



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201114685 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：099135206

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 15 日

(51)Int. Cl. : C01B39/38 (2006.01)

(30)優先權：2009/10/20 南韓 10-2009-0099550

(71)申請人：S K 能源公司 (南韓) SK ENERGY CO., LTD. (KR)

南韓

韓國化學研究院 (南韓) KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL  
TECHNOLOGY (KR)

南韓

(72)發明人：崔先 CHOI, SUN (KR)；朴德守 PARK, DEUK SOO (KR)；金奭俊 KIM, SUK JOON  
(KR)；秋大賢 CHOO, DAE HYUN (KR)；朴鏞基 PARK, YONG KI (KR)；李哲  
偉 LEE, CHUL WEE (KR)；金希永 KIM, HEE YOUNG (KR)；崔源春 CHOI, WON  
CHOON (KR)；姜擎永 KANG, NA YOUNG (KR)；宋芙燮 SONG, BU SUB (KR)

(74)代理人：吳冠賜；楊慶隆；蘇建太

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：7 共 34 頁

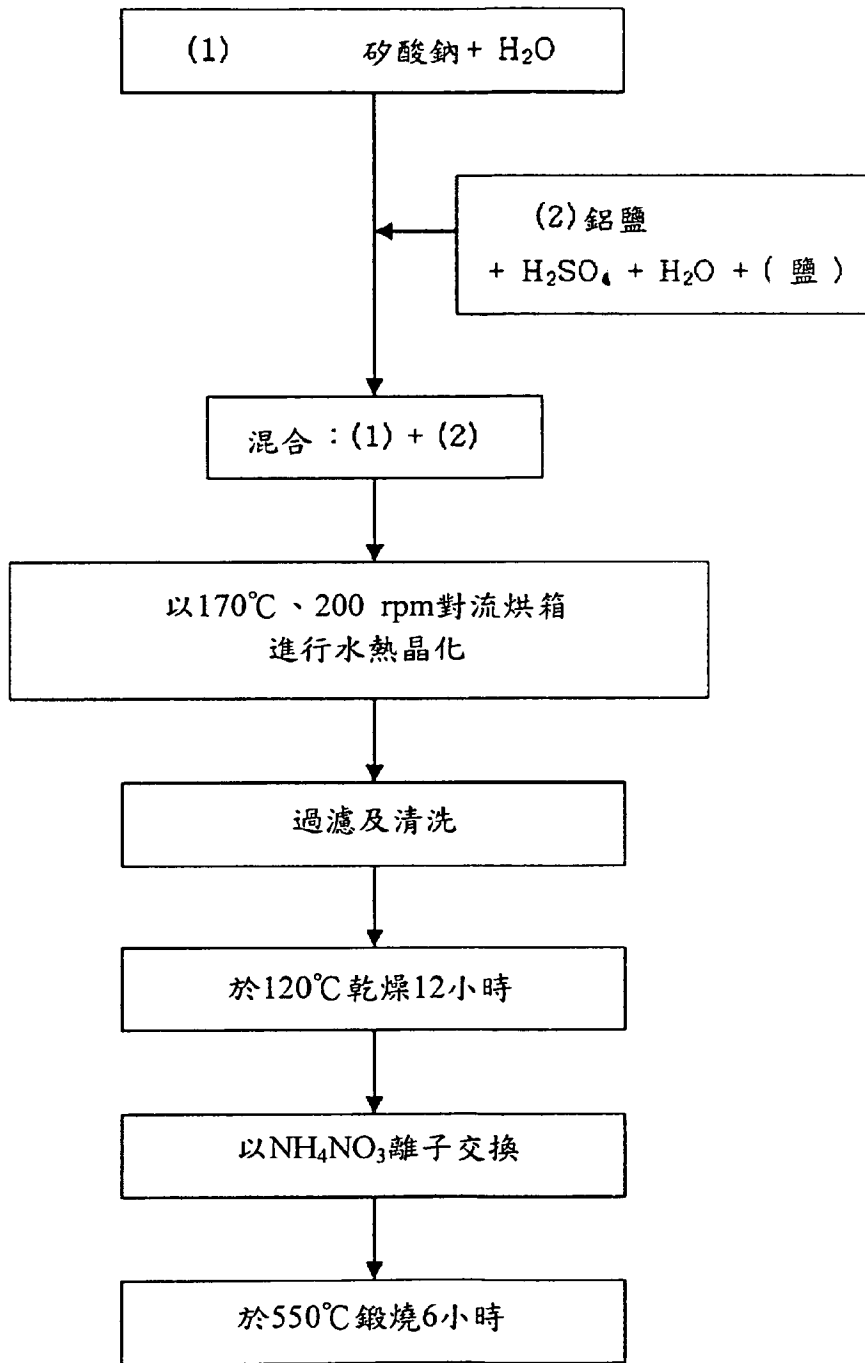
(54)名稱

使用奈米結晶質 ZSM-5 晶種製備 ZSM-5 沸石之方法

METHOD OF PREPARING ZSM-5 ZEOLITE USING NANOCRYSTALLINE ZSM-5 SEEDS

(57)摘要

本發明係有關於一種 ZSM-5 之製備方法，包括：提供一尺寸為 70 至 300nm 之奈米結晶質 ZSM-5 晶種；添加該奈米結晶質 ZSM-5 晶種至一儲備溶液，以形成一反應混合液，該儲備溶液包括做為二氧化矽源之水玻璃、一氧化鋁源、一中和劑及水；以及維持該反應混合液於 150 至 200°C，以晶化該反應混合液。該方法利於短時間內合成小且均勻結晶尺寸、不含雜質之 ZSM-5。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201114685 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：099135206

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 15 日

(51)Int. Cl. : C01B39/38 (2006.01)

(30)優先權：2009/10/20 南韓 10-2009-0099550

(71)申請人：S K 能源公司 (南韓) SK ENERGY CO., LTD. (KR)

南韓

韓國化學研究院 (南韓) KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL  
TECHNOLOGY (KR)

南韓

(72)發明人：崔先 CHOI, SUN (KR)；朴德守 PARK, DEUK SOO (KR)；金奭俊 KIM, SUK JOON  
(KR)；秋大賢 CHOO, DAE HYUN (KR)；朴鏞基 PARK, YONG KI (KR)；李哲  
偉 LEE, CHUL WEE (KR)；金希永 KIM, HEE YOUNG (KR)；崔源春 CHOI, WON  
CHOON (KR)；姜擎永 KANG, NA YOUNG (KR)；宋芙燮 SONG, BU SUB (KR)

(74)代理人：吳冠賜；楊慶隆；蘇建太

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：7 共 34 頁

(54)名稱

使用奈米結晶質 ZSM-5 晶種製備 ZSM-5 沸石之方法

METHOD OF PREPARING ZSM-5 ZEOLITE USING NANOCRYSTALLINE ZSM-5 SEEDS

(57)摘要

本發明係有關於一種 ZSM-5 之製備方法，包括：提供一尺寸為 70 至 300nm 之奈米結晶質 ZSM-5 晶種；添加該奈米結晶質 ZSM-5 晶種至一儲備溶液，以形成一反應混合液，該儲備溶液包括做為二氧化矽源之水玻璃、一氧化鋁源、一中和劑及水；以及維持該反應混合液於 150 至 200°C，以晶化該反應混合液。該方法利於短時間內合成小且均勻結晶尺寸、不含雜質之 ZSM-5。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種使用尺寸為70至300 nm之奈米結晶質ZSM-5晶種製備ZSM-5沸石之方法。

### 【先前技術】

一般而言，由於沸石具有鋁矽酸鹽獨特之3D晶體結構，且相較於其他鋁矽酸鹽結晶，沸石具有大孔洞與出色的離子交換力，因此將其廣泛使用做為催化劑、吸附劑、分子篩、離子交換劑或類似者。因天然沸石結構上的限制，而侷限其用途，不過合成沸石的用途則逐漸擴大。為了拓展沸石的用途，需要能夠任意控制沸石的晶體尺寸、顆粒尺寸分布與形態以及有效合成沸石。

ZSM-5沸石中，具有由10個四角環所界定而形成之3D孔洞，且其尺寸等同於沸石A之尺寸，或者介於沸石X與沸石Y之尺寸的中間。此外，ZSM-5沸石屬於五員矽氧環(pentasil)沸石其中一種，其為對於形狀具有選擇性之催化劑，且能夠展現罕見的吸附性與擴散特性，通常具有高熱穩定性，因其具有高比例的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 而具有疏水性。另外，ZSM-5沸石具有路易士強酸位置(strong Lewis acid sites)，但具有布忍斯特弱酸位置(weak Bronsted acid sites)，ZSM-5沸石尤其用於直接透過MTG製程自甲醇中獲得具有高辛烷值之汽油餾分，且已知其具有優異的汽油餾分選擇性。

Mobil公司於1970年早期首先發展出具有高二氧化矽含量之ZSM-5，之後由於此材料之分子篩效果而展現罕見的催化活性及形狀選擇性，故對此材料進行各式各樣的研究。不像鋁矽酸沸石，各種有機材料可做為結構誘導之物質，以形成製備ZSM-5之結構。

直至今日，在可有效形成ZSM-5結構之已知有機材料中，四丙銨陽離子已知具有最優異的結構誘發效果，目前市面上可獲得的ZSM-5，大部分使用此類材料進行合成。不過，儘管包括四丙銨離子之有機結構誘發材料可以發揮優秀的結構誘發效果，但因該些材料對於經濟及環境方面不利，故仍持續嘗試不使用該些材料，並為此目的發展出數種製程(美國第4,257,885號專利)。不使用有機結構誘發材料的原因，在於價格昂貴與其毒性強會造成環境污染。當ZSM-5使用有機結構誘導材料進行合成時，需要二次成本以處理廢水中所含之具毒性且未反應之有機結構誘發材料。

此外，在合成之ZSM-5的結晶質顆粒中所含的結構誘發材料，必須經過熱解而後以500°C以上的鍛燒製程移除。此情況中，當結構誘發材料沒有在鍛燒製程期間完全熱解時，孔洞會受阻塞，造成催化活性嚴重退化。另外，因為鍛燒製程而需要額外的成本，且由於排放有機材料熱解所產生的氣體而無法避免空氣污染。

