



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1014350-5 B1



(22) Data do Depósito: 28/04/2010

(45) Data de Concessão: 09/02/2021

(54) Título: ZEÓLITO Y MODIFICADO, SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO E SEU MÉTODO DE USO

(51) Int.Cl.: B01J 29/08; B01J 37/00.

(30) Prioridade Unionista: 29/04/2009 US 61/173,698.

(73) Titular(es): PQ CORPORATION.

(72) Inventor(es): DAVID ALLEN COOPER; CORNELIUS OUWEHAND; LÁSZLÓ DOMOKOS; LAY HWA ONG.

(86) Pedido PCT: PCT US2010032691 de 28/04/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/126955 de 04/11/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 27/10/2011

(57) Resumo: ZEÓLITO Y. A presente invenção refere-se a um processo para preparo de um zeólito Y modificado, processo esse que compreende submeter a zeólito Y tendo uma razão molar de sílica para alumina de pelo menos 10 à calcinação a uma temperatura de 700 a 1000°C, em que (i) a pressão parcial de vapor seja no máximo 6 KPa (0,06 bar) a uma temperatura de 700 a 800°C, (ii) a pressão parcial de vapor seja no máximo 8 KPa (0,08 bar) a uma temperatura de 800a 850°C, (iii) a pressão parcial de vapor seja de pelo menos 3 KPa (0,03 bar) a uma temperatura de 850 a 900°C, e (iv) a pressão parcial de vapor seja de pelo menos 5KPa (0,05 bar) a uma temperatura de 900 a 950 °C e (v) a pressão parcial de vapor seja de pelo menos 7 KPa (0,07 bar) a uma temperatura de 950 a 1000°C, um zeólito Y modificado obtentível por esse processo, zeólito Y tendo uma razão molar de sílica para alumina de pelo menos 10, o espectro infravermelho no qual tem um pico a 3700 cm⁻¹, mas substancialmente nenhum pico a 3605 e 3670 cm⁻¹ e zeólito Y tendo uma razão molar de sílica para alumina de pelo menos 10, cujo zeólito Y tem uma acidez medida por troca com benzeno perdeuterado (...).

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
**"ZEÓLITO Y MODIFICADO, SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO E
SEU MÉTODO DE USO".**

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDO RELACIONADO

[0001] Este pedido reivindica prioridade ao Pedido de Patente Provisório US 61/173,698, depositado em 29 de abril de 2009. Esse documento é aqui incorporado por referência.

[0002] A presente invenção se refere a zeólito Y modificado e a um processo para preparo desse zeólito Y.

[0003] Zeólito Y é uma forma bem conhecida de zeólito e tem uma ampla faixa de usos documentados como suportes de catalisador, adsorventes, materiais de separação seletivos, etc. nas indústrias petroquímica e química e também como materiais de controle de poluição para uso industrial, doméstico e automotivo. Zeólito Y, por exemplo, é um dos materiais zeolíticos principais propostos para uso no hidrocraqueamento. As primeiras observações mostraram que a modificação dos materiais básicos descrita em US-A-3 130 007 para produzir uma redução do tamanho unitário da célula, forneceu seletividade melhorada para os produtos desejados de destilado médio ou barril médio (mid-barrel).

[0004] Foi agora surpreendentemente constatado que um tipo específico de zeólito Y pode ser tratado facilmente para obter zeólito Y tendo propriedades modificadas. Foi verificado ser possível reduzir assim a acidez do zeólito Y.

[0005] Consequentemente, a presente invenção provê um processo para preparo de um zeólito Y tendo uma razão molar de sílica para alumina de pelo menos 10 pela calcinação a uma temperatura de 700 a 1000°C em que (i) a pressão parcial de vapor é de no máximo 6 KPa (0,06 bar) a uma temperatura de 700 a 800°C, (ii) a pressão parcial de vapor é de no máximo 8 KPa (0,08 bar) a uma

temperatura de 800 a 850°C, (iii) a pressão parcial de vapor é de pelo menos 3 KPa (0,03 bar) a uma temperatura de 850 a 900°C, e (iv) a pressão parcial de vapor é de pelo menos 5 KPa (0,05 bar) a uma temperatura de 900 a 950°C e (v) a pressão parcial de vapor é de pelo menos 7 KPa (0,07 bar) a uma temperatura de 950 a 1000°C. Além disso, a presente invenção se refere ao zeólito Y obtido por esse processo.

