



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial



CARTA PATENTE N.º PI 0418757-1

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0418757-1

(22) Data do Depósito : 20/04/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 01/12/2005

(51) Classificação Internacional : C01B 39/46; C01B 39/48; C01B 39/02; C01B 39/06; B01J 29/70; B01J 29/88; B01J 29/89

(54) Título : ZEÓLITO CRISTALINO MICROPOROSO, E, PROCESSO PARA CONVERSÃO DE HIDROCARBONETO

(73) Titular : Uop LLC. Endereço: 25 East Algonquin Road, Des Plaines, Illinois 60016-6100, Estados Unidos (US).

(72) Inventor : LISA MARIE KNIGHT, Química. Endereço: a/c UOP LLC, 25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017, Des Plaines, Illinois 60017-5017, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.; Gregory J. Lewis, Químico(a). Endereço: a/c UOP LLC, 25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017, Des Plaines, Illinois 60017-5017, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.; Mark A. Miller, Químico(a). Endereço: a/c UOP LLC, 25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017, Des Plaines, Illinois 60017-5017, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.; JAMIE G. MOSCOSO, Pesquisador(a). Endereço: a/c UOP LLC, 25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017, Des Plaines, Illinois 60017-5017, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.; Jana L. Gisselquist, Química. Endereço: a/c UOP LLC, 25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017, Des Plaines, Illinois 60017-5017, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.; R. Lyle Patton, Aposentado(a). Endereço: a/c UOP LLC, 25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017, Des Plaines, Illinois 60017-5017, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.; Stephen T. Wilson, Químico(a). Endereço: a/c UOP LLC, 25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017, Des Plaines, Illinois 60017-5017, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.; Deng-Yang Jan, Químico(a). Endereço: a/c UOP LLC, 25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017, Des Plaines, Illinois 60017-5017, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.; SUSAN C. KOSTER, Química. Endereço: a/c UOP LLC, 25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017, Des Plaines, Illinois 60017-5017, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.

Prazo de Validade : 20 (vinte) anos contados a partir de 20/04/2004, observadas as condições legais.

Expedida em : 25 de Março de 2014.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes

“ZEÓLITO CRISTALINO MICROPOROSO, E, PROCESSO PARA CONVERSÃO DE HIDROCARBONETO”

Esta invenção refere-se a zeólitos de aluminossilicato, designados por UZM- 8 e UZM- 8HS, a métodos de preparação do zeólito, e a vários usos dos mesmos. Estes zeólitos podem ser usados como catalisadores em processos, tais que a isomerização de xileno e a síntese de etil benzeno.

Zeólitos são composições de aluminossilicato cristalinas, que são microporosas, e que são formadas a partir de tetraedros AlO_2 e SiO_2 que compartilham ângulo. Numerosos zeólitos, tanto de ocorrência natural como preparados sinteticamente, são usados em vários processos industriais. Zeólitos sintéticos são preparados através de síntese hidrotérmica, que emprega fontes adequadas de Si, Al, assim como agentes direcionadores de estrutura, tais que metais alcalinos, metais alcalino terrosos, aminas ou cátions de organoamônio. Os agentes direcionadores de estrutura residem nos poros do zeólito e são amplamente responsáveis pela estrutura particular, que é finalmente formada. Estas espécies equilibram a alteração de estrutura associada com o alumínio e podem também servir como cargas de espaço. Os zeólitos são caracterizados por possuírem aberturas de poro de dimensões uniforme, tendo uma capacidade de troca iônica significativa, e sendo capazes de dessorver, de modo reversível, uma fase adsorvida, que é dispersada por todos os vácuos internos do cristal, sem deslocar, de modo significativo, quaisquer átomos, que compõem a estrutura do cristal do zeólito permanente. Zeólitos podem ser usados como catalisadores para conversões de hidrocarboneto, que ocorrem em superfícies externas, assim como em superfícies internas no interior do poro.

Os requerentes sintetizaram uma nova família de materiais designados por UZM -8. As composições UZM - 8 são aluminossilicatos tendo uma razão molar de Si/ Al de 6,5 para 35. As composições UZM

apresentam padrões de difração de raio X únicos, comparadas a outros zeólitos conhecidos. Estas composições UZM- 8 são preparadas a partir de misturas de reação aquosas contendo ou compostos de organoamônio ou uma mistura de compostos de organoamônio e compostos alcalinos e/ ou alcalino terrosos. Os compostos de organoamônio usados para produzir UZM- 8 são cíclicos ou contêm substituintes cíclicos e são, de modo geral, bastante simples. Exemplos de compostos de organoamônio usados para produzir UZM-8 incluem os cátions de dietil dimetil amônio (DEDMA), etil trimetil amônio (ETMA) ou hexametil amônio.

Embora as composições UZM- 8 apresentem algumas similaridades com um material em camadas identificado como MCM- 56, existem diferenças suficientes de que as composições UZM-8 são estruturalmente diferentes de materiais MCM- 56 e, deste modo, são estruturas de zeólitos novas. A preparação de MCM- 56 é exposta na US A - 5.362.697, onde é mencionado que MCM- 56 é preparado a partir de uma mistura de reação contendo uma combinação de metais alcalinos e hexametileno imina (HMI) como agentes direcionadores e requer com que a fonte de sílica seja predominantemente uma fonte de sílica sólida, que compreende pelo menos 30%, em peso, de SiO_2 . É ainda mencionado na patente '697 que a reação precisa ser interrompida e subitamente resfriada em um período de tempo antes que quantidades significativas de MCM- 49 sejam formadas na mistura da reação. A síntese de MCM - 49 é exposta na US-A 5.236.575 e envolve novamente uma combinação de metais alcalinos e de agentes direcionadores de estrutura HMI, além de uma fonte de sílica predominantemente sólida, que compreende pelo menos 30%, em peso, de SiO_2 . Quando da calcinação, a composição MCM- 49 não está prontamente distinguível do MCM-22 calcinado, que possui a topologia de estrutura MWW. É ainda mencionado em *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, págs. 3688 - 3798, que a forma MCM- 49, como sintetizada, possui essencialmente a

topologia MWW. Deste modo, MCM – 56 é uma estrutura intermediária na formação de MCM - 49, que na forma calcinada é virtualmente o mesmo que MCM –22, ambos os quais possuem a estrutura MWW. A patente ‘697 descreve ainda o MCM –56 como uma estrutura em camadas, tanto na forma calcinada e como sintetizada, com base na capacidade de intumescência reivindicada do material.

Em contraste com MCM- 56, UZM- 8 não é um intermediário na formação de MCM-49. Em adição, os materiais UZM podem ser sintetizados a partir de uma mistura de reação sem álcali usando um cátion de organoamônio, tal que o cátion DEDMA, que oferece grande estabilidade e robustez, sem a formação de MCM - 49, ou de outras impurezas. No entanto, o sistema HMI- Na, que varia a quantidade relativa do agente de direcionamento da estrutura amina para o composto de metal alcalino ou alcalino terroso pode fornecer ou o sistema MCM-56 / MCM – 49, com conteúdo alcalino relativo mais alto ou um precursor de MCM-22, com conteúdo alcalino relativo mais baixo. As condições de reação, principalmente temperatura e tempo, são usadas para distinguir MCM – 56 e MCM- 49 no sistema de conteúdo alcalino mais alto, que é difícil de controlar, conduzindo ao requerimento de resfriamento súbito da mistura de reação MCM –56 antes que quantidades significativas de MCM – 49 sejam formadas. Finalmente, UZM – 8 é um material em camadas pelo fato de que em sua forma, como sintetizada, é intumescível e que possui um padrão de difração de raio X, que pode ser distinguido de MCM- 56.