因此，為了克服上述問題，Flanigen等人(美國第4,257,885號專利)首先發表：在不使用有機結構誘發材料的

情況下使用結晶質晶種，或不使用結晶質晶種，合成ZSM-5之方法。然而，此合成方法的問題在於其需要68至120小時的冗長反應時間，且當ZSM-5在不含有機結構誘發材料的情況下進行合成時，此方法會易受反應條件影響，因此需要小心注意。

影響ZSM-5合成的因素，可包括二氧化矽源的種類、Si/Al的比例、鹼溶液的濃度、反應劑的混合順序、結晶溫度、結晶時間、熟成程度、攪拌與否、以及類似條件。而這些條件之中，以二氧化矽源的種類為最重要的因素。

使用水玻璃、二氧化矽溶膠或類似物做為二氧化矽源，透過熔融固態矽酸與水所製備之水玻璃為最便宜的二氧化矽源，不過因水玻璃含有大量鹼成份，故難以控制反應物的組成，因此可透過添加硫酸或硫酸鋁的方式控制水玻璃中鹼成分的濃度。然而，此合成方法的問題在於ZSM-5因反應條件複雜而結晶不均，且會提高如移除鹽的後處理成本(相關德國第207185號專利)。

屬於另一種二氧化矽源之二氧化矽溶膠，具有良好的反應性且易於處理，不過二氧化矽溶膠比其他種二氧化矽源更為昂貴，且其二氧化矽成份分散於大量含水的膠態中，會與鋁成分形成水膠，因此兩種成分必須在稀釋狀態下相互接觸，以防止水膠形成，但此情況下的問題在於ZSM-5的合成過程中，顆粒結晶中合成型ZSM-5的固態含量低，且ZSM-5結晶質顆粒細微地分散成個別顆粒狀態，以致在剩餘分離製程與水清洗製程中負擔很高，且未反應成

分自殘餘物及水清洗溶液中排出，造成ZSM-5的生產率低，以致此合成方法不適合做為工業生產方法(相關德國第207186號專利)。

除此之外，韓國第10-2007-0020354號未審查專利申請公開案，揭露一種結晶尺寸小之ZSM-5分子篩催化劑的製備方法，其中使用矽藻土或二氧化矽氣凝膠作為主要的二氧化矽源，透過添加種晶配向劑、二氧化矽凝膠與矽酸鈉達到揉捏與模製，之後使用有機胺與蒸汽進行二氧化矽源之氣-固相結晶反應，而將結晶態二氧化矽源轉變成結晶尺寸小的ZSM-5。不過，此方法也有問題，在於為了獲得微細ZSM-5，使用奈米尺寸晶種與有機胺而增加製程成本。

另外，Mobil公司申請之韓國第1996-0002621號註冊專利案，揭露一種無需添加任何有機材料便可製備具高三甲苯吸附力且小結晶尺寸之ZSM-5的方法。於此方法中，使用含氧化鋁源、酸與ZSM-5晶種之反應混合液以及做為二氧化矽源之矽酸鈉，於不含有機結構誘發材料之情況下製備ZSM-5。此方法的特色在於，ZSM-5的結晶尺寸可以使用反應混合液的固體含量與 $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$ 的莫耳比控制，但其問題在於ZSM-5的結晶度無法達到50至70%。

近來，引入微波合成方法做為縮短水熱合成時間的方法。於微波合成方法中，形成晶種與樣本結晶所需的時間，可透過直接供應微波能量給樣本來縮短，其並非透過熱傳導使外部熱源供應能量至樣本，亦即微波使離子快速

震盪且使水偶極快速旋轉，以致溶液中分子間的磨擦力使溫度快速提升，因此樣本可快速結晶化。

美國Mobil公司首先引入使用微波能量製備多孔性分子篩的方法(美國第4,778,666號專利)，於此方法中，用於合成沸石的微波能量，其頻率範圍為915至2450 MHz，且於容器(玻璃、陶瓷、PTF)中使用晶種合成ZSM-5沸石。近來，將反應分成晶種形成反應與結晶反應兩步驟，然後施加微波來合成奈米尺寸矽質岩-1、ZSM-5、LTL、LTA與類似物的方法已由Nan Ren與Yi Tang等人(Microporous and Mesoporous Materials, 3, 306 (2009))公佈。

如上所述，上述ZSM-5合成方法的問題，在於當不用有機結構誘發材料而使用便宜的水玻璃做為二氧化矽源來合成ZSM-5時，可合成的反應物之組成範圍狹窄且合成時間冗長。此外，上述ZSM-5合成方法的問題，在於顆粒尺寸的分布廣泛且所合成之沸石的結晶度低。

#### 【發明內容】

因此，進行廣泛研究解決上述問題而完成本發明，結果發現在不含有機結構誘發材料的情況下，使用水玻璃做為二氧化矽源之ZSM-5合成中，當引入奈米結晶質ZSM-5晶種時，可製得相對結晶度100%以上、具小尺寸結晶、均勻且不含雜質ZSM-5，本發明係基於此點發現而完成。

本發明欲提供一種透過將顆粒大小為70至300 nm之奈米結晶質ZSM-5晶種添加至不含有機結構誘發材料之組成



物中，製備相對結晶度100%以上、細緻且均勻ZSM-5的方法。

本發明之一態樣提供一種ZSM-5之製備方法，包括：提供一尺寸為70至300 nm之奈米結晶質ZSM-5晶種；添加該奈米結晶質ZSM-5晶種至一儲備溶液，以形成一反應混合液，該儲備溶液包括做為二氧化矽源之水玻璃、一氧化鋁源、一中和劑及水；以及維持該反應混合液於150至200℃，以晶化該反應混合液。

其中，該儲備溶液具有 $[\text{Na}_2\text{O}]_x[\text{Al}_2\text{O}_3]_y[\text{SiO}_2]_{100}[\text{H}_2\text{O}]_z$ 所示之組成份，其中X為10至26，Y為0.2至5且Z為2500至4000。

此外，該奈米結晶質ZSM-5晶種添加至儲備溶液之含量為該反應混合液之0.1至6 wt%。

再者，該氧化鋁源可選自鋁酸鈉、硝酸鋁、氯化鋁、醋酸鋁、硫酸鋁、異丙氧化鋁、以及乙醯丙酮酸鋁其中一者以上。

另外，該中和劑可選自鹽酸、硝酸、磷酸、硫酸、以及硫酸鋁其中任一者。

更者，該反應混合液之晶化施行12至72小時。

#### 【實施方式】

本發明詳述於後文。

如上所述，本發明提供一種ZSM-5之製備方法，包括：提供一尺寸為70至300 nm之奈米結晶質ZSM-5晶種；添加該奈米結晶質ZSM-5晶種至一儲備溶液，以形成一反應混

合液，該儲備溶液包括做為二氧化矽源之水玻璃、一氧化鋁源、一中和劑及水；以及維持該反應混合液於150至200℃，以晶化該反應混合液。

於本發明中，首先提供奈米結晶質ZSM-5晶種。該奈米結晶質ZSM-5晶種是用於增加結晶速度，且其尺寸為70至300 nm，較佳為70至150 nm。此外，該奈米結晶質ZSM-5晶種之相對結晶度為100%以上，其表示不含雜質。

其中，本說明書中所使用之「相對結晶度」一詞，係以下式代表(於本發明中，以ACZeo-ZN030 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>莫耳比=30，Albemarle公司製造)做為市面所得ZSM-5的舉例)：

$$\text{相對結晶度(\%)} = \frac{(\text{合成產物經XRD分析後所得之22-25度訊號鋒面積}) \times 100}{(\text{市面所得ZSM-5經XRD分析後所得之22-25度訊號鋒面積})}$$

其中，可以使用任何常知合成方法來合成該奈米結晶質ZSM-5晶種(例如，Nan Ren以及Yi Tang (Microporous and Mesoporous Materials, 3, 306, (2009)所提之合成方法)，只要其可具有一定的奈米尺寸且不含雜質。因此，於該奈米結晶質ZSM-5晶種的合成製程中，不論是否使用有機結構誘發材料，二氧化矽源或鋁源的種類、結晶方法的類型(例如，水熱合成或微波合成)不視為限制本發明奈米結晶質ZSM-5晶種範圍的因素。

此外，用於製備該奈米結晶質ZSM-5晶種之儲備溶液，具有[TPA<sup>+</sup>]<sub>25</sub>[SiO<sub>2</sub>]<sub>100</sub>[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]<sub>x</sub>[H<sub>2</sub>O]<sub>1600</sub> (其中X為0.5至10)所示之組成份。

構成儲備溶液之二氧化矽源可選自矽酸四乙酯(tetraethyl orthosilicate, TEOS)、矽藻土、矽酸鈉、膠狀二

氧化矽、以及固體粉末二氧化矽(煙燻二氧化矽, fumed silica), 該二氧化矽源較佳為矽酸四乙酯(TEOS)。此外, 該氧化鋁源可選自異丙氧化鋁、鋁酸鈉與氧化鋁, 該氧化鋁源較佳為異丙氧化鋁。若使用有機結構誘發材料, 各種胺類如丙胺、二丙胺、三丙胺、乙二胺、丙二胺、丁二胺, 戊二胺、己二胺、四丙基氫氧化銨(tetrapropylammonium hydroxide, TPAOH)、四丙基溴化銨(tetrapropyl ammonium bromide, TPABr)以及類似胺類可做為有機結構誘發材料, 該有機結構誘發材料較佳為四丙基氫氧化銨(TPAOH)或四丙基溴化銨(TPABr)。

在室溫下攪拌及熟成該組成物, 經熟成的組成物使用已知方法進行結晶, 例如水熱合成或微波合成。當經熟成的組成物以微波合成進行結晶時, 首先以60至100°C溫度的微波放射熟成後的組成物, 持續60至120分鐘, 其次再以110至170°C微波放射30至240分鐘。

由此方法所獲得的奈米結晶質ZSM-5晶種, 以X射線繞射(X-ray diffraction, XRD)分析結果, 其相對結晶度為100%以上, 顆粒大小為70至300 nm。

合成的奈米結晶質ZSM-5晶種可用於增加結晶速度及結晶度, 並在本發明之ZSM-5製備中調整結晶尺寸。此外, 奈米結晶質ZSM-5晶種的使用量可依據最後ZSM-5的結晶尺寸進行調整。一般而言, ZSM-5的結晶尺寸會隨著奈米結晶質ZSM-5晶種的使用量增加而減少。因此, 為了獲得微細且均勻的ZSM-5, 添加至儲備溶液之奈米結晶質ZSM-5