[0006] Documentos da técnica anterior, como WO-A-2004/047988 e WO-A-2005/084799, descrevem uma faixa ampla de temperatura como sendo adequada para calcinação de zeólito Y em combinação com ligante. Entretanto, alguém versado na técnica deve estar ciente de que a maior parte dessa faixa não é adequada, já que suspeita-se que alta temperatura quebre a estrutura. Portanto, alguém versado na técnica não contemplaria seriamente a aplicação da faixa completa de temperaturas de 300 a 800°C mencionada em WO-A-2004/047988 ou 300 a 850°C mencionada em WO-A-2005/084799, mas consideraria somente uma faixa relativamente estreita em torno da temperatura de calcinação realmente aplicada, isto é, 535 °C.

[0007] Além disso, foi verificado que zeólito Y obtido pelo processo da presente invenção difere do zeólito Y em seu espectro infravermelho. Portanto, a presente invenção se refere adicionalmente ao zeólito Y tendo uma razão molar de sílica para alumina de pelo menos 10, o espectro infravermelho da qual tem um pico a 3700 cm⁻¹, mas substancialmente nenhum pico a 3670 cm⁻¹.

[0008] Além disso, foi verificado que um tipo específico de acidez do zeólito Y modificado pela presente invenção é menor do que a acidez do zeólito Y conhecido. Portanto, a presente invenção também se refere ao zeólito Y tendo uma razão molar de sílica para alumina de pelo menos 10, tendo uma acidez medida por troca com benzeno perdeuterado de no máximo 20 micromoles/grama.

[0009] A calcinação do zeólito Y é obtida a uma temperatura de 700 a 1000°C. O tempo de calcinação do zeólito Y influencia a temperatura exata a ser aplicada. Geralmente, a temperatura é de no máximo 850°C. A uma temperatura de calcinação de mais de 900°C foi observada perda de cristalinidade. O tempo durante o qual o zeólito Y é calcinado, preferivelmente, é de 20 minutos a 5 horas, mais preferivelmente de 30 minutos a 4 horas. O período de tempo a ser aplicado depende de se o forno é preaquecido ou se a temperatura é aumentada enquanto o suporte do catalisador está sendo calcinado. O período de tempo é preferivelmente de pelo menos 40 minutos, mais preferivelmente de pelo menos 50 minutos. Além disso, o período de tempo é preferivelmente inferior a 4 horas, mais preferivelmente inferior a 3 1/2 horas. A temperatura preferivelmente é de no máximo 850°C, mais preferivelmente de no máximo 820°C, no máximo de preferência de no máximo 800°C.

[00010] A calcinação pode ser realizada na presença ou na ausência de vapor dependendo da temperatura aplicada. A pressão parcial de vapor preferivelmente é de no máximo 4 KPa (0,04 bar) a uma temperatura de 700 a 800°C. A pressão parcial de vapor preferivelmente é de no máximo 7 KPa (0,07 bar) a uma temperatura de 800 a 850°C. A pressão parcial de vapor preferivelmente é de pelo menos 5 KPa (0,05 bar), mais especificamente de pelo menos 7 KPa (0,07 bar) a uma temperatura de 850 a 900°C. A pressão parcial de vapor preferivelmente é de pelo menos 7 KPa (0,07 bar) a uma temperatura de 900 a 950°C. A pressão parcial de vapor preferivelmente é de pelo menos 8 KPa (0,08 bar), mais especificamente de pelo menos 10 KPa (0,1 bar) a uma temperatura de 950 a 1000 °C. Se vapor está presente, a pressão parcial de vapor preferivelmente é de no máximo 50 KPa (0,5 bar), mais especificamente de no máximo 40 KPa (0,4 bar).