As composições UZM- 8 foram também modificadas pelo uso de uma ou mais técnicas selecionadas a partir de extração ácida, calcinação, formação de vapor e tratamento com hexafluorossilicato de amônio, os requerentes tendo sido capazes de controlar o conteúdo de alumínio dos zeólitos UZM-8 para quase todas as sílicas, ao mesmo tempo em que mantendo a sua estrutura e porosidade. Estratégias de desaluminação são

conhecidas na arte e são fornecidas por Breck (vide D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, Wiley and Sons, New York, (1974), pág. 441) e Skeels and Breck (vide patente US- A 4. 610. 856). O resultado é um material UZM- 8 (UZM- 8HS) modificado contendo menos alumínio do que a composição UZM- 8 de partida. O controle de todo o conteúdo de Al no zeólito permite com que sejam ajustadas as propriedades associadas com o Al, tais que a capacidade de troca iônica e a acidez, deste modo provendo catalisadores e /ou adsorventes aperfeiçoados. Estas composições modificadas foram designadas como UZM – 8HS.

Os materiais UZM-8 desta invenção são termicamente estáveis e podem ser usados em suas formas ácidas como catalisadores em processos de conversão de hidrocarboneto, incluindo síntese de etil benzeno e isomerização de xileno, mas também em processos de separação, adsorção, e aplicações de troca iônica.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

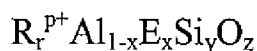
A Figura 1a apresenta padrões de difração de raio X para composições UZM- 8, como sintetizadas, dos exemplos 1 e 4 e para o zeólito MCM- 56.

A Figura 1b apresenta padrões de difração de raio X para composições UZM-8 calcinadas dos exemplos 1 e 4, e para o zeólito MCM- 56.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Os requerentes prepararam uma família de zeólitos de aluminossilicato e aluminossilicato substituídos, que são designados como UZM-8. Em uma modalidade da invenção, os zeólitos UZM – 8 são preparados em um meio de reação sem álcali, no quais uma ou mais espécies organoalumínio são usadas como agentes direcionadores de estrutura. Neste caso, o zeólito cristalino microporoso (UZM-8) possui uma composição na forma como sintetizada e em uma base anidra, expressa pela fórmula

empírica:



em que R é pelo menos um cátion de organoamônio selecionado a partir do grupo que consiste de aminas protonadas, diaminas protonadas, íons de amônio quaternário, íons de amônio diquaternário, alcanol aminas protonadas e íons de alcanol amônio quaternizados. Cátions de organoamônio preferidos são aqueles que não são cíclicos, ou aqueles que não contêm um grupo cíclico como um substituinte. Destes, aqueles que contêm pelo menos dois grupos metila como substituintes são especialmente preferidos. Exemplos de cátions preferidos incluem, sem limitação, DEDMA, ETMA, HM e misturas dos mesmos. A razão de R para (Al + E) é representada por “r”, que varia de 0,05 a 5. O valor de “p”, que é a valência média em peso de R, varia de 1 a 2. A razão de Si para (Al + E) é representada por “y”, que varia de 6, 5 a 35. E é um elemento, que é tetraedralmente coordenado, está presente na estrutura e é selecionado a partir do grupo, que consiste de gálio, ferro, cromo, índio e boro. A fração molar de E é representada por “x” e possui um valor de 0 a 0,5, enquanto que “z” é a razão molar de O para (Al + E) e é fornecida pela equação :

$$z = (r \bullet p + 3 + 4 \bullet y) / 2.$$

Em outra modalidade da invenção, os zeólitos UZM podem ser preparados tanto usando cátions de organoamônio e cátions alcalinos e/ ou alcalino terrosos como agentes direcionadores de estrutura. Como no caso sem álcali acima, os mesmos cátions de organoamônio podem ser aqui usados. Cátions alcalinos ou alcalino terrosos são observados como sendo capazes de acelerar a cristalização de UZM- 8, freqüentemente presente em quantidades inferiores a 0,05 M⁺Si. Para os sistemas contendo metal alcalino e/ ou alcalino terroso, o zeólito cristalino microporoso (UZM- 8) possui uma composição na forma como sintetizada e em uma base anidra, expressa pela fórmula empírica:



em que M é pelo menos um cátion intercambiável e é selecionado a partir do grupo, que consiste de metais alcalinos e alcalino terrosos. Exemplos específicos dos cátions M incluem, mas não estão limitados a, lítio, sódio, potássio, rubídio, cério, cálcio, estrôncio, bário e misturas dos mesmos. Cátions R preferidos incluem, sem limitação, DEDMA, ETMA, HM e misturas dos mesmos. O valor de “m”, que é a razão de M para (Al + E) varia de 0,01 a 2. O valor de “n”, que é a valência média em peso de M, varia de 1 a 2. A razão de R para (Al + E) é representada por “r”, que varia de 0,05 a 5. O valor de “p”, que é a valência média em peso de R, varia de 1 a 2. A razão de Si para (Al + E) é representada por “y”, que varia de 6,5 a 35. E é um elemento, que é tetraedralmente coordenado, e está presente na estrutura e é selecionada a partir do grupo, que consiste de gálio, ferro, cromo, índio e boro. A fração molar de E é representada por “x” e possui um valor de 0 a 0,5, enquanto que “z” é a razão molar de O para (Al + E) e é fornecida pela equação:

$$z = (m \cdot n + r \cdot p + 3 + 4 \cdot y) / 2$$

em que M é apenas um metal, então a valência média em peso é a valência daquele metal, isto é, + 1 ou + 2. No entanto, quando mais do que um metal M está presente, a quantidade total de

$$M_m^{n+} = M_{m1}^{(n1)+} + M_{m2}^{(n2)+} + M_{m3}^{(n3)+} \dots$$

e a valência média em peso “n” é fornecida pela equação:

$$n = (m_1 \cdot n_1 + m_2 \cdot n_2 + m_3 \cdot n_3 + \dots) / (m_1 + m_2 + m_3 + \dots)$$

De modo similar, quando apenas um cátion orgânico R está presente, a valência média em peso é a valência do cátion R único, isto é, + 1 ou + 2. Quando mais do que um cátion R está presente, a quantidade total de R é fornecida pela equação:

$$R_r^{p+} = R_{r1}^{(p1)+} + R_{r2}^{(p2)+} + R_{r3}^{(p3)+} \dots$$

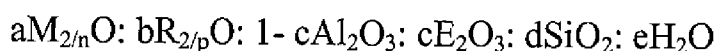
e a valência média em peso “p” é fornecida pela equação:

$$p = (p_1 \bullet r_1 + p_2 \bullet r_2 + p_3 \bullet r_3 + \dots) / (r_1 + r_2 + r_3 + \dots)$$