晶種的含量為該反應混合液之0.1至6 wt%，較佳為0.1至4 wt%。

在不使用有機結構誘發材料下，使用合成結晶質ZSM-5晶種、二氧化矽源、氧化鋁源、中和劑與水製備本發明之ZSM-5。二氧化矽溶膠、水玻璃或矽酸鈉可做為二氧化矽源，但本發明以使用水玻璃者為較佳。

當不使用有機結構誘發材料時，氧化鋁為ZSM-5製備過程中非常重要的材料，該氧化鋁源可選自鋁酸鈉、硝酸鋁、硫酸鋁、氯化鋁、醋酸鋁、異丙氧化鋁、乙醯丙酮酸鋁、以及其混合物。該氧化鋁源較佳選自鋁酸鈉、硝酸鋁、硫酸鋁、以及其混合物。

眾所皆知，於本發明反應混合液中所使用之水，為水熱合成之必需材料，且其可為蒸餾水。反應混合液中水的含量對結晶反應的影響甚鉅，本發明係將反應混合液中水的含量調整至 $H_2O/SiO_2$ 的莫耳比為25至40，較佳為25至30。當反應混合液中水的含量過高時，會減低結晶速度，致使結晶反應時間過增且ZSM-5產率下降，因此反應混合液中水的含量需要適度調整。

此外，用於本發明之中和劑，是為了克服控制反應物組成之困難度而添加的材料，此困難度是因為二氧化矽源與氧化鋁源含有大量的鹼成分。該中和劑可為鹽酸、硝酸、磷酸、硫酸或硫酸鋁，且較佳為硫酸。

根據本發明較佳實施例，含做為二氧化矽源之水玻璃、氧化鋁源、中和劑與水的儲備溶液，具有

$[\text{Na}_2\text{O}]_x[\text{Al}_2\text{O}_3]_y[\text{SiO}_2]_{100}[\text{H}_2\text{O}]_z$ 所示之組成物，其中X為10至26，Y為0.2至5且Z為2500至4000。儲備溶液的製備過程中，溫度條件沒有特殊限定，但一般可在室溫下製備儲備溶液。

儲備溶液可經由一個步驟或多個步驟製備，若儲備溶液經由一個步驟製備，則混合原料成分的次序則沒有特別限定，因此原料的混合次序可為做為二氧化矽源之水玻璃、水、中和劑以及氧化鋁源，或者混合次序可為氧化鋁源、水、中和劑以及做為二氧化矽源之水玻璃。

然而，在儲備溶液中，做為二氧化矽源之水玻璃或氧化鋁源是否為均勻水膠溶液，將會大大影響合成的ZSM-5是否微細且均勻，因此儲備溶液以多個步驟製造而非以單一步驟製造者較佳。

據此，本發明之反應混合液可如下進行製備。首先，混合二氧化矽源與水，然後攪拌20至40分鐘以形成第一水溶液；同時混合氧化鋁源、中和劑與水，然後攪拌15至30分鐘，再加入合成的奈米結晶質ZSM-5晶種，以形成第二水溶液。接著，相互混合第一水溶液及第二水溶液，以製備反應混合液，其中當反應混合液之 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 的莫耳比低於25時，可選擇性更添加水，以做為平衡成分。

根據本發明較佳實施例，反應混合液之水熱結晶反應可於150至200°C的溫度進行12至48小時，較佳進行18至30小時，因此相較於習知技術，本發明合成ZSM-5花費的時間可大幅減少。

於ZSM-5之製備中，當只使用反應混合液進行水熱合成而沒有添加奈米結晶質ZSM-5晶種時，會同時獲得絲光沸石（mordenite）以及ZSM-5。

不過，當使用含奈米結晶質ZSM-5晶種之反應混合液進行水熱合成時，只會獲得具有均勻顆粒大小之純ZSM-5。再者，因為有添加奈米結晶質ZSM-5晶種，即使沒有添加硫酸，仍可獲得高結晶度的ZSM-5，且所獲得的ZSM-5結晶細緻且均勻。

對於不含雜質之所獲得的ZSM-5，可如圖2所示進行後處理，亦即結晶的ZSM-5經過濾、清洗而後於100至120°C下乾燥10至15小時。接著，經乾燥之ZSM-5，使用NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>經過離子交換後，於500至600°C燒結5至8小時，以獲得最終產物。

根據本發明而合成之ZSM-5，其顆粒尺寸分布窄，平均顆粒大小可以控制於0.2至2.0μm的範圍內。

同時，由前述方法所獲產物，使用X射線繞射(X-ray diffraction, XRD)分析儀(如Rigaku Model D/Max III)透過收集2θ為7至9度與22至25度對應ZSM-5特徵訊號峰的數據，計算其相態與相對結晶度。

產物形態以掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM, 如Akasi Alpha 25A)觀察，而產物結晶尺寸分布以顆粒大小分布(particle size distribution, PSD)分析儀(如ELS-Z2, Otsuka)測量。

參考以下實施例，後文將更加詳述本發明，不過所提出之這些實施例僅用於說明本發明，且本發明之範疇不限於此。

## 實施例

### 製備例1與2：奈米結晶質ZSM-5晶種之合成

13.6克(製備例1)或36.1克(製備例2)做為有機結構誘發材料之TPAOH，與0.1克(製備例1)或0.4克(製備例2)做為氧化鋁源之異丙氧化鋁混合，而後混合物均勻攪拌30分鐘。接著，13.6克(製備例1)或36.0克(製備例2)之TEOS與72.7克(製備例1)或27.5克(製備例2)之蒸餾水加入攪拌混合物，然後持續攪拌2小時後，形成反應混合物。

而後，反應混合液置於微波合成反應器(CEM公司製造)中，然後第一步以80°C微波照射90分鐘，第二步以130°C微波照射180分鐘，以合成奈米結晶質ZSM-5晶種。之後，對經過離心分離含合成奈米結晶質ZSM-5晶種的儲備溶液所得之樣本，進行XRD分析及SEM分析，其結果如表1及圖3所示。

【表1】

	原料使用量(wt%)				晶化後相態	平均晶體大小(nm)
	TEOS	TPAOH	AIP	蒸餾水		
製備例 1	13.6	13.6	0.1	72.7	ZSM-5	20 至 60
製備例 2	36.1	36.0	0.4	27.5	ZSM-5	70 至 150

比較例1至3：不使用奈米結晶質ZSM-5晶種合成ZSM-5

26.1克做為二氧化矽源之水玻璃，與33.4克之蒸餾水混合，然後攪拌30分鐘，以提供溶液1。再者，混合3.1克之鋁鹽、4.0克(比較例1)、3.2克(比較例2)或2.2克(比較例3)之硫酸、以及33.3克之蒸餾水，然後攪拌30分鐘，以提供溶液2。接著，相互混合溶液1與溶液2，攪拌後置入鐵弗龍容器(teflon vessel)中於170°C水熱合成24小時，之後冷卻至室溫，以提供合成的儲備溶液。接著，合成的儲備溶液於120°C乾燥12小時，而後對經乾燥的合成儲備溶液進行X射線繞射(XRD)分析與掃描式電子顯微鏡(SEM)分析，其結果如表1、圖2以及圖4A與4B所示。

#### 比較例4至7：使用製備例1之奈米結晶質ZSM-5晶種合成ZSM-5

25.8克做為二氧化矽源之之水玻璃，與33.2克之蒸餾水混合，然後攪拌30分鐘，以提供溶液1。再者，混合3.1克之硫酸鋁、4.0克(比較例4)、3.0克(比較例5)、2.0克(比較例6)或1.1克(比較例7)之硫酸、以及33.2克之蒸餾水，然後攪拌20分鐘，再加入0.7克製備例1所合成之奈米結晶質ZSM-5晶種，再攪拌20分鐘，以提供溶液2。接著，相互混合溶液1與溶液2，攪拌後置入鐵弗龍容器(teflon vessel)中於170°C水熱合成24小時，之後冷卻至室溫，以提供合成的儲備溶液。接著，合成的儲備溶液於120°C乾燥12小時，而後對經乾燥的合成儲備溶液進行X射線繞射(XRD)分析與掃描式電子顯微鏡(SEM)分析，其結果如表1、圖2以及圖5A與5B所示。



### 實施例1至4：使用製備例2之奈米結晶質ZSM-5晶種合成ZSM-5

25.8克做為二氧化矽源之之水玻璃，與33.2克之蒸餾水混合，然後攪拌30分鐘，以提供溶液1。再者，混合3.1克之硫酸鋁、4.0克(實施例1)、3.0克(實施例2)、2.0克(實施例3)或1.1克(實施例4)之硫酸、以及33.2克之蒸餾水，然後攪拌20分鐘，再加入0.7克製備例2所合成之奈米結晶質ZSM-5晶種，再攪拌20分鐘，以提供溶液2。

接著，相互混合溶液1與溶液2，攪拌後置入鐵弗龍容器(teflon vessel)中於170°C水熱合成24小時，之後冷卻至室溫，以提供合成的儲備溶液。接著，合成的儲備溶液於120°C乾燥12小時，而後對經乾燥的合成儲備溶液進行X射線繞射(XRD)分析與掃描式電子顯微鏡(SEM)分析，其結果如表1、圖2以及圖6A與6B所示。

### 實施例5與6：依照奈米結晶質ZSM-5晶種添加量合成ZSM-5

25.6克做為二氧化矽源之之水玻璃，與33.9克之蒸餾水混合，然後攪拌30分鐘，以提供溶液1。再者，混合3.2克(實施例5)或3.1克(實施例6)之鋁鹽、1.9克之硫酸、以及33.9克之蒸餾水，然後攪拌20分鐘，再加入1.4克(實施例5)或2.9克(實施例6)製備例所合成之奈米結晶質ZSM-5晶種，再攪拌20分鐘，以提供溶液2。

接著，相互混合溶液1與溶液2，攪拌後置入鐵弗龍容器(teflon vessel)中於170°C水熱合成24小時，之後冷卻至室溫，以提供合成的儲備溶液。接著，合成的儲備溶液於120

°C 乾燥 12 小時，而後對經乾燥的合成儲備溶液進行 X 射線繞射 (XRD) 分析與掃描式電子顯微鏡 (SEM) 分析，其結果如表 1、圖 2 以及圖 7A 與 7B 所示。