[00011] É preferível que o zeólito Y seja calcinado na ausência de ligante amorfó.

[00012] Materiais do tipo zeólito Y preferíveis para uso na presente invenção são zeólito Y tendo uma razão de silica para alumina (SAR) de mais de 10, especialmente um zeólito Y ultraestável (USY) ou um zeólito Y muito ultraestável (VUSY) de tamanho de célula unitária (a_0) inferior a 2,440 nm (24,40 Angstroms), em particular inferior a 2,435 nm (24,35 Angstroms) e uma SAR de mais de 10, especificamente de mais de 10 até 100. Materiais do tipo zeólito Y adequados são conhecidos, por exemplo, dos relatórios de patente Europeia Nos. 247 678 e 247 679, e WO 2004/047988.

[00013] Embora zeólitos USY e VUSY Y sejam preferidos para uso na presente invenção, outras formas de zeólito são também adequadas para uso, por exemplo, os conhecidos zeólitos Y ultrahidrofóbicos.

[00014] Zeólito preferido VUSY da EP-A-247 678 ou EP-A-247 679 é caracterizado por um tamanho de célula unitária inferior a 2,445 nm (24,45 Angstroms) ou 2,435 nm (24,35 Angstroms), uma capacidade de adsorção de água (a 25°C e um valor de p/p₀ de 0,2) de pelo menos 8 % em peso do zeólito e um volume de poros de pelo menos 0,25 mL/g em que entre 10% e 60% do volume de poros total é constituído de poros tendo um diâmetro de pelo menos 8 nm.

[00015] São mais preferidos os materiais do tipo zeólito Y de grande área superficial e pequeno tamanho de célula unitária descritos em WO-A-2004/050548. Esses materiais podem ser descritos como zeólito Y tendo uma SAR superior a 13, um tamanho de célula unitária na faixa de 24,10 a 24,40 Å, e uma área superficial de pelo menos 875 m²/g medida pelo método BET e ATSM D 4365-95 com adsorção de nitrogênio em valores de p/p₀ de 0,02, 0,03 e 0,04. Os referidos materiais podem ser preparados por um processo que compreende

a) prover um zeólito de partida da estrutura de faujasita tendo uma razão de sílica para alumina de 4,5 a 6,5 e um nível de álcali de menos de 1,5% em peso;

b) tratar hidrotermicamente o referido zeólito de partida a uma temperatura na faixa de 600 a 850°C, preferivelmente 600 a 700°C mais preferivelmente 620 a 680°C e especialmente 630 a 670°C, a uma pressão parcial de vapor na faixa de 20,26 KPa a 101,32 KPa (0,2 a 1 atmosfera), preferivelmente externamente suprido, por um tempo eficaz para produzir um zeólito intermediário tendo um tamanho de célula unitária de 24,30 a 24,45 Å, ficando adequadamente na faixa de 0,5 a 5 horas, mais adequadamente de 1 a 3 horas;

c) por em contato o zeólito intermediário com uma solução acidificada contendo um ácido e opcionalmente um sal de amônio em condições eficazes para produzir um zeólito de grande área superficial tendo um tamanho de célula unitária na faixa de 24,10 a 24,40 Å, uma razão molar bruta de sílica para alumina de mais de 13 e uma área superficial de pelo menos 875 m²/g, produzindo assim o zeólito de grande área superficial; e

d) recuperar o zeólito de grande área superficial.