Os zeólitos cristalinos microporosos da presente invenção são preparados através de uma cristalização hidrotérmica de uma mistura da
 5 reação, preparada pela combinação de forças reativas de R, alumínio, silício e
 opcionalmente M e E. As fontes de alumínio incluem, mas não estão limitadas
 a, alcóxidos de alumínio, aluminas precipitadas, metal de alumínio, aluminato
 de sódio, aluminatos de organoamônio, sais de alumínio e sóis de alumina.
 Exemplos específicos de alcóxidos de alumínio incluem, mas não estão
 10 limitados a, orto sec-butóxido de alumínio e orto isopropóxido de alumínio.
 Fontes de sílica incluem, mas não estão limitadas a, orto silicato de tetraetila,
 sílica coloidal, sílica precipitada, silicatos alcalinos e silicatos de
 organoamônio. Um reagente especial, que consiste de uma solução de
 alumino silicato de organoamônio, pode servir como a fonte simultânea de Al,
 15 Si e R. Fontes dos elementos E incluem, mas não estão limitadas a, boratos
 alcalinos, ácido bórico, oxidróxido de gálio precipitado, sulfato de gálio,
 sulfato férrico, cloreto férrico, nitrato de cromo e cloreto de índio. Fontes dos
 metais M incluem os sais de halogeneto, sais de nitrato, sais de acetato, e
 hidróxidos dos respectivos metais alcalinos ou alcalino terrosos. R pode ser
 20 introduzido como um cátion de organoamônio ou uma amina. Quando R é um
 cátion de amônio quaternário ou um cátion de alcanol amônio quaternizado,
 as fontes incluem, mas não estão limitadas, aos compostos de hidróxido,
 cloreto, brometo, iodeto e fluoreto. Exemplos específicos incluem, sem
 limitação, hidróxido de DEDMA, hidróxido de ETMA, hidróxido de
 25 tetrametil amônio, hidróxido de tetraetil amônio, brometo de hexametônio,
 hidróxido de tetrapropil amônio, hidróxido de metil trietil amônio, cloreto de
 tetrametil amônio e cloreto de colina. R pode ser também introduzido como
 uma amina, diamina, alcanol amina, que é subsequente hidrolizada para
 formar um cátion de organoamônio. Exemplos não específicos são N,N, N',

N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, trietilamina e trietanolamina. Fontes preferidas de R, sem limitação, são ETMAOH, DEDMAOH e HM(OH)₂.

A mistura da reação contendo fontes reativas dos componentes desejados podem ser descritas em termos de razões molares dos óxidos pela fórmula:



em que “a” varia de 0 a 25, “b” varia de 1,5 a 80, “c” varia de 0 a 1,0, “d” varia de 10 a 100, e “e” varia de 100 a 15000. Se alcóxidos foram usados, é preferido incluir um estágio de evaporação ou destilação para remover os produtos de hidrólise de álcool. A mistura da reação é agora reagida em uma temperatura de 85°C a 225°C e, de modo preferido, de 125°C a 150°C, durante um período de 1 dia a 28 dias, e preferivelmente durante um período de 5 dias a 14 dias, em um vaso de reação vedado, sob pressão autógena. Após a cristalização ter isso completada o produto sólido é isolado a partir da mistura heterogênea por meios tais que filtração ou centrifugação, e então lavado com água deionizada e secado em ar, a partir da temperatura ambiente a até 100°C.

O zeólito de aluminossilicato UZM –8, que é obtido a partir do processo acima descrito, é caracterizado por um padrão de difração de raio X, tendo pelo menos os espaçamentos d e as intensidades relativas expostas na Tabela A abaixo:

Tabela A

Espaçamentos D e Intensidades Relativas para UZM- 8 como sintetizado

2-θ	d(Å)	I/I ₀ %
6.40 - 6.90	13.80 - 12.80	w - s
6.95 - 7.42	12.70 - 11.90	m - s
8.33 - 9.11	10.60 - 9.70	w - vs
19.62 - 20.49	4.52 - 4.33	m - vs
21.93 - 22.84	4.05 - 3.89	m - vs
24.71 - 25.35	3.60 - 3.51	w - m
25.73 - 26.35	3.46 - 3.38	m - vs

As composições UZM-8 são estáveis a até pelo menos 600°C e usualmente pelo menos a 700°C. As linhas de difração características

associadas com amostras de UZM – 8 calcinadas são apresentadas abaixo na Tabela B. A forma de UZM – 8 como sintetizada é expansível com cátions orgânicos, indicando uma estrutura em camadas.

Tabela B

5 Espaçamentos D e Intensidades Relativas para UZM- 8 calcinado

2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
4.05 – 4.60	21.80 – 19.19	w - m
7.00 – 7.55	12.62 – 11.70	m - vs
8.55 – 9.15	10.33 – 9.66	w - vs
12.55 – 13.15	7.05 – 6.73	w
14.30 – 14.90	6.19 – 5.94	m - vs
19.55 – 20.35	4.54 – 4.36	w - m
22.35 – 23.10	3.97 – 3.85	m - vs
24.95 – 25.85	3.57 – 3.44	w - m
25.95 – 26.75	3.43 – 3.33	m - s

Um aspecto da síntese de UZM-8, que contribui para algumas de suas propriedades únicas, é o de que ele pode ser sintetizado a partir de uma solução homogênea. Nesta química, precursores de aluminossilicato solúveis são condensados durante a digestão para cristalitos de forma extremamente pequena, que possuem uma grande extensão de área superficial e trajetos de difusão curtos dentro dos poros dos cristalitos. Isto pode afetar tanto a adsorção como as propriedades catalíticas do material.

O material UZM-8, como sintetizado, irá conter alguns dos cátions de equilíbrio de carga em seus poros. No caso de sínteses a partir de misturas da reação contendo metal alcalino ou alcalino terroso, alguns destes cátions podem ser cátions trocáveis, que podem ser trocados por outros cátions. No caso de cátions de organoamônio, elas podem ser removidas por aquecimento sob condições controladas. Nos casos em que UZM- 8 seja preparado em um sistema sem álcali, os cátions de organoamônio são melhor removidos por calcinação controlada, deste modo gerando a forma ácida do zeólito, sem quaisquer estágios de troca iônica intervenientes. Por outro lado, pode algumas vezes ser possível remover uma porção do organoamônio

através de troca iônica. Em um caso especial de troca iônica, a forma de amônio de UZM – 8 pode ser gerada através de calcinação da forma de organoamônio de UZM – 8 em uma atmosfera de amônia.