【表 2】

	原料使用量 (wt%)					ZSM-5 晶種尺寸 (nm)	晶化後相態 (結晶度%)	平均晶體大小 (μm)
	水玻璃	鋁鹽	硫酸	蒸餾水	ZSM-5 晶種			
實施例 1	25.8	3.1	4.0	66.4	0.7	70 至 150	ZSM-5 (103%)	0.7 至 1.6
實施例 2	25.9	3.1	3.0	67.3	0.7	70 至 150	ZSM-5 (101%)	0.8 至 1.4
實施例 3	26.0	3.1	2.0	68.2	0.7	70 至 150	ZSM-5 (104%)	0.7 至 1.4
實施例 4	26.0	3.1	1.1	69.1	0.7	70 至 150	ZSM-5 (100%)	0.7 至 1.2
實施例 5	25.6	3.2	1.9	67.9	1.4	70 至 150	ZSM-5 (105%)	0.4 至 0.8
實施例 6	25.0	3.1	1.6	67.4	2.9	70 至 150	ZSM-5 (109%)	0.2 至 0.5
比較例 1	26.1	3.1	4.0	66.7	-	-	ZSM-5 (107%)	1.7 至 3.7
比較例 2	26.2	3.1	3.2	67.5	-	-	絲光沸石	-
比較例 3	26.2	3.2	2.2	68.4	-	-	絲光沸石	-
比較例 4	25.8	3.1	4.0	66.4	0.7	20 至 60	ZSM-5 (89%)	0.4 至 3.0
比較例 5	25.9	3.1	3.0	67.3	0.7	20 至 60	ZSM-5 (89%)	0.7 至 2.5
比較例 6	26.0	3.1	2.0	68.2	0.7	20 至 60	ZSM-5 + 絲光沸石	0.4 至 2.0

							(76%)	
比較 例 7	26.0	3.1	1.1	69.1	0.7	20 至 60	ZSM-5 +絲光 沸石 (33%)	1.7 至 5.2

如表2所示，可知因為使用奈米結晶質ZSM-5晶種合成ZSM-5，故所獲的ZSM-5之穩定度改善且大小均勻。依據因添加奈米結晶質ZSM-5晶種的效果，當使用顆粒大小為20至60 nm之奈米結晶質ZSM-5晶種時，所獲的ZSM-5橫跨有點寬的範圍，但其結晶度低且分子尺寸分布寬。

不過，當使用顆粒大小為70至150 nm之奈米結晶質ZSM-5晶種時，相較於使用顆粒大小為20至60 nm之奈米結晶質ZSM-5晶種時，可以合成具有高結晶度且範圍更寬之ZSM-5，且可以獲得高品質、細緻且均勻結晶之ZSM-5。此外，由實施例3、5以及6之結果可知，雖然反應混合液之組成相同，但隨著奈米結晶質ZSM-5晶種的添加量增加，則所得的ZSM-5更細緻。

如上所述，根據本發明，透過採用奈米結晶質ZSM-5晶種，可以在短時間內製備結晶尺寸均勻且小、不含雜質之ZSM-5。此外，可藉由調整奈米結晶質ZSM-5晶種的大小來調整ZSM-5的結晶尺寸。再者，因為沒有使用有機結構誘發材料，故可製備環保的ZSM-5，而且可以更加輕易地自廣泛組成範圍之水玻璃合成高品質的ZSM-5。

#### 【圖式簡單說明】

本發明上述及其他目的、特徵與優點，自以下詳細描述與隨後之圖式，將更為清楚了解，其中：

圖1係本發明合成奈米結晶質ZSM-5晶種之流程圖。

圖1係本發明合成ZSM-5之流程圖。

圖3係本發明製備例1與2所合成之ZSM-5晶種的XRD分析圖與SEM分析照片。

圖4A與4B分別為比較例1至3合成之ZSM-5晶種的XRD分析圖與SEM分析照片。

圖5A與5B分別為比較例4至7合成之ZSM-5晶種的XRD分析圖與SEM分析照片。

圖6A與6B分別為實施例1至4合成之ZSM-5晶種的XRD分析圖與SEM分析照片。

圖7A與7B分別為實施例3、5與6合成之ZSM-5晶種的XRD分析圖與SEM分析照片。

**【主要元件符號說明】**

無。

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：99135206

※ 申請日：99.10.15

※IPC 分類：C12 39/38 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

使用奈米結晶質 ZSM-5 晶種製備 ZSM-5 沸石之方法  
Method of Preparing ZSM-5 Zeolite Using  
Nanocrystalline Zsm-5 Seeds

## 二、中文發明摘要：

本發明係有關於一種 ZSM-5 之製備方法，包括：提供一尺寸為 70 至 300 nm 之奈米結晶質 ZSM-5 晶種；添加該奈米結晶質 ZSM-5 晶種至一儲備溶液，以形成一反應混合液，該儲備溶液包括做為二氧化矽源之水玻璃、一氧化鋁源、一中和劑及水；以及維持該反應混合液於 150 至 200 °C，以晶化該反應混合液。該方法利於短時間內合成小且均勻結晶尺寸、不含雜質之 ZSM-5。

### 三、英文發明摘要：

Disclosed herein is a method of preparing ZSM-5, including: providing a nanocrystalline ZSM-5 seed having a size of 70 ~ 300 nm; adding the nanocrystalline ZSM-5 seed to a stock solution including water glass as a silica source, an alumina source, a neutralizer and water to form a reaction mixture; and maintaining the reaction mixture at 150 ~ 200°C to crystallize the reaction mixture. The method is advantageous in that ZSM-5 having small and uniform crystal sizes and including no impurities can be synthesized in a short period of time.

### 四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖(2)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

### 五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

## 七、申請專利範圍：

1. 一種ZSM-5之製備方法，包括：  
提供一尺寸為70至300 nm之奈米結晶質ZSM-5晶種；  
添加該奈米結晶質ZSM-5晶種至一儲備溶液，以形成一反應混合液，該儲備溶液包括做為一二氧化矽源之水玻璃、一氧化鋁源、一中和劑及水；以及  
維持該反應混合液於150至200°C，以晶化該反應混合液。
2. 如申請專利範圍第1項所述之ZSM-5之製備方法，其中，該儲備溶液具有 $[\text{Na}_2\text{O}]_x[\text{Al}_2\text{O}_3]_y[\text{SiO}_2]_{100}[\text{H}_2\text{O}]_z$ 所示之組成物，其中X為10至26，Y為0.2至5且Z為2500至4000。
3. 如申請專利範圍第1項所述之ZSM-5之製備方法，其中，該奈米結晶質ZSM-5晶種之含量為該反應混合液之0.1至6 wt%。
4. 如申請專利範圍第1項所述之ZSM-5之製備方法，其中，該氧化鋁源係選自鋁酸鈉、硝酸鋁、氯化鋁、醋酸鋁、硫酸鋁、異丙氧化鋁、以及乙醯丙酮酸鋁其中一者以上。
5. 如申請專利範圍第1項所述之ZSM-5之製備方法，其中，該中和劑係選自鹽酸、硝酸、磷酸、硫酸、以及硫酸鋁其中任一者。
6. 如申請專利範圍第1項所述之ZSM-5之製備方法，其中，該反應混合液之晶化施行12至72小時。

## 八、圖式 (請見下頁)：

## 七、申請專利範圍：

1. 一種ZSM-5之製備方法，包括：

提供一尺寸為70至300 nm之奈米結晶質ZSM-5晶種；

添加該奈米結晶質ZSM-5晶種至一儲備溶液，以形成一反應混合液，該儲備溶液包括做為一二氧化矽源之水玻璃、一氧化鋁源、一中和劑及水；以及

維持該反應混合液於150至200°C，以晶化該反應混合液。

2. 如申請專利範圍第1項所述之ZSM-5之製備方法，其中，該儲備溶液具有 $[\text{Na}_2\text{O}]_x[\text{Al}_2\text{O}_3]_y[\text{SiO}_2]_{100}[\text{H}_2\text{O}]_z$ 所示之組成物，其中X為10至26，Y為0.2至5且Z為2500至4000。