[00016] Materiais de grande área superficial especialmente preferidos possuem uma ou mais das seguintes características: tamanho de célula unitária na faixa de 24,14 a 24,38, preferivelmente a partir de 24,24, mais preferivelmente de 24,30, a 24,38, preferivelmente até 24,36, especialmente até 24,35 Å, e especificamente na faixa de 24,14 a 24,33 Å; uma SAR na faixa de 20 a 100, preferivelmente de 20 a 80, especialmente até 50; área superficial de pelo menos 890, especificamente de pelo menos 910 m²/g; um volume de microporos, determinado por porosimetria de nitrogênio usando o método de gráfico t , também conhecido como

método t-, utilizando nitrogênio como o adsorbato descrito por Lippens, Linsen e de Boer, Journal of Catalysis, 3-32,(1964), de mais de 0,28 mL/g, adequadamente mais de 0,30 mL/g. Geralmente, o volume de microporos será inferior a 0,40 mL/g, adequadamente inferior a 0,35 mL/g. Neste contexto, microporos são poros tendo um diâmetro de menos de 2 nm.

[00017] A presente invenção também se refere a zeólito Y, de acordo com a presente invenção, tendo uma acidez medida por troca com benzeno perdeuterado de no máximo 20 micromoles/grama. Esta acidez, mais preferivelmente, é de no máximo 15, mais preferivelmente de no máximo 12, mais preferivelmente de no máximo 10 e no máximo da preferência de no máximo 8 micromoles/grama.

[00018] Os zeólitos da presente invenção encontram uso particular como adsorventes, mostrando versatilidade no tipo de material que pode ser adsorvido. A capacidade de absorção, mesmo em baixa pressão, parcial de adsorbato foi verificada para os dois materiais, polares e não polares. Isto torna os zeólitos da presente invenção muito atraentes para uso geral de adsorvência e para uso no controle de poluição. Como materiais polares podem ser mencionados, água e hidrocarbonetos polares. Como materiais não polares podem ser mencionados hidrocarbonetos não polares, como hidrocarbonetos aromáticos, por exemplo, benzeno e tolueno. Assim, a presente invenção também provê os zeólitos Y modificados de acordo com a presente invenção para uso como adsorventes, especialmente os zeólitos Y de acidez reduzida.

[00019] A presente invenção será agora ilustrada pelos seguintes exemplos. Exemplos

[00020] Nos exemplos, os seguintes métodos de teste foram usados:

[00021] Tamanho de célula unitária: determinado por difração de

raios X usando o método de ASTM D-3942-80.

[00022] Área superficial: determinada de acordo com o método convencional BET (Brunauer-Emmett-Teller) com a técnica de adsorção de nitrogênio descrita na literatura em S. Brunauer, P. Emmett e E. Teller, J. Am. Chm. Soc, 60, 309 (1938), e método ASTM D4365-95. Nas determinações citadas abaixo, os resultados são fornecidos como avaliação de ponto único tomado a uma pressão parcial de nitrogênio de 0,03 após um pré-tratamento a alta temperatura (ver também nota abaixo).

[00023] Razão molar de sílica para alumina (SAR): determinada por análise química; valores citados são de SAR "bruta"('bulk' SAR) (isto é a SAR global) e não especificamente a SAR da estrutura cristalina.

Preparação de Zeólito Y

[00024] O zeólito Y utilizado nos catalisadores da presente invenção foi preparado de acordo com o ensinamento de WO 2004/047988. O material de partida utilizado foi zeólitos Y em forma de amônio com baixo teor de álcali (<1,5 % em peso de óxido alcalino). Estes zeólitos foram preparados por um de dois métodos conhecidos na técnica. Embora não significando a exclusão de outros métodos com obtenção de resultados similares, os exemplos foram preparados pelo método de Cooper (descrito no relatório de patente U.S. No. 5.435.987) que envolve troca com íon K de zeólito Y em forma de Na, seguida por troca com íon amônio, ou pelo método Alafandi (descrito no relatório de patente U.S. No. 4.085.069) que envolve troca com amônio em pressão superatmosférica autógena. A forma amônio de zeólito Y com baixo teor de álcali foi calcinada com vapor em uma ou duas etapas para criar um zeólito Y do tipo ultraestável. Os zeólitos que passaram pelo vapor foram então submetidos a um tratamento de desaluminação com ácido consistindo em um tratamento em uma etapa com uma combinação de cloreto de amônio e ácido clorídrico. O

teor de água no tratamento de desaluminação por troca iônica foi geralmente suficiente para prover uma lama de zeólito com de 5 a 25% de zeólito anidro. Não se acredita que essa variação afete os resultados obtidos.