As propriedades das composições UZM-8 acima descritas
5 podem ser modificadas pela remoção de alguns dos átomos de alumínio a partir da estrutura e opcionalmente pela inserção de átomos de silício. Processos de tratamento incluem, sem limitação, o tratamento com uma solução ou suspensão de fluorossilicato, extração com um ácido fraco, forte ou de complexação, etc. Na execução destes tratamentos de desaluminação, a
10 forma particular de UZM- 8 não é crítica, mas pode ter uma contenção no produto final, em especial com relação à extensão de desaluminação. Deste modo, o UZM- 8 pode ser usado como sintetizado ou pode ser submetido à troca iônica para prover uma forma de cátion diferente. A este respeito, o zeólito de partida pode ser descrito pela fórmula empírica:

$$15 \quad M'_m{}^{n'+} R_{r'}{}^{p+} Al_{(1-x)} E_x Si_y O_z \quad (2)$$

em que R, x, y e E são como acima descritos e m' possui um valor de 0 a 7,0, M' é um cátion selecionado a partir do grupo que consiste de metais alcalinos, metais alcalino terrosos, íon de hidrogênio, íon de amônio, e misturas dos mesmos, n' é a valência média em peso de M' e varia de 1 a 3, r' possui um
20 valor de 0 a 7,0, r' + m' > 0, e p é a valência média em peso de R e varia de + 1 a + 2. O valor de z' é fornecido pela fórmula:

$$z' = (m' \bullet n' + r' p + 3 + 4 \bullet y) / 2.$$

A designação UZM- 8 será usada para fazer referência ao zeólito representado pela fórmula (2), que inclui tanto as formas de troca iônica como sintetizada do zeólito. As composições modificadas serão
25 referidas como a UZM-8HS.

Os métodos usados para trocar um cátion por outro são bem conhecidos na arte e envolvem o contato das composições microporosas com uma solução contendo o cátion desejado (em excesso molar) em condições de

troca. As condições de troca incluem uma temperatura de 15 °C a 100°C e um período de tempo de 20 minutos a 50 horas. O cátion orgânico pode ser removida antes da troca iônica pelo aquecimento sob condições controladas. Um caso especial de troca iônica é a calcinação com amônia, na qual o

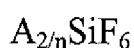
5 gabarito orgânico pode ser decomposto e substituído pelo cátion de amônio.

Em um caso preferido, em especial para a desaluminação pelo tratamento com uma solução de fluorossilicato, o UZM – 8 é trocado pelo cátion de amônio através de seu contato com nitrato de amônio, em uma temperatura de 15°C a 100°C, seguido pela lavagem com água. Este

10 procedimento pode ser repetido várias vezes. Finalmente, o zeólito UZM-8 trocado é secado a 100°C.

Um processo de preparação do UZM- 8HS da presente invenção é pelo tratamento da composição UZM- 8 acima descrita com um sal de fluorossilicato, em uma temperatura de 20°C a 90°C. O sal de

15 fluorossilicato serve a dois propósitos. Ele remove os átomos de alumínio a partir da estrutura e provê uma fonte de silício externa, que pode ser inserida no interior da estrutura (substituindo o alumínio. Os sais de fluorossilicato, que podem ser usados, são descritos pela fórmula geral:



em que n é a valência de A e A é um cátion selecionado a partir do grupo, que

20 consiste de NH_4^+ , H^+ , Mg^{2+} , Li^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Cs^+ , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Rb^+ , Ag^+ , Sr^{2+} , Ti^+ , e Zn^{2+} . O fluorossilicato de amônio é o mais preferido devido à sua solubilidade substancial em água e porque ele forma sais de subproduto solúveis em água quando da reação com o zeólito, ou seja $(NH_4)_3AlF_6$.

25 O sal de fluorossilicato é contatado com o zeólito UZM- 8, sob a forma de uma solução ou suspensão aquosa, em um pH na faixa de 3 a 7. Esta solução é contatada com o zeólito, seja de modo incremental ou contínuo, em uma taxa lenta, de tal modo que uma proporção suficiente dos

átomos de alumínio da estrutura removidos sejam substituídos por átomos de silício para substituir pelo menos 50%, de modo preferido pelo menos 70 % da estrutura da estrutura (cristalino) do zeólito UZM-8 de partida. A quantidade de fluorossilicato adequada para executar o processo desta invenção pode variar de modo considerável, mas deve estar, pelo menos, em uma quantidade de 0,0075 moles do sal de fluorossilicato por 100 gramas do zeólito de partida. Uma vez que a reação esteja completada, o zeólito do produto UZM- 8Hz é isolado através de técnicas convencionais, tais que filtração.

Sem desejarmos estar limitados por qualquer teoria particular, o processo de remoção de alumínio e inserção do silício parece ocorrer em dois estágios, nos quais o estágio de extração de alumínio irá, a não ser que controlado, ocorrer muito mais rapidamente, enquanto que a inserção de silício é relativamente lenta. Se a desaluminação se tornar muito extensiva sem a substituição de silício, a estrutura do cristal se torna seriamente degradada e por fim, entra em colapso. De modo geral, a taxa de extração de alumínio é diminuída à medida em que o pH da solução de fluorossilicato em contato com o zeólito é aumentado dentro da faixa de 3 a 7 e à medida em que a concentração do fluorossilicato no sistema de reação é diminuída. Em valores de pH abaixo de 3, a degradação do cristal pode ser indevidamente severa, enquanto que em valores de pH superiores a 7, a inserção de silício é indevidamente lenta. Além disso, o aumento da temperatura da reação tende a aumentar a taxa de substituição de silício. O aumento da temperatura da reação foi verificado como tendo menos efeito sobre a desaluminação do que o pH da solução. No entanto, o pH pode ser considerado como um meio de controlar a desaluminação, enquanto que a temperatura pode ser considerada como um meio de controlar a taxa de substituição.

Teoricamente, não existe limite inferior para a concentração do sal de fluorossilicato na solução aquosa empregada, desde que, naturalmente,

o pH da solução seja suficientemente alto para evitar o ataque destrutivo sobre a estrutura do zeólito UZM, independentemente da reação intencionada com o fluorossilicato. Uma taxa de adição lenta dos sais de fluorossilicato assegura com que o período de tempo adequado seja proporcionado para a inserção de silício no interior da estrutura, antes que a extração de alumínio excessiva ocorra, com o colapso conseqüente da estrutura do cristal. De modo geral, a temperatura de reação efetiva está entre 10°C e 99°C, de modo preferido entre 20°C e 95°C, mas temperaturas de 125°C ou mais altas, e tão baixas quanto de 0°C podem ser usadas.

10 A concentração máxima do sal de fluorossilicato na solução empregada está, naturalmente, inter-relacionada a fatores de temperatura e de pH, e também com o tempo de contato entre o zeólito e a solução e as proporções relativas de zeólito e sal de fluorossilicato. Soluções tendo concentrações de sal de fluorossilicato de entre 10^{-3} moles por litro de solução e até à saturação podem ser empregadas, mas é preferido que concentrações na faixa de entre 0,05 e 2,0 moles por litro de solução seja usadas. Em adição, como aqui antes discutido, suspensões dos sais de fluorossilicato podem ser empregadas. Os valores de concentração antes mencionados são relativos a soluções verdadeiras, e não é intencionado que sejam aplicados aos sais de fluorossilicato totais nas suspensões dos sais em água. Mesmo sais de fluorossilicato levemente solúveis podem ser suspensos em água e usados como um reagente, os sólidos não dissolvidos estando prontamente disponíveis para substituir as espécies moleculares dissolvidas, consumidas na reação com o zeólito. O valor mínimo para quantidade de sal de flúor a ser adicionado é, de modo preferido, pelo menos equivalente à fração molar mínima de alumínio a ser removida a partir do zeólito.