3. 如申請專利範圍第1項所述之ZSM-5之製備方法，其中，該奈米結晶質ZSM-5晶種之含量為該反應混合液之0.1至6 wt%。

4. 如申請專利範圍第1項所述之ZSM-5之製備方法，其中，該氧化鋁源係選自鋁酸鈉、硝酸鋁、氯化鋁、醋酸鋁、硫酸鋁、異丙氧化鋁、以及乙醯丙酮酸鋁其中一者以上。

5. 如申請專利範圍第1項所述之ZSM-5之製備方法，其中，該中和劑係選自鹽酸、硝酸、磷酸、硫酸、以及硫酸鋁其中任一者。

6. 如申請專利範圍第1項所述之ZSM-5之製備方法，其中，該反應混合液之晶化施行12至72小時。

## 八、圖式 (請見下頁)：



圖 1

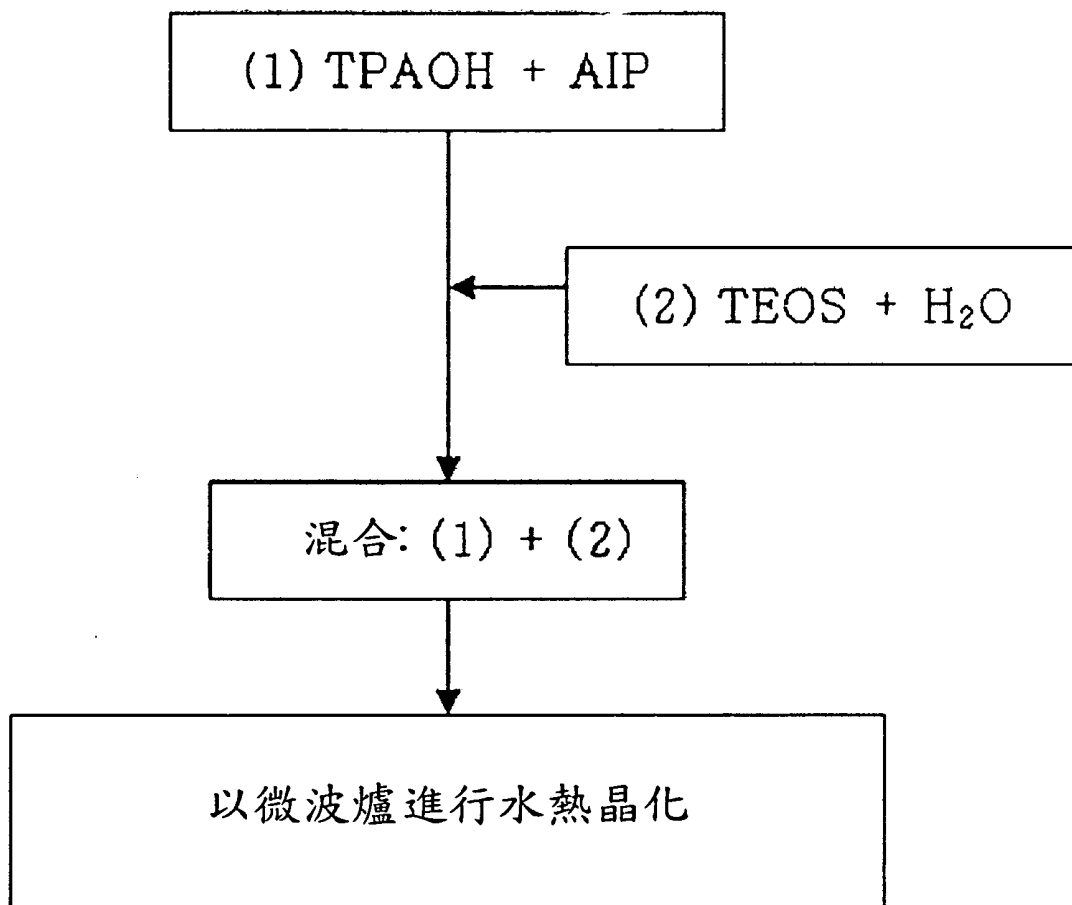


圖 2

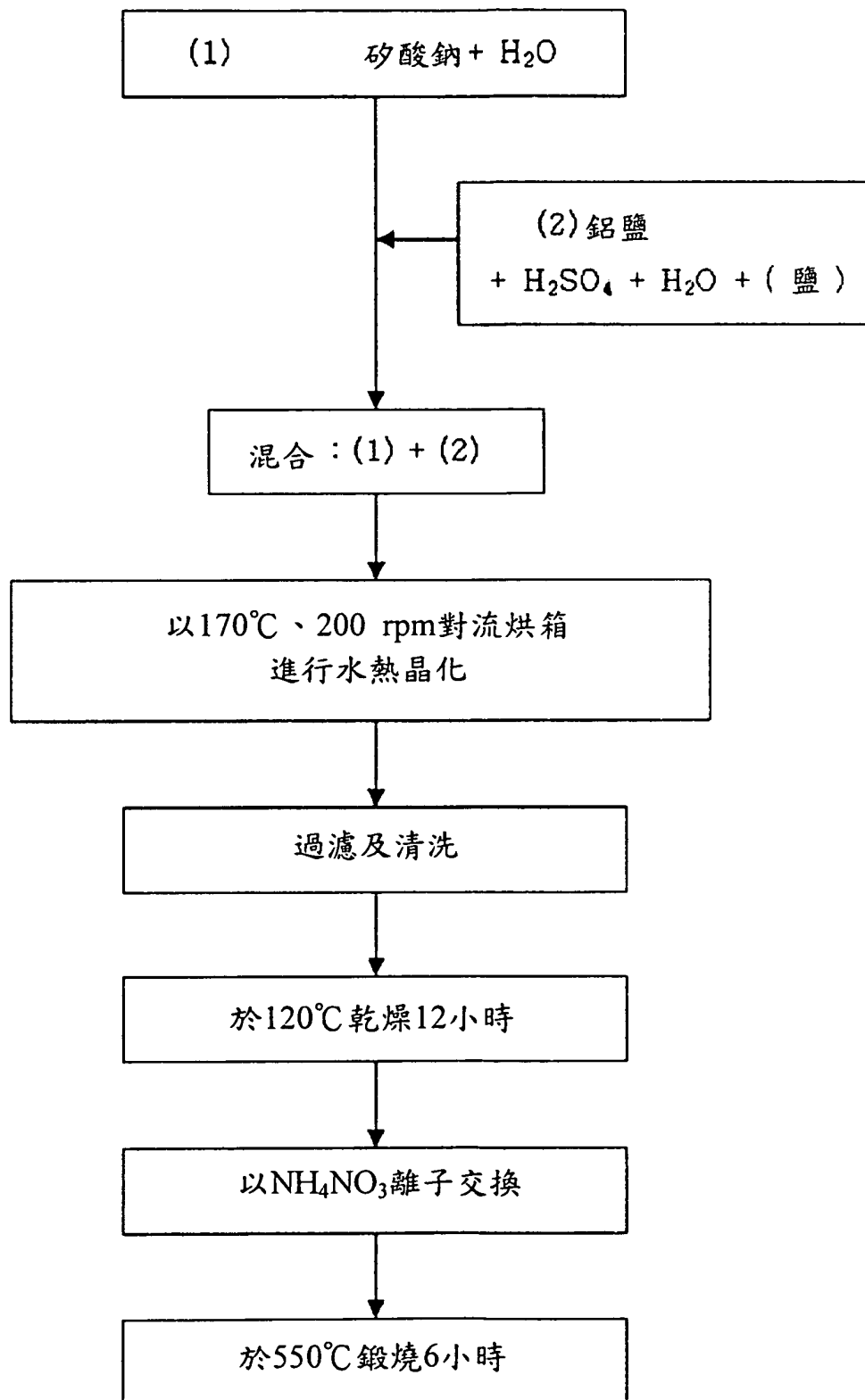


圖 3

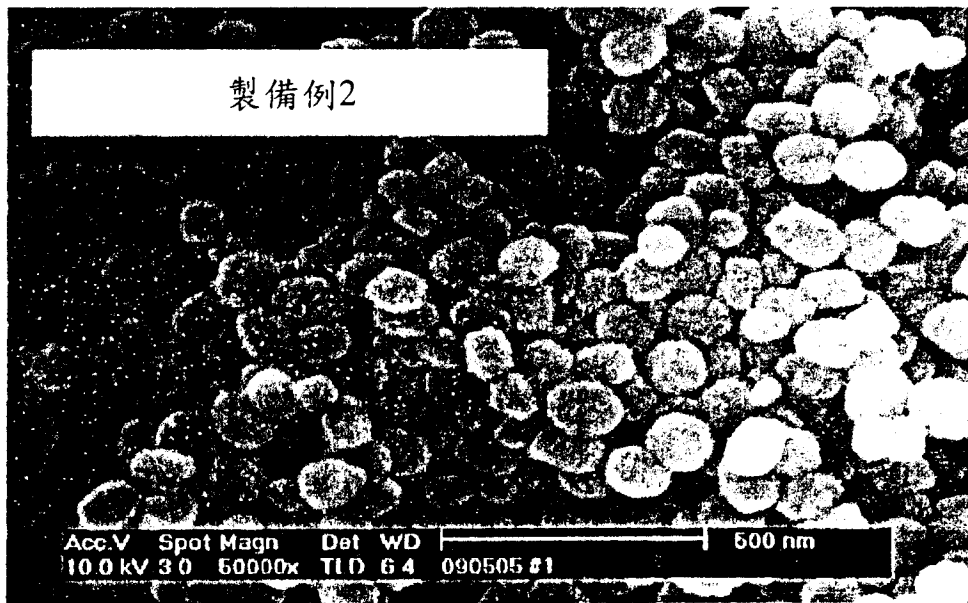
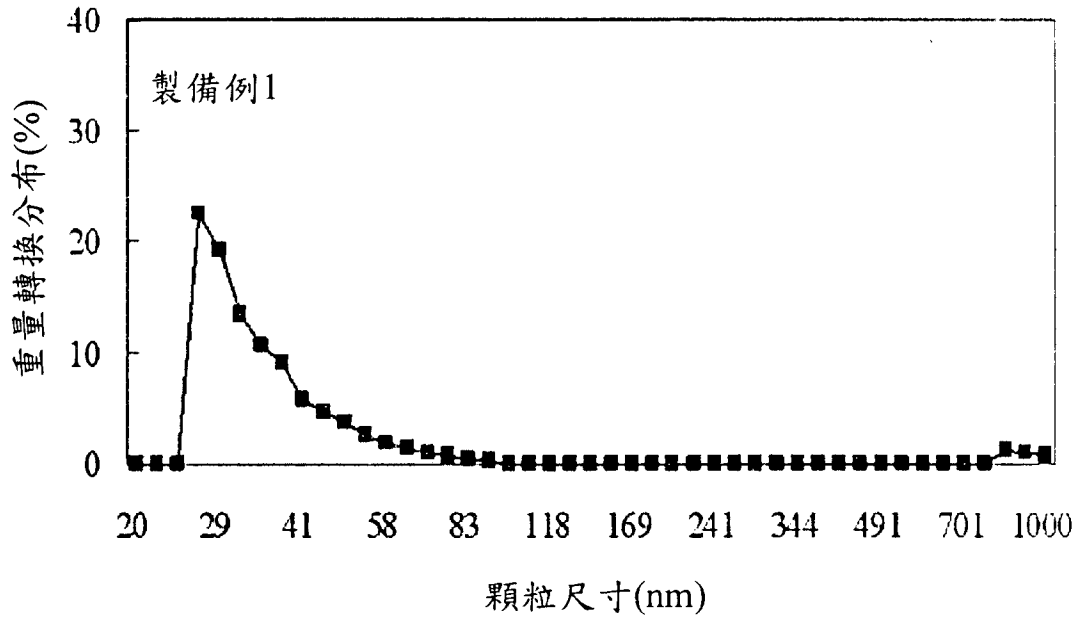