[00025] O zeólito Y obtido tinha uma razão molar de sílica para alumina de 25, um tamanho de célula unitária de 24,33 Å e uma área superficial de 922 m²/g.

Espectro infravermelho

[00026] Adicionalmente, os espectros IV dos portadores de catalisador acima foram medidos com o auxílio de um espectrômetro Biorad FTS 175 FT-IR usando um detector de telureto de mercúrio e cádmio. A célula é equipada com um portador de amostra contendo 10 posições e amostras foram medidas como wafers autossustentáveis com um diâmetro de 18 mm, prensados a partir de 25,3 +/- 0,1 mg de pó de zeólito a 3,5 - 4 Ton de pressão. Para a medição de fundo, uma posição aberta do portador de amostras foi usada. Espectros de fundo e de amostra foram medidos coletando 250 varreduras a uma resolução de 2 cm⁻¹. O espectrômetro é varrido com nitrogênio para minimizar a interferência de vapor d'água. Após evacuação a menos de 5x10⁻⁵ KPa (5x10⁻⁴ mbar), amostras foram ativadas *in situ* em uma zona especial de aquecimento por aplicação de um programa de elevação gradual de temperatura até 450°C a uma taxa de 10°C/min, com um tempo de espera de 30 minutos a 450°C. Subsequentemente, as amostras foram resfriadas a 50°C com 20°C/min. Então, espectros IV de fundo e de amostra foram medidos.

Acidez H/D

[00027] Após registrar os espectros acima mencionados, o portador de amostra é deslizado de volta para a zona de aquecimento, e equilibrado a 50°C por mais 15 min, enquanto o vácuo é mantido. A troca H/D foi realizada *in situ* deixando 1,07-1,20 KPa (8-9 Torr) de

hexadeuterobenzeno (C_6D_6) interagir com as amostras de zeólito ativadas por 15 min a 50°C seguida de evacuação por 45 minutos até uma pressão alvo de 5×10^{-5} KPa (5×10^{-4} mbar) (com um máximo de 1 hora). Então, espectros IV de fundo e de amostra foram medidos.

[00028] Para quantificar a quantidade total de acidez, os espectros IV da amostra antes do contato com hexadeuterobenzeno (espectro OH) e depois desse contato (espectro OD) foram comparados como a seguir. O espectro OH obtido foi subtraído do espectro OD e a linha de base corrigida. Então, foi realizado o ajuste de curva com um pico predefinido ajustado para materiais do tipo VUSY e coeficientes de extinção previamente determinados.

Cristalinidade

[00029] A cristalinidade é medida por comparação com uma referência VUSY altamente cristalina seguindo as alterações no alargamento de pico medidas por XRD.

Exemplo 1

[00030] A Tabela 1 mostra as propriedades de uma amostra de zeólito Y preparada como descrito acima e calcinada por 2 horas a 600°C.

Tabela 1

Referência 1

Tamanho de célula unitária (nm)	2,433
Cristalinidade (%)	99
SAR	24,95
Acidez HD (micromol/grama)	175

[00031] Outras amostras de zeólito Y recém-preparadas foram também calcinadas durante 2 horas, mas agora na presença de vapor e em temperatura mais alta, como descrito na Tabela 2. As propriedades do zeólito Y assim calcinada são também mostradas nesta Tabela.

Tabela 2

	Referência 1	Amostra 1	Amostra 2
Calcinação T (°C)	600	900	950
Vapor (pressão parcial em KPa (bar))	na	10 (0,1)	10 (0,1)
Área superficial (m ² /g)	929	816	804
Volume de microporos (cc/g)	0,310	0,278	0,274
Volume de mesoporos (cc/g)	0,186	0,189	0,192

[00032] Os espectros IV das amostras de zeólito Y foram medidos como descrito acima. Foi verificado que as amostras 1 e 2 tinham um pico a 3700 cm⁻¹, mas substancialmente nenhum pico a 3605 e 3670 cm⁻¹. O espectro IV da Referência 1 foi o oposto, isto é, teve picos a 3605 e 3670 cm⁻¹ e nenhum pico a 3700 cm⁻¹.