Foi verificado que, quando grandes quantidades de átomos de silício devem ser substituídas, isto é aumentando a razão de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em mais do que 100%, é preferível executar o processo em múltiplos estágios, de

modo a minimizar a degradação do cristal. À medida em que a quantidade de silício, que é substituída na estrutura é substancialmente aumentada (acima de 100% de aumento) pode ser necessário executar o processo em dois ou mais estágios, de modo a evitar a degradação excessiva da estrutura cristalina. Ou seja, o contato com o sal de fluorossilicato é executado em dois ou mais estágios usando uma concentração mais baixa de sal de fluorossilicato do que a requerida para substituir a quantidade desejada de silício em um estágio. Após cada tratamento de fluorossilicato, o produto é lavado para remover fluoreto e alumínio. A secagem do zeólito a 50°C entre os tratamentos pode ser também executada para facilitar a manipulação do produto do zeólito úmido.

Outro método de tratamento envolve o contato do zeólito de partida UZM-8 com o ácido (extração ácida) de modo a remover algum do alumínio a partir da estrutura e, deste modo, prover o UZM – 8HS. Embora seja conhecido que o alumínio pode ser extraído da estrutura através de ácidos, não é previsível se o produto resultante irá reter uma porção substancial de sua cristalinidade, ou se a estrutura irá entrar em colapso, resultando em um material amorfo. Os requerentes descobriram que UZM – 8 pode ser desaluminado para formas de sílica substancialmente puras, ao mesmo tempo em que são mantidas a cristalinidade, a área superficial e o volume de microporo.

Os ácidos, que podem ser usados na execução da extração ácida incluem, sem limitação, ácidos minerais, ácidos carboxílicos, e misturas dos mesmos. Exemplos destes incluem ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido etileno diamina tetraacético (EDTA), ácido cítrico, ácido oxálico, etc. A concentração do ácido que pode ser usada não é crítica, mas está, de modo conveniente, entre 1 %, em peso, a 80%, em peso, de ácido, e de modo preferido entre 5%, em peso, e 40%, em peso, de ácido. As condições de extração incluem uma temperatura de 10°C a 100°C durante um período de

tempo de 10 minutos a 24 horas. Uma vez tratado com o ácido, o zeólito UZM - 8HS é isolado por meios tais que filtração, lavado com água deionizada, e secado em a partir da temperatura ambiente a até 100°C.

5 A extensão de desaluminação obtida a partir da extração ácida depende da forma do cátion do UZM- 8 de partida, assim como da concentração do ácido e do período de tempo e temperatura em que a extração é conduzida. Por exemplo, se cátions orgânicos estiverem presentes no UZM - 8 de partida, a extensão de desaluminação pode ser ligeiramente comparada a do UZM – 8, na qual os cátions foram removidos. Isto pode ser preferido se
10 for desejado que a desaluminação ocorra apenas na superfície do UZM-8. Modos convenientes de remoção dos cátions orgânicos incluem a calcinação, calcinação com amônia, formação de vapor e troca iônica. As condições de calcinação incluem uma temperatura de 300°C a 600°C durante um período de tempo de 2 a 24 horas. As condições de formação de vapor incluem uma
15 temperatura de 400°C a 850 °C, com de 1% a 100% de vapor durante um período de tempo de 10 minutos a 48 horas, e, de modo preferido, uma temperatura de 500°C a 600°C, concentração de vapor de 5 a 50 e um período de tempo de 1 a 2 horas. As condições de troca iônica são aquelas acima expostas.

20 Um tratamento especial para a remoção dos cátions orgânicos para a obtenção da forma com troca de íon de amônio é a calcinação com amônia. A calcinação em uma atmosfera de amônia pode decompor os cátions orgânicos, presumivelmente a uma forma de próton, que pode ser neutralizada por amônia para formar o cátion de amônio. A estabilidade da forma de
25 amônio do zeólito evita a desaluminação quando da hidratação, que ocorre extensivamente em zeólitos de razão mais baixa nas formas de próton obtidas em calcinação em ar. A forma de amônio do zeólito pode ser adicionalmente submetida à troca iônica para qualquer outra forma desejada. As condições de calcinação com amônia incluem o tratamento na atmosfera de amônia em

temperaturas de entre 250°C e 600°C e, de modo mais preferido, entre 250°C e 450°C, durante períodos de tempo de 10 minutos a 5 horas. De modo opcional, os tratamentos podem ser executados em vários estágios nesta faixa de temperatura, de tal modo que o período de tempo total na atmosfera de amônia não exceda a 5 horas. Acima de 500°C, os tratamentos devem ser breves, de menos do que meia hora e de modo mais preferido da ordem de 5-10 minutos. Períodos de tempo de calcinação estendidos podem conduzir à deslaminação não intencionada, em conjunto com a troca iônica de amônio indesejável e são desnecessariamente severos, pois a maior parte dos gabaritos de organoamônio é facilmente decomposta em temperaturas mais baixas.

Deve ser destacado que ambos os tratamentos de calcinação e de formação de vapor não apenas removem os cátions orgânicos, mas também desaluminam o zeólito. Deste modo, modalidades alternativas da invenção incluem: um tratamento de calcinação seguido por extração ácida e formação de vapor seguida por extração ácida. Uma outra modalidade da invenção compreende a calcinação ou a formação de vapor do zeólito UZM- 8 de partida, seguido por um tratamento de troca iônica. Naturalmente, uma extração ácida pode ser executada de modo simultâneo, antes, ou após a troca iônica.

As condições de troca iônica são as mesmas que acima expostas, ou seja, uma temperatura de 15°C a 100°C e um período de tempo de 20 minutos a 50 horas. A troca iônica pode ser executada com uma solução, que compreende um cátion (M1') selecionado a partir do grupo que consiste de metais alcalinos, metais alcalinos terrosos, metais de terras raras, íon de hidrogênio, íon de amônio e misturas dos mesmos. Pela execução desta troca iônica, o cátion M1 é trocado por um cátion M1' secundário ou diferente. Em uma modalidade preferida, a composição UZM- 8HS, após os estágios de formação de vapor ou calcinação, é colocada em contato com uma

solução de troca iônica, que compreende um sal de amônio. Exemplos de sais de amônio incluem, mas não estão limitados a, nitrato de amônio, cloreto de amônio, brometo de amônio e acetato de amônio. A solução contendo íon de amônio pode conter, de modo opcional, um ácido mineral, tal que, mas não limitado a nítrico, clorídrico, sulfúrico e misturas dos mesmos. A concentração do ácido mineral aquela quantidade necessária para fornecer uma razão de H^+ para NH_4^+ de 0 para 1. Esta troca de íon de amônio auxilia à remoção de quaisquer resíduos presentes nos poros após os tratamentos de formação de vapor e/ ou calcinação.