圖 4A

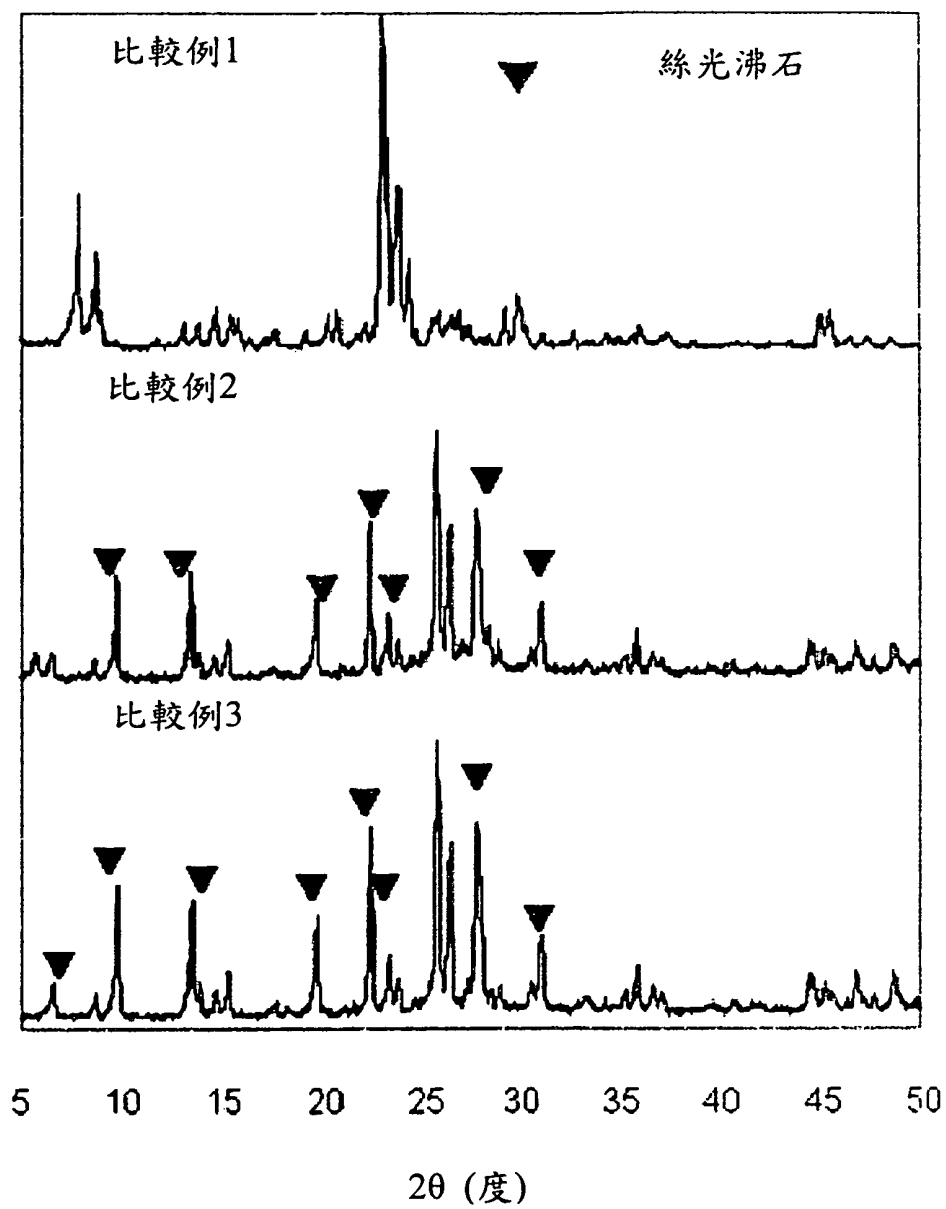


圖 4B

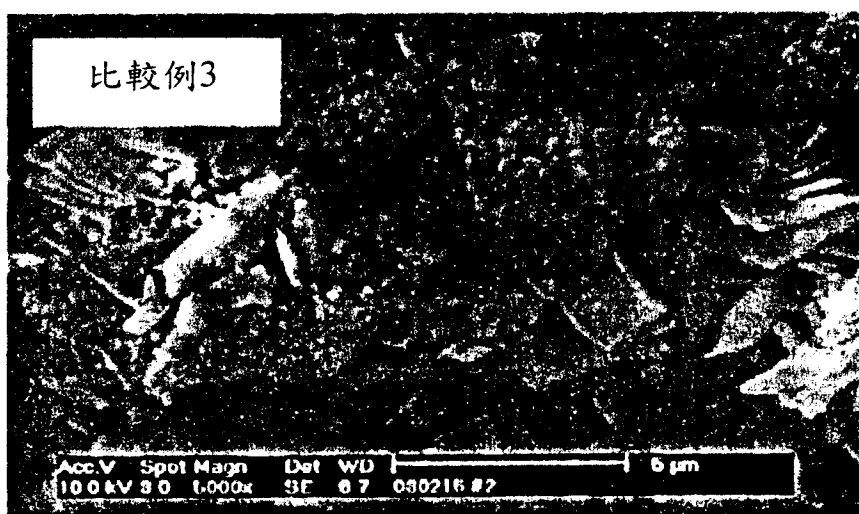
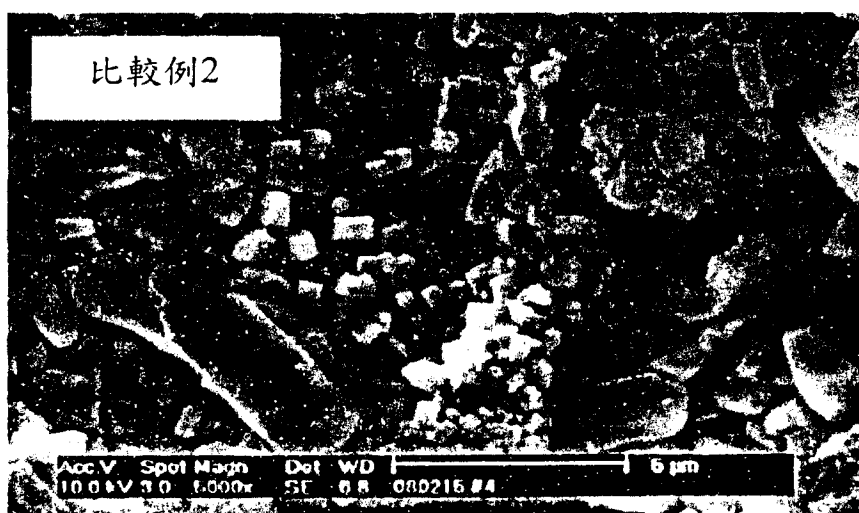
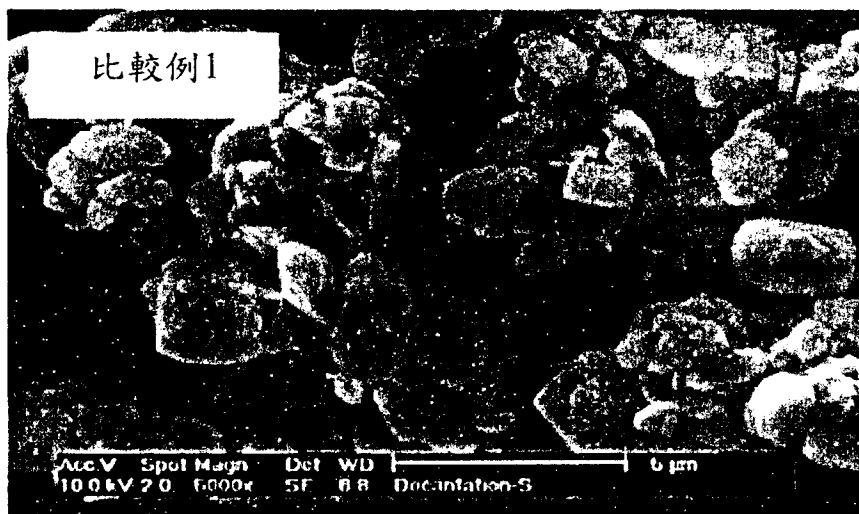


