25℃下以300 rpm實施成熟步驟1小時，然後開始結晶。

d) 結晶

將攪拌速度降至50 rpm，並將反應器套之標稱溫度設定在80℃下，以使得反應介質之溫度經80分鐘升高至75℃。在22小時之75℃下之穩定階段後，藉由使冷水循環穿過該套來冷卻反應介質以停止結晶。

e) 過濾/洗滌

在燒結快上回收該等固體且然後用去離子水洗滌達中性pH。

f) 乾燥/煅燒

為表徵該產物，在烘箱中在90℃下實施乾燥8小時，且經乾燥產物之燒失量為23重量%。

釋放微孔隙度(水)及中孔隙度二者所必需之藉由移除結構化劑進行之經乾燥產物之煅燒係利用以下溫度曲線來實施：溫度30分鐘升高至200℃，然後在200℃之穩定階段下1小時，然後溫度3小時升高至550℃，且最後在550℃之穩定階段下1.5小時。

由此獲得255 g無水當量固體之沸石XPH；其代表相對於所佔用鋁之量為99 mol%之產率。藉由X射線螢光測定之ZPH之Si/Al比率等

於1.24。

出於對聚結型沸石材料之製備之比較目的，使用Si/Al原子比等於1.25之非介孔性市售沸石。此參照沸石係(例如)由公司CECA出售之Siliporite® G5 AP。

此實例1中所製備之介孔性沸石X之特徵及上文所列示參照沸石之特徵整理於下表1中：

-- 表1 --

	參照	非介孔性沸石X	介孔性沸石X (實例1)
合成	TPOAC/Al ₂ O ₃ 莫耳比	-	0.04
	合成時間(h)	-	24
在77 K下之氮吸 附等溫線	微孔體積(cm ³ /g)	0.342	0.335
	間隙孔外表面積(m ² /g)	35	105
	間隙孔大小(nm)	-	5至10
XRD光譜(繞射 圖)	結晶相	純X	純X
	結晶度X (%)	100	100
SEM	晶體大小(μm)	1.5	1至3

藉由密度泛函理論(DFT)方法利用圓柱孔模型表徵間隙孔之大小分佈。藉助TOPAS軟體使用2011版基本ICDD PDF-2計算結晶度之百分數。

實例2：介孔性沸石X聚結體(根據本發明)之製備

在下文中，所給質量係表示為無水當量。

製備由1600 g在實例1中獲得之介孔性沸石X晶體、350 g高嶺土、130 g以商標名Klebosol® 30出售之膠質二氧化矽(含有30重量% SiO₂及0.5% Na₂O)以及一定量之允許擠出混合物之水組成之均質混合

物。漿體在擠出前之燒失量為44%。

形成直徑為1.6 mm之擠出物。在通風烘箱中在80℃下將擠出物乾燥過夜。然後在550℃下在氮氣之沖洗下將其2小時，且然後在550℃下在乾的脫碳酸空氣之沖洗下煅燒2小時。

介孔性沸石X擠出物之機械顆粒抗碎強度為2.6 daN。其每單位體積表觀質量為0.64 g/cm³。

實例3：非介孔性沸石X聚結體(比較)之製備

以相同方式重複實例2之操作，用參照非介孔性沸石X代替介孔性沸石X。參照非介孔性沸石X擠出物之機械顆粒抗碎強度為2.5 daN。其每單位體積表觀質量為0.66 g/cm³。

由此觀測到，包含介孔性沸石X之本發明聚結型沸石材料具有與包含非介孔性沸石之聚結型沸石材料之彼等完全相當之機械性質及表觀密度。

因此，完全值得注意的是，本發明提供組合介孔性沸石之性質(即與微孔隙度相關之性質)及迄今已知沸石聚結體之機械性質二者之聚結型沸石材料。因此，可毫無疑問地設想本發明聚結型沸石材料在所有工業應用領域(例如催化、分離、吸附及諸如此類)內之用途。

實例4：實例2及3之聚結體相對於先前技術之聚結體之比較

使用專利申請案WO 2013/106 816 (PCT/US 2013/021 420)實例4表4中表之最後一列中所闡述之藉由非介孔性沸石X之後處理獲得之介孔性沸石用於此比較研究。

根據上文實例2中所闡述程序自此沸石NaX製備聚結體。

比較分析之結果呈現於下表2中：

-- 表2 --

聚結體	在77 K下之氮吸附等溫線		XRD光譜(繞射圖)	
	微孔體積 (cm^3/g)	間隙孔外表面積 (m^2/g)	結晶相	結晶度(%)
實例2 (根據本發明)	0.279	108	X	100%
實例3 (比較)	0.277	37	X	100%
根據WO 2013/106 816 (PCT/US 2013/021 420) 之表4 (比較比較)	0.170	90	X	46%

利用TOPAS軟體使用2011版基本ICDD PDF-2計算結晶度之百分數。

本發明聚結體具有顯著大於先前技術之彼等之微孔體積及至少當量之間隙孔外表面積。該等結果顯示，包含已藉由後處理獲得中孔隙度之沸石之聚結體具有效率顯著低於根據本發明製備之聚結體之孔隙度特徵。