É evidente a partir do precedente que, com relação às condições de processo efetivas, é desejável que a integridade da estrutura do cristal de zeólito seja substancialmente mantida ao longo de todo o processo de desaluminação, e que o zeólito retenha pelo menos 50%, de modo preferido pelo menos 70 e de modo mais preferido pelo menos 90% de sua cristalinidade original. Uma técnica conveniente para a avaliação da cristalinidade dos produtos em relação à cristalinidade do material de partida é a comparação das intensidades relativas do espaçamento d de seus padrões de difração de pó por raio X. A soma das intensidades de pico, em unidades arbitrárias acima da base, do material de partida é usada como o padrão e comparada com as intensidades de pico correspondentes dos produtos. Quando, por exemplo, a soma numérica das alturas de pico do produto da peneira molecular for de 85 por cento do valor da soma das intensidades de pico do zeólito de partida, então 85% da cristalinidade terá sido retida. Na prática, é comum utilizar apenas uma porção dos picos para este propósito, como por exemplo, cinco ou seis dos picos mais fortes. Outras indicações da retenção de cristalinidade são a área superficial e a capacidade de adsorção. Estes testes podem ser preferidos quando o metal substituído é significativamente alterado, por exemplo, aumenta, a absorção dos raios x pela amostra ou quando picos experimentam desvios substanciais, tal que no

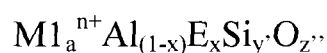
processo de desaluminação.

Após ter sido submetido a qualquer um dos tratamentos de desaluminação, como acima descrito, o UZM - 8HS é usualmente secado e pode ser usado em vários processos, tal como abaixo discutido. Os
 5 requerentes verificaram que as propriedades do UZM - 8HS podem ser adicionalmente modificadas por um ou mais tratamentos adicionais. Estes tratamentos incluem a formação de vapor, a calcinação ou a troca iônica e podem ser executados individualmente ou em qualquer combinação. Algumas destas combinações incluem, mas não estão limitadas a:

calcinação com vapor	troca iônica;
calcinação → vapor	→ troca iônica;
troca iônica → calcinação	→ vapor
troca iônica → vapor	→ calcinação
vapor	→ calcinação;
	→
calcinação	vapor, etc.

10 O tratamento de desaluminação acima descrito pode ser combinado, em qualquer ordem, de modo a prover os zeólitos da invenção, embora não necessariamente com resultado equivalente. Deve ser destacado que a seqüência particular de tratamentos por exemplo AFS, extração ácida, formação de vapor, calcinação, etc. podem ser repetida, tantas vezes quanto
 15 necessário, para a obtenção das propriedades desejadas. Naturalmente, um tratamento pode ser repetido, embora não sejam repetidos outros tratamentos, por exemplo, o AFS pode ser repetido duas ou mais vezes, antes da execução da formação de vapor ou calcinação; etc. Finalmente, a seqüência e/ ou repetição dos tratamentos irá determinar as propriedades da composição de
 20 UZM-8HS final.

O UZM - 8HS acima preparado é descrito pela fórmula empírica em uma base anidra de:



em que M1 é pelo menos um cátion intercambiável, selecionado a partir do grupo que consiste de álcali, metais alcalino terrosos, metais de terras raras, íon de amônio, íon de hidrogênio, e misturas dos mesmos, a é a razão molar de M1 para (Al + E) e varia de 0,05 a 5,0, n é a valência média em peso de M1 e possui um valor de + 1 a + 3, E é um elemento selecionado a partir do grupo, que consiste de gálio, ferro, boro, cromo, índio e misturas dos mesmos, x é a fração molar de E e varia de 0 a 1,0, y' é a razão molar de Si para (Al + E) e varia de mais do que 6,5 a virtualmente sílica pura e z" é a razão molar de O para (Al + E) e possui um valor determinado pela equação:

$$Z = (a \cdot n + 3 + 4 \cdot y') / 2$$

Por sílica virtualmente pura, é compreendido que virtualmente todo o alumínio e/ ou metais E foram removidos a partir da estrutura. É bem conhecido que é virtualmente impossível remover todo o alumínio e/ ou metal E. Numericamente, um zeólito é virtualmente sílica pura quando y' possui um valor de pelo menos 3.000, preferivelmente de 10.000 e de modo mais preferido de 20.000. Deste modo, faixas para y' são de 6,5 a 3.000, de modo preferido superiores a de 10 a 3.000; 6,5 a 10.000, preferivelmente superiores a de 10 a 10.000 e de 6,5 a 20.000, preferivelmente superiores a de 10 a 20.000.

Na especificação das proporções do material de partida do zeólito ou propriedades de adsorção do produto do zeólito e similares nesta, o "estado anidro" do zeólito será intencionado, a não ser que mencionado de outro modo. O termo "estado anidro" é aqui empregado para fazer referência a um zeólito substancialmente isento, tanto de água fisicamente adsorvida como de água quimicamente adsorvida.

O zeólito UZM- 8HS, obtido após um ou mais dos tratamentos acima descritos, apresentará padrões de difração de raio X que são diferentes (e portanto únicos) daqueles do UZM-8. Uma lista dos principais picos, que

são comuns a todos os materiais UZM-8HS, é fornecida na Tabela C.

Tabela C

UZM - 8HS

2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
6.90 – 7.40	12.80 - 11.94	w-vs
8.15 - 8.85	10.84 - 9.98	m-vs
14.10 - 14.70	6.28 - 6.02	w-vs
19.40 - 20.10	4.57 - 4.41	w-s
22.00 - 22.85	4.04 - 3.89	m-vs
24.65 - 25.40	3.61 - 3.50	w-m
25.70 - 26.50	3.46 - 3.36	w-vs

Os zeólitos desta invenção são capazes de separar misturas de espécies moleculares baseadas no tamanho molecular (diâmetro cinético) ou no grau de polaridade da espécie molecular. Quando a separação da espécie molecular é baseada no tamanho molecular, a separação é efetuada pela espécie molecular menor, que penetra no espaço oco intracristalino, ao mesmo tempo em que espécies maiores são excluídas. Os diâmetros cinéticos de várias moléculas, tais que oxigênio, nitrogênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono e vários hidrocarbonetos são providos em D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons (1974), pág. 636. A separação de hidrocarbonetos com base no tamanho molecular é uma aplicação preferida.

As composições microporosas cristalinas UZM- 8 e UZM-8HS da presente invenção, em qualquer das formas acima descritas, podem ser usadas como catalisadores ou como suportes de catalisador em processos de conversão de hidrocarboneto. Processos de conversão de hidrocarboneto são conhecidos na arte e incluem craqueamento, hidrocraqueamento, alquilação de ambos aromáticos e isoparafinas, desidrogenação, transalquilação, desalquilação, hidratação, desidratação, hidrotratamento, hidrodessnitrogenação, hidrodessulfurização, metanação e processo de deslocamento de gás de síntese. Os processos de conversão de hidrocarboneto

preferidos são alquilação de aromáticos, isomerização de xilenos, craqueamento de nafta, abertura de anel e conversão de oxigenatos a olefinas.