圖 5A

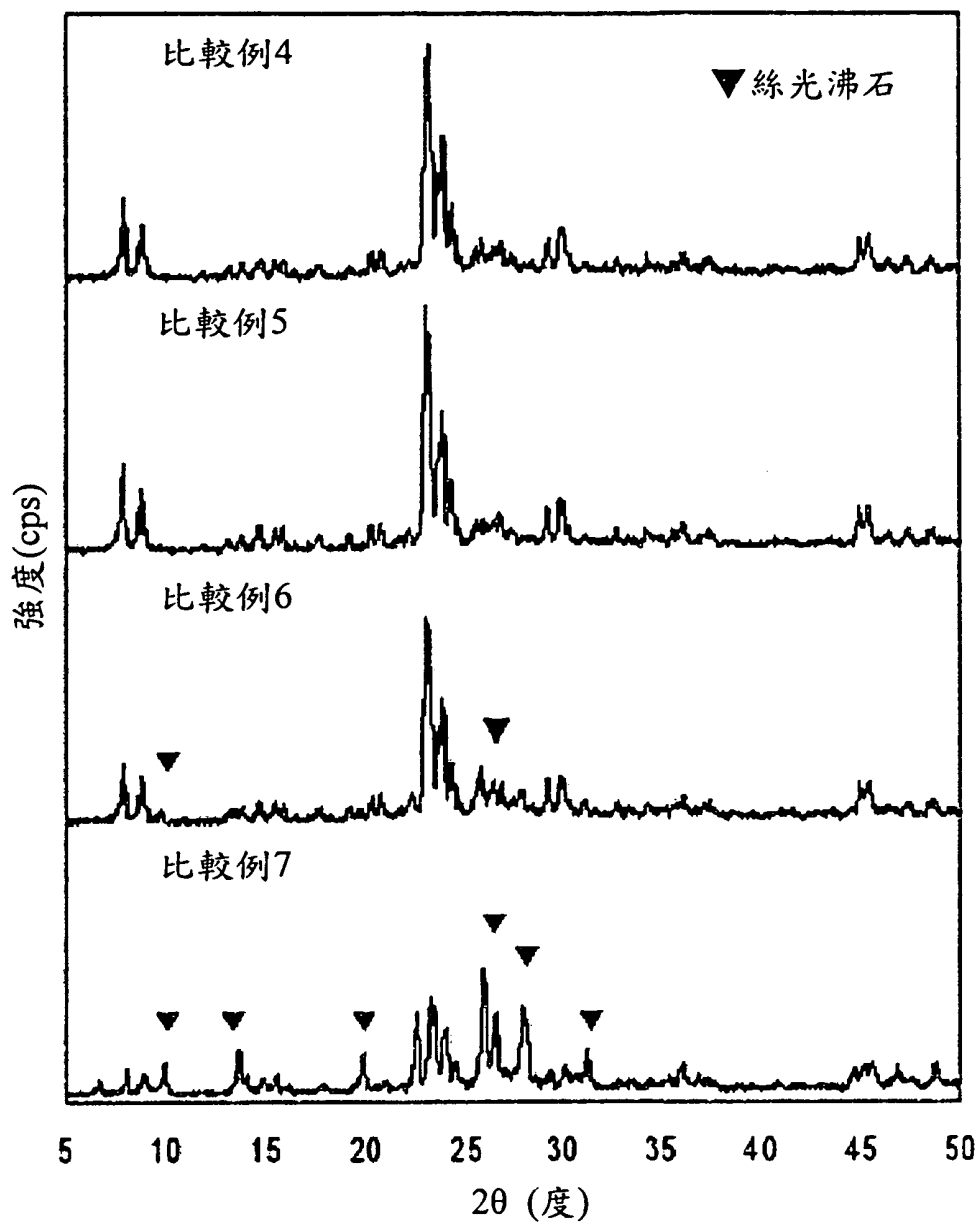


圖 5B

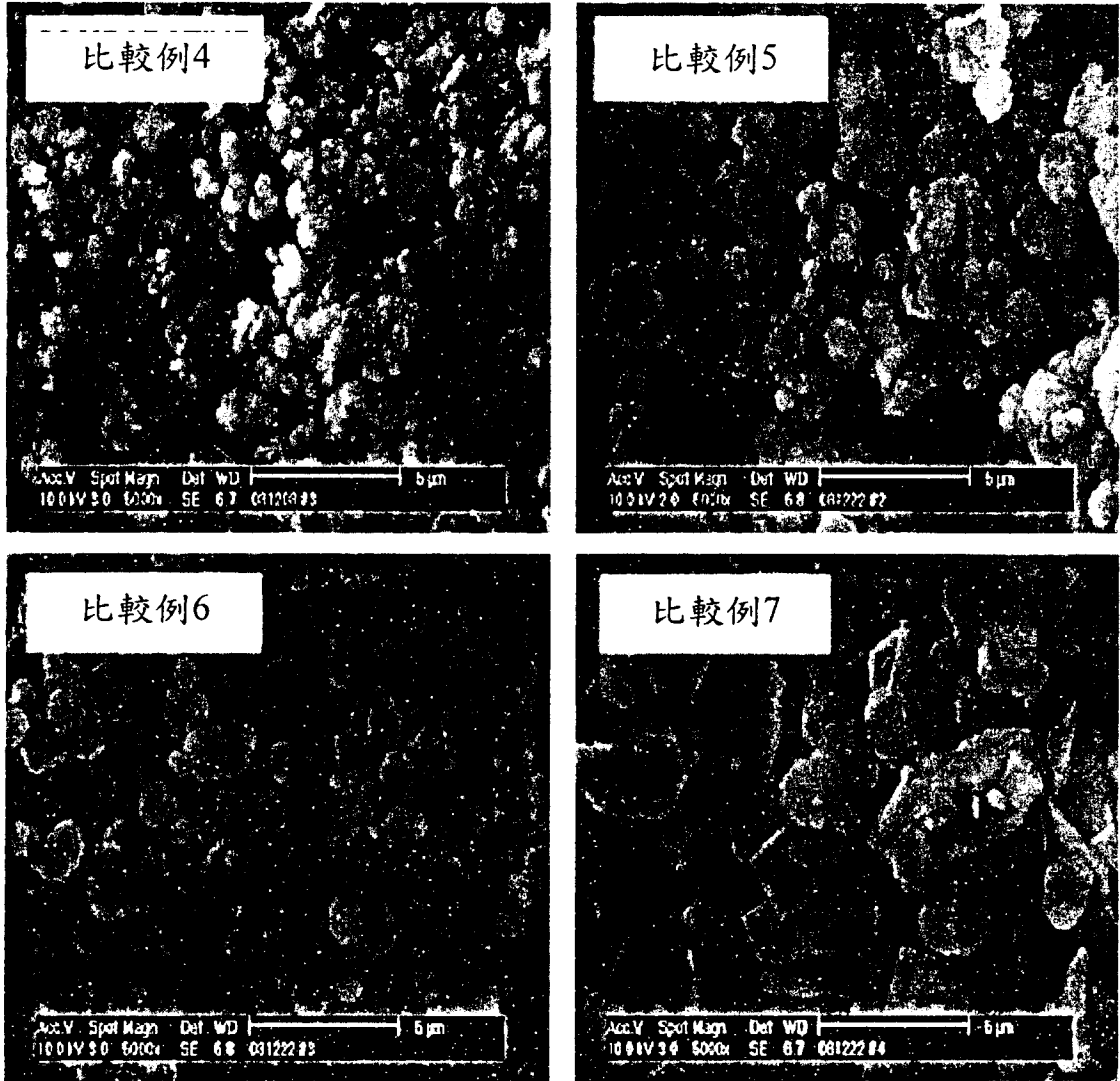


圖 6A

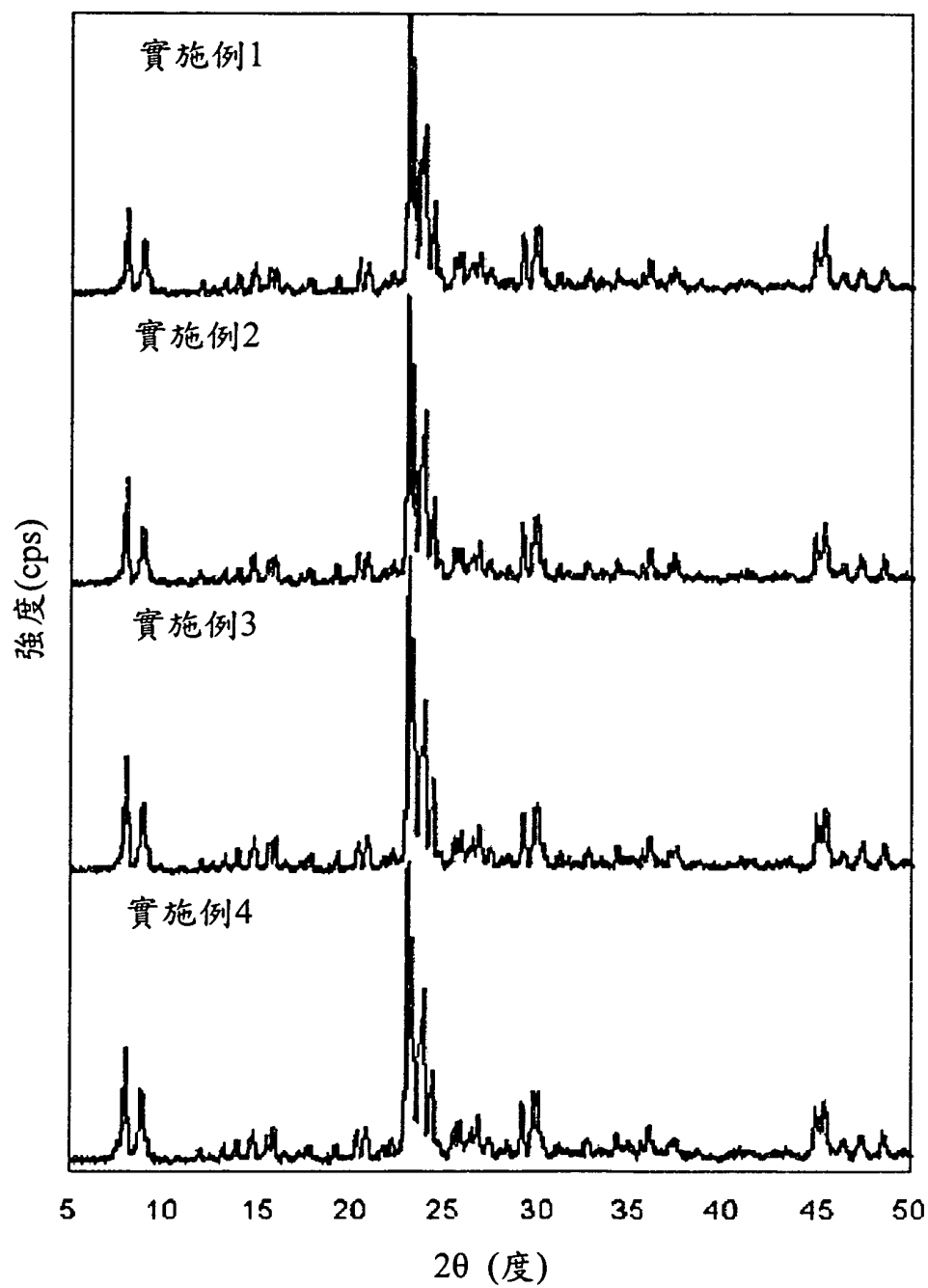




圖 6B

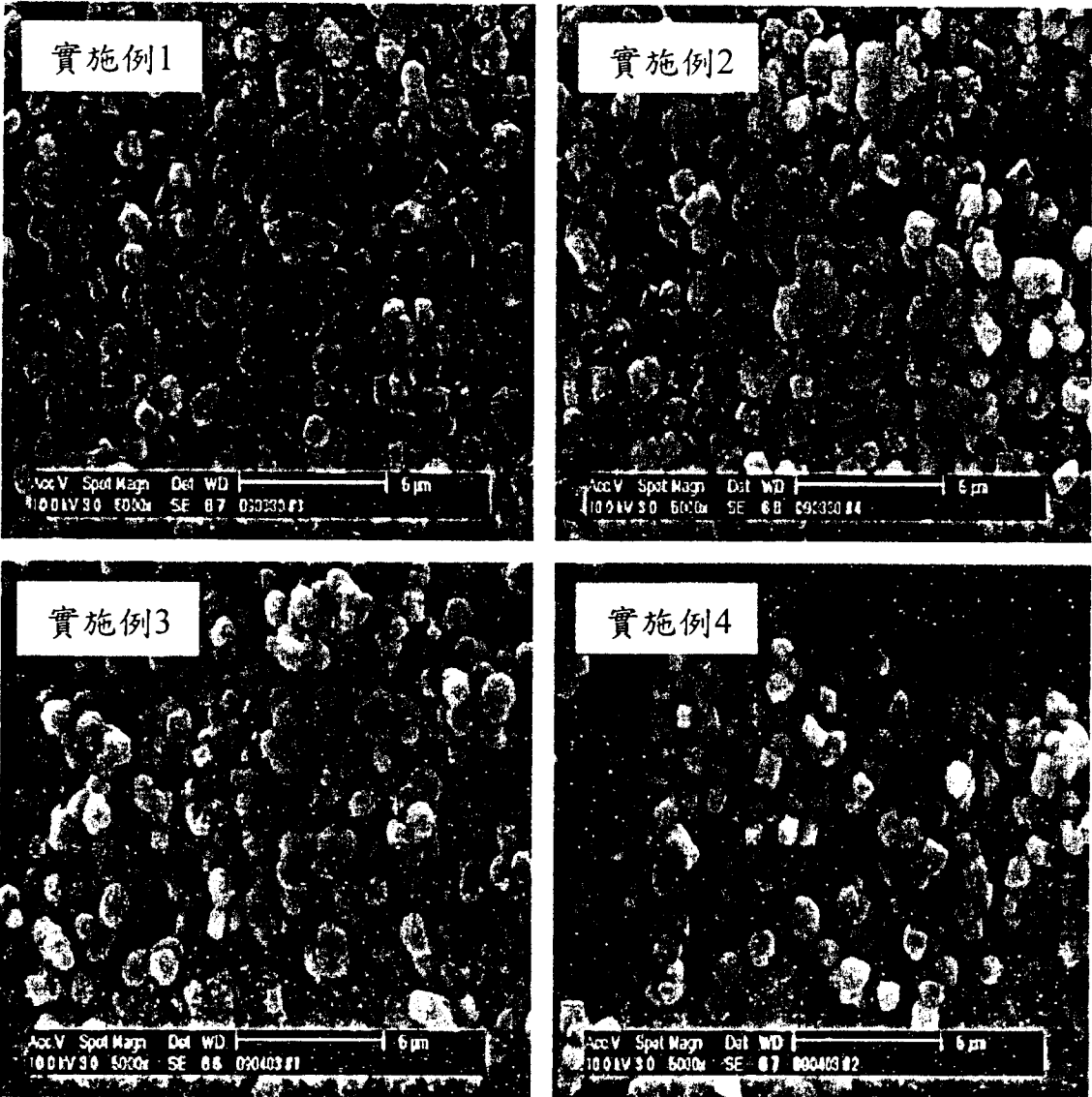


圖 7A

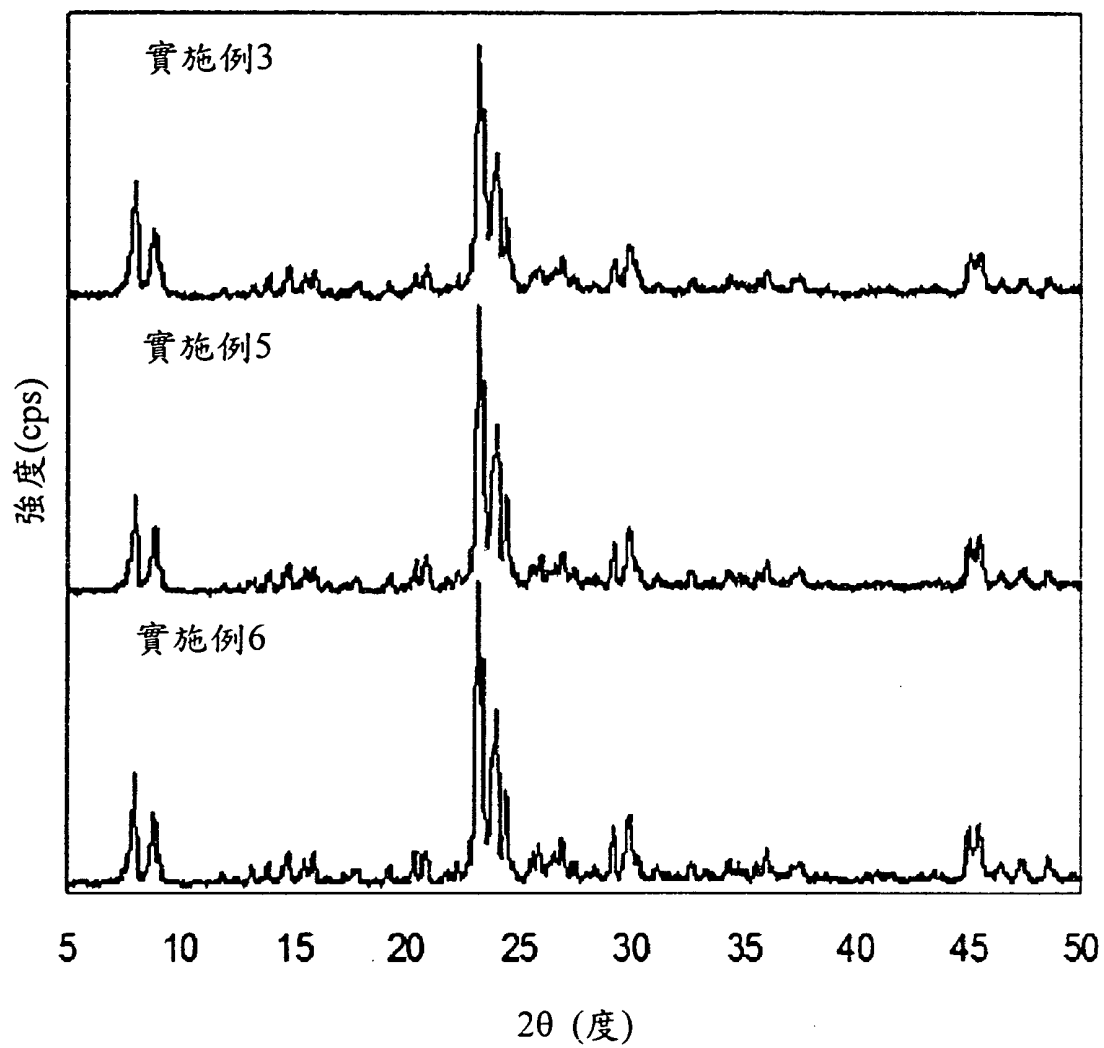
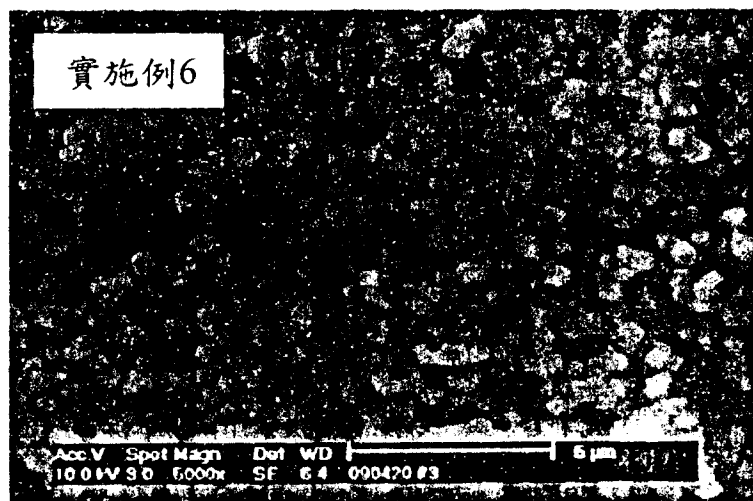
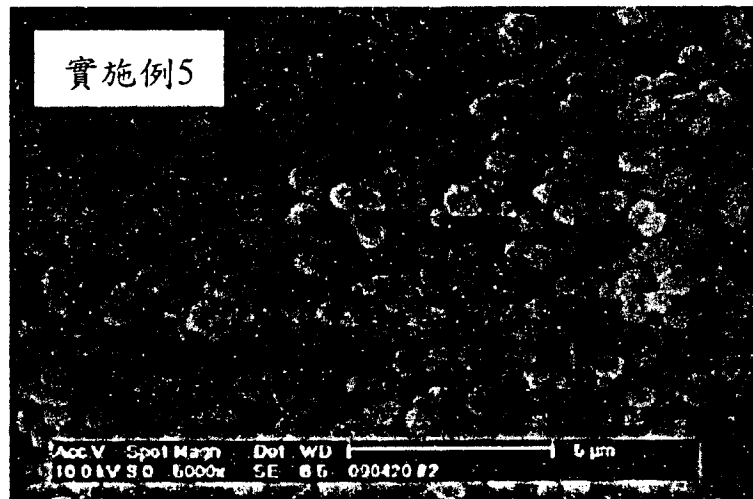
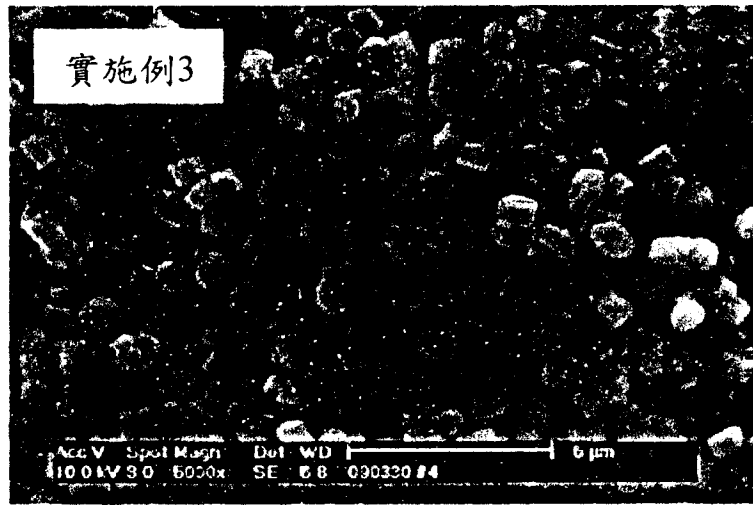


圖 7B



### 三、英文發明摘要：

Disclosed herein is a method of preparing ZSM-5, including: providing a nanocrystalline ZSM-5 seed having a size of 70 ~ 300 nm; adding the nanocrystalline ZSM-5 seed to a stock solution including water glass as a silica source, an alumina source, a neutralizer and water to form a reaction mixture; and maintaining the reaction mixture at 150 ~ 200°C to crystallize the reaction mixture. The method is advantageous in that ZSM-5 having small and uniform crystal sizes and including no impurities can be synthesized in a short period of time.

### 四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖(2)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

### 五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無