Exemplo 2

[00033] De maneira similar ao Exemplo 1, a Tabela 3 mostra as propriedades de uma amostra de zeólito Y preparada como descrito acima e tendo sido calcinada por 2 horas a 600°C.

Tabela 3

Referência 2	
Tamanho de célula unitária (nm)	2,432
Cristalinidade (%)	88
SAR	28,72
Acidez HD (micromol/grama)	209

[00034] Outras amostras de zeólito Y recém-preparadas foram também calcinadas durante 2 horas na ausência de vapor e em temperatura mais alta como descrito na Tabela 4. As propriedades do zeólito Y assim calcinado são também mostradas nesta Tabela.

Tabela 4

	Referência 2	Amostra 3
Calcinação T (°C)	600	850
Área superficial (m ² /g)	859	834
Volume de microporos (cm ³ /g)	0,284	0,274
Volume de mesoporos (cm ³ /g)	0,159	0,176

[00035] Os espectros IV das amostras de zeólito Y foram medidos

como descrito acima. Foi verificado que a amostra 3 tinha um pico a 3700 cm^{-1} , mas substancialmente nenhum pico a 3605 e 3670 cm^{-1} . O espetro IV da Referência 2 foi o oposto, isto é, teve picos a 3605 e 3670 cm^{-1} e nenhum pico a 3700 cm^{-1} .

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparação de um zeólito Y modificado, caracterizado pelo fato de que compreende submeter zeólito Y apresentando uma razão molar de sílica para alumina de pelo menos 10 e um tamanho de célula unitária inferior a 24,20 Å à calcinação a uma temperatura de 700 a 1000°C,

sendo que:

(i) a pressão parcial de vapor é no máximo 6 KPa (0,06 bar) a uma temperatura de 700 a 800°C,

(ii) a pressão parcial de vapor é no máximo 8 KPa (0,08 bar) a uma temperatura de 800 a 850°C,

(iii) a pressão parcial de vapor é de pelo menos 3 KPa (0,03 bar) a uma temperatura de 850 a 900 C,

(iv) a pressão parcial de vapor é de pelo menos 5 KPa (0,05 bar) a uma temperatura de 900 a 950°C, e

(v) a pressão parcial de vapor é de pelo menos 7 KPa (0,07 bar) a uma temperatura de 950 a 1000°C.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o zeólito Y modificado apresenta uma razão molar de sílica para alumina de mais de 10.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a calcinação é conduzida durante um tempo de 20 minutos a 5 horas.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o zeólito Y, antes da calcinação, apresenta uma razão molar bruta de sílica para alumina superior a 13, um tamanho de célula unitária na faixa de 24,10 a 24,40 Å, e uma área superficial de pelo menos 875 m²/g, medida pelo método BET e ATSM D 4365-95 com adsorção de nitrogênio em valores de p/p₀ de 0,02, 0,03 e 0,04.

5. Zeólito Y modificado, caracterizado pelo fato de que é obtêniável por um processo, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 4.

6. Zeólito Y modificando, caracterizado pelo fato de que apresenta uma razão molar de sílica para alumina de pelo menos 10, o espectro infravermelho do qual apresenta um pico a 3700 cm^{-1} , mas substancialmente nenhum pico a 3670 cm^{-1} .

7. Zeólito Y modificado, caracterizado pelo fato de que apresenta uma razão molar de sílica para alumina de pelo menos 10, cujo zeólito Y apresenta uma acidez medida por troca com benzeno perdeuterado de no máximo 20 micromoles/grama.

8. Zeólito Y modificado, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que apresenta uma acidez medida por troca com benzeno perdeuterado de no máximo 10 micromoles/grama.

9. Método de uso de zeólito, caracterizado pelo fato de que o zeólito Y modificado, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, é usado como adsorvente.