Outras reações podem ser catalisadas por estas composições microporosas cristalinas, incluindo a alquilação de cadeia lateral catalisada por base de alquil aromáticos, condensações de aldol, isomerização de ligação dupla de olefina e isomerização de acetilenos, desidrogenação de álcool e oligomerização e dimerização de olefina. Algumas das condições de reação e tipos de alimentações, que podem ser usados nestes processos, são expostos na US – A- 5. 015.796, e em H. Pines, THE CHEMISTRY OF CATALYTIC HYDROCARBON CONVERSIONS, Academic Press (1981), págs. 123- 154 e referências contidas neste.

Condições de hidrocrackeamento incluem, de modo típico, uma temperatura na faixa de 204 a 649°C, de modo preferido entre 316 a 510°C. As pressões de reação estão na faixa de atmosférica a 24.131 kPa g, de modo preferido entre 1379- 20.685 kPa g. Os períodos de tempo de contato correspondem usualmente a velocidades espaciais horárias líquidas (LHSV) na faixa de 0,1 h⁻¹ a 15 h⁻¹, preferivelmente entre 0,2 e 3 h⁻¹. Taxas de circulação de hidrogênio estão na faixa de 178 – 8.888 m³/m³ padrão, de modo preferido entre 355 – 5.333 m³/ m³ p.. Condições de hidrotratamento adequadas estão, de modo geral, dentro das amplas faixas de condições de hidrocrackeamento acima expostas.

O efluente da zona de reação é normalmente removido a partir do leito de catalisador, submetido à condensação parcial e à separação de vapor – líquido e então fracionado para recuperar os vários componentes do mesmo. O hidrogênio e, se desejado, algum ou todos os materiais mais pesados não convertidos são reciclados ao reator. Em alternativa, um fluxo de dois estágios pode ser empregado, o material não- convertido sendo passado ao interior de um segundo reator. Os catalisadores da presente invenção podem ser usados em apenas um

estágio de um tal processo, ou podem ser usados em ambos os estágios do reator.

Processos de craqueamento catalíticos são executados, de modo preferido, com a composição UZM – 8 usando cargas de alimentação tais que óleos de gás, naftas pesadas, resíduos de óleo bruto desasfaltado, etc., gasolina sendo o principal produto desejado. Condições de temperatura de 454°C a 595°C, valores de LHSV de 0,5 a 10 h e condições de pressão de a partir de 0 kPa g a 345 kPa g são adequadas.

A alquilação de aromáticos envolve usualmente um aromático (C_2 a C_{12}), em especial benzeno, com uma monoolefina para produzir um aromático alquil substituído linear. O processo é executado em uma razão de aromático: olefina (por exemplo, benzeno: olefina) de entre 5:1 e 30:1, uma LHSV de 0,3 a 6 h^{-1} , uma temperatura de 100°C a 250°C e pressões de 1379 kPag a 6895 kPag. Outros detalhes referentes ao aparelho podem ser encontrados na US-A- 4.870.222, que é incorporada a esta a título referencial.

A alquilação de isoprafina com olefinas para produzir alquilados adequados para componentes de combustível para motor é executada em temperaturas de - 30°C a 40°C, em pressões a partir da atmosférica a 6.894 kPa e em uma velocidade espacial horária em peso (WHSV) de 0,1 a 120. Os detalhes quanto à alquilação de parafina podem ser encontrados na US- A 5.157.196 e na US-A 5.157. 197, que são incorporadas a esta a título referencial.

As estruturas dos zeólitos UZM- 8 e UZM- 8HS desta invenção foram determinadas através de análise de raio X. Os padrões de raio X apresentados nos exemplos que se seguem foram obtidos usando técnicas de difração de pó por raio X. A fonte de radiação foi um tubo de raio X, de alta intensidade, operado a 45 kV e 35 ma. O padrão de difração a partir da radiação K- alfa de cobre foi obtido através de técnicas de base computacional apropriadas. Amostras de pó comprimidas planas ou foram escaneadas de

modo contínuo a de 2° a 70° (2θ) ou em um modo escalonado de 4° a 35° (2θ). Espaçamentos interplanares (d) em unidades Angstrom foram obtidos a partir da posição dos picos de difração, expressos como θ , em que θ é o ângulo Bragg, conforme observado a partir de dados digitalizados. As intensidades foram determinadas a partir da área integrada dos picos de difração após subtrair a base “ I_0 ”, a intensidade sendo a linha ou pico mais forte, e “ I ” sendo a intensidade de cada um dos outros picos.

Como será entendido por aqueles versados na arte, a determinação do parâmetro 2θ é submetida tanto a erro humano como mecânico, cuja combinação pode impor uma incerteza de $\pm 0,4^\circ$ sobre cada valor citado de 2θ . Esta incerteza é, naturalmente, também manifestada pelos valores citados dos espaçamentos d , que são calculados a partir dos valores 2θ . Esta imprecisão é geral em toda a arte e não é suficiente para excluir a diferenciação dos presentes materiais cristalinos, um do outro, e das composições da arte antecedente. Em alguns dos padrões de raio X citados, as intensidades relativas dos espaçamentos d são indicadas pelas notações vs , s , m , e w , que representam muito forte, forte, médio e fraco, respectivamente. Em termos de $100\% \times I/I_0$, as designações acima são definidas como:

$$w = 0-15; m = 15-60; s = 60-80 \text{ e } vs = 80-100$$

Em certos casos, a pureza de um produto sintetizado pode ser determinada com referência a seu padrão de difração de pó por raio X. Deste modo, por exemplo, se uma amostra for mencionada como sendo pura, é apenas intencionado que o padrão de raio X da amostra esteja isento de linhas atribuíveis a impurezas cristalinas, não que não hajam materiais amorfos presentes.

Para ilustrar de modo mais completo a invenção, são expostos os exemplos que se seguem. Deve ser entendido que os exemplos são fornecidos apenas a título ilustrativo e que não são intencionados como uma limitação indevida ao amplo escopo da invenção, como exposto nas

reivindicações apenas.

EXEMPLOS

As abreviações que se seguem serão usadas nos exemplos:

	$\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$ -	isopropóxido de alumínio
5	$\text{Al}(\text{Osec-Bu})_3$ -	tri-sec-butóxido de alumínio
	DEDMAOH -	hidróxido de dietil dimetil amônio
	ETMAOH -	hidróxido de etil trimetil amônio
	$\text{HM}(\text{OH})_2$ -	diidróxido de hexametônio
	MTEAOH -	hidróxido de metil trietil amônio
10	TEAOH-	hidróxido de tetraetil amônio
	TEOS -	ortossilicato de tetraetila
	TMACI-	cloreto de tetrametil amônio
	TPAOH-	hidróxido de tetrapropil amônio

EXEMPLO 1

15 Uma solução de aluminossilicato, designada como Reagente A, foi preparada pela mistura de 4, 63 g, $\text{Al}(\text{Osec-BU})_3$ (97%), e 159,63 g de DEDMAOH (20% aq.) com misturação vigorosa, e adição a esta de 189, 78 g de TEOD (98%) e 145, 96 g de H_2O deionizada. A mistura da reação foi

20 homogeneizada durante 2 horas, formando uma solução de aluminossilicato homogênea. A solução foi então concentrada em um evaporador rotativo, como os subprodutos de hidrólise, etanol e sec-butanol, e alguma água foi removida. A análise elementar da solução de material de aluminossilicato demonstrou conter 7, 86% de Si e 0, 16 % de Al.