【圖式簡單說明】

圖1a顯示在 $\times 220\ 000$ 之放大率下獲得之參照吸附劑之TEM影像。

圖1b顯示在 $\times 220\ 000$ 之放大率下獲得之本發明吸附劑之TEM影像。

【符號說明】

無

I634076

公告本

發明摘要

※ 申請案號：103126637

C01B39/18(2006.01)
C01B39/20(2006.01)
C01B39/02(2006.01)

※ 申請日：103.8.4

※IPC 分類：C01B

【發明名稱】

以介孔性沸石為主之沸石材料

ZEOLITE MATERIAL BASED ON MESOPOROUS ZEOLITE

【中文】

本發明係關於呈聚結體形式之沸石材料，該等沸石材料包含至少一種介孔性沸石且具有介孔性沸石之特徵(即與微孔隙度相關之性質)及無介孔性沸石之沸石聚結體之機械性質二者。

本發明亦係關於用於製備呈該聚結體形式之該等沸石材料之方法。

【英文】

The present invention relates to zeolite materials in the form of agglomerates comprising at least one mesoporous zeolite and having both the characteristics of mesoporous zeolites, the properties associated with microporosity and the mechanical properties of zeolite agglomerates without mesoporous zeolite.

The invention also relates to the process for preparing the said zeolite materials in the form of agglomerates.

【代表圖】

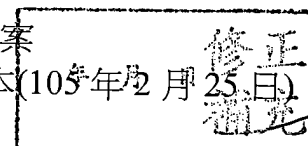
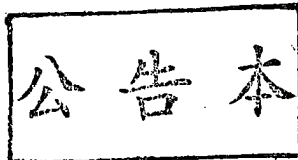
【本案指定代表圖】：第（1b）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無



申請專利範圍

1. 一種聚結型沸石材料，其包含至少一種介孔性沸石及不含或含有一或多種非介孔性沸石，該材料具有至少以下特徵：
基於聚結體之總重量，至少70重量%之總沸石含量，
大於或等於30%之介孔性沸石含量，
在950℃下實施1小時煅燒之後，小於或等於30%之黏結劑含量，
小於或等於7 mm (包括極限值)之平均體積直徑(D50)或長度(當該材料不為球形時之最大尺寸)，及
對於平均體積直徑(D50)或長度(當該材料不為球形時之最大尺寸)小於1 mm之材料，根據標準ASTM 7084-04所量測介於0.5 MPa與3 MPa之間(包括極限值)之團塊抗碎強度(BCS)，
或，對於平均體積直徑(D50)或長度(當該材料不為球形時之最大尺寸)大於或等於1 mm之材料，根據標準ASTM D 4179 (2011)及ASTM D 6175 (2013)所量測介於0.5 daN與30 daN之間(包括極限值)之顆粒抗碎強度。
2. 如請求項1之材料，其亦具有介於0.4 g.cm⁻³與1 g.cm⁻³之間(包括極限值)之每單位體積表觀質量。
3. 如請求項1或2之材料，其中該介孔性沸石係選自Si/Al原子比介於1與1.4之間(包括極限值)之LTA、EMT及FAU結構之介孔性沸石。
4. 如請求項1或2之材料，其中該等沸石晶體係利用包含黏土或黏土混合物之黏結劑聚結，該等黏土選自高嶺土(kaolin)、高嶺石(kaolinite)、珍珠陶土、狄克石(dickite)、多水高嶺土、厄帖浦石(attapulgite)、海泡石、蒙脫石、膨潤土、伊萊石(illite)及偏高嶺

土以及其二者或更多者以所有比例之混合物。

5. 如請求項1或2之材料，其具有介孔性沸石之特徵以及其中該沸石為非介孔性之習用沸石聚結體之機械性質二者。
6. 一種用於製備如請求項1至5中任一項之材料之方法，其包含至少以下步驟：

a) 利用包含至少80%之未沸石化或沸石化之黏土或黏土之混合物之黏結劑、並利用最多5%之添加劑且亦利用允許聚結型材料成型之量之水使至少一種介孔性沸石之晶體聚結，該等晶體之數量平均直徑介於0.1 μm 與20 μm 之間，其Si/Al原子比介於1與1.4之間(包括極限值)，且其藉由t-圖法定義之間隙孔外表面積介於40 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ 與400 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ 之間(包括極限值)；

b) 在介於50°C與150°C之間之溫度下乾燥該等聚結體；

c) 在高於150°C之溫度下在利用氧化及/或惰性氣體沖洗的同時煅燒步驟b)之聚結體2小時至6小時；

d) 未沸石化或藉由將步驟c)中所獲得之該等聚結體放置成與鹼性溶液接觸來使該黏結劑沸石化；

e) 未進行陽離子交換或藉由將步驟c)或步驟d)之該等聚結體放置成與至少一種鹼金屬或鹼土金屬鹽之溶液接觸來使其進行陽離子交換；

f) 且然後將步驟d)或e)中所獲得之該等聚結體洗滌並在步驟b)中所闡述之條件下乾燥，及

g) 藉由在步驟c)中所闡述之條件下活化步驟f)中所獲得之該等聚結體來產生該聚結型沸石材料。

7. 如請求項6之方法，其中在步驟a)中，在犧牲模板之存在下實施所製備沸石之晶體之聚結。
8. 如請求項7之方法，其中該犧牲模板係選自有機矽烷類型之化合

物及寡聚物。

9. 如請求項8之方法，其中藉由在該聚結步驟a)之前或伴隨步驟c)煅燒該等沸石晶體來實施該犧牲模板之移除。