25 Outra solução de material de aluminossilicato, designada como Reagente B, foi preparada pela mistura de 60,91 g, $\text{Al}(\text{Osec-Bu})_3$ (97%), e 280,00 g de DEDMAOH com misturação vigorosa, e adição a esta de 99, 86 g de TEOS e 59,23 g de H_2O deionizada. A mistura da reação foi homogeneizada durante 4,5 horas, como acima, fornecendo uma solução homogênea clara.

Uma porção de 79, 59 g do Reagente A e uma porção de 15, 63 g do reagente B foram combinadas e a estas foram adicionados, com misturação, 29,80 g de DEDMAOH. A solução resultante foi homogeneizada durante 30 minutos, transferida para autoclaves revestidas com Teflon™ de 2 x 125 ml, que foram colocadas em um forno ajustado a 150°C e a solução foi digerida durante 14 dias e 19 dias. Os produtos sólidos foram coletados através de centrifugação, lavados com água deionizada, e secados a 95°C.

A análise de difração de pó por raio X identificou tanto os produtos isolados como o material designado por UZM-8. As linhas características no padrão de difração são apresentadas na Tabela 1 abaixo. Os resultados analíticos para a amostra de 14 dias são apresentados na Tabela 2. A área superficial BET foi verificada como sendo de 472 m²/g e o volume de microporo foi de 0,11 cm³/g.

EXEMPLOS 2- 13

Uma série de exemplos foi executada para preparar composições UZM -8 usando diferentes gabaritos, condições e fontes de silício. O processo geral envolveu a formação de uma mistura de Al(Osec-Bu)₃ e um agente de formação de gabarito orgânico, por exemplo DEDMAOH. A este, foi adicionada uma fonte de silício e a mistura foi homogeneizada. A fonte de silício foi TEOS, a solução foi concentrada pela remoção de etanol e sec-butanol e alguma água formada como produtos de hidrólise dos alcóxidos. Opcionalmente, a solução/ mistura foi curada, seguida pela adição de um segundo agente de formação de gabarito, e finalmente cristalização. O produto sólido foi coletado, lavado, secado e então caracterizado por vários métodos analíticos, incluindo análise de difração por raio X. As condições específicas para cada exemplo são apresentadas na Tabela 2 e os dados de caracterização são apresentados nas Tabelas 3-7.

Tabela 3

Tabela 4

EXEMPLO 2			EXEMPLO 3			EXEMPLO 4		
2- θ	d(Å)	I/I ₀ %	2- θ	d(Å)	I/I ₀ %	2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
7.22	12.24	s	3.04	29.00	w	3.08	28.62	m
8.58	10.30	s	6.68	13.22	m	6.68	13.22	m
20.01	4.43	s	7.22	12.23	m	7.21	12.25	m
22.29	3.99	vs	8.70	10.16	m	8.76	10.08	m
25.12	3.54	m	14.63	6.05	w	14.70	6.02	w
26.04	3.42	vs	19.98	4.44	vs	20.11	4.41	m
			22.43	3.96	vs	22.52	3.94	vs
			25.03	3.55	w	25.14	3.54	m
			26.02	3.42	s	26.06	3.42	m-s
			26.57	3.35	s	26.86	3.32	m
			31.55	2.83	w	29.09	3.07	m
			33.35	2.68	w	33.44	2.68	w
			37.74	2.38	w	46.31	1.96	w
			46.33	1.96	w	48.44	1.88	w
			48.80	1.86	w	65.56	1.42	w
			51.81	1.76	w			
			65.46	1.42	w			

Tabela 5

EXEMPLO 5			EXEMPLO 6			EXEMPLO 7		
2- θ	d(Å)	I/I ₀ %	2- θ	d(Å)	I/I ₀ %	2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
3.00	29.39	s	3.19	27.69	w	6.55	13.49	w
6.71	13.17	m	6.70	13.19	s	7.13	12.38	m
7.16	12.34	m	7.16	12.33	m	8.64	10.23	m
8.52	10.37	vs	8.90	9.93	w	20.01	4.43	s
13.06	6.77	w	13.37	6.61	w	22.47	3.95	vs
14.39	6.15	w	14.58	6.07	w	25.04	3.55	w
15.80	5.60	w	20.06	4.42	vs	25.94	3.43	m
20.01	4.43	m	22.41	3.96	m	26.61	3.35	w
22.18	4.00	vs	25.06	3.55	w			
25.03	3.55	m	26.04	3.42	s			
25.98	3.43	vs	26.59	3.35	m			
26.95	3.31	m	29.28	3.05	w			
28.87	3.09	w-m	33.58	2.67	w			
31.43	2.84	w	37.90	2.37	w			
33.35	2.68	w	44.77	2.02	w			
37.65	2.39	w	46.25	1.96	w			
44.50	2.03	w	48.60	1.87	w			
46.15	1.97	w	51.90	1.76	w			
46.36	1.96	w	65.34	1.43	w			
48.43	1.88	w						
51.64	1.77	w						
61.04	1.52	w						
65.34	1.43	w						

Tabela 6

EXEMPLO 8			EXEMPLO 9			EXEMPLO 10		
2- θ	d(Å)	I/I ₀ %	2- θ	d(Å)	I/I ₀ %	2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
3.06	28.82	s	2.86	30.91	vs	7.26	12.17	m
6.70	13.19	s	6.63	13.32	w	8.72	10.13	w
7.21	12.26	s	7.14	12.37	m	19.94	4.45	s
8.80	10.04	m	8.77	10.08	w-m	22.53	3.94	vs
13.55	6.53	w	13.54	6.54	w	25.02	3.56	w
14.74	6.00	w	14.75	6.00	w	26.08	3.41	m
20.01	4.43	vs	16.11	5.50	w	26.79	3.32	m
22.46	3.96	vs	19.89	4.46	vs			
25.06	3.55	m	22.42	3.96	s			
26.04	3.42	m	25.00	3.56	m			
26.81	3.32	w	25.96	3.43	s			
29.08	3.07	w	26.60	3.35	m			
33.53	2.67	w	33.19	2.70	w			
46.27	1.96	w	37.80	2.38	w			
48.66	1.87	w	46.13	1.97	w			
51.83	1.76	w	51.80	1.76	w			
65.34	1.43	w	65.25	1.43	w			

Tabela 7

EXEMPLO 11			EXEMPLO 12			EXEMPLO 13		
2- θ	d(Å)	I/I ₀ %	2- θ	d(Å)	I/I ₀ %	2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
6.53	13.54	m	2.86	30.87	w	7.04	12.55	w
7.11	12.43	m	6.40	13.80	m	8.45	10.40	m
8.58	10.30	vs	7.08	12.48	m	19.97	4.44	m
13.06	6.77	w	8.58	10.30	vs	22.25	3.99	vs
14.55	6.08	w	12.73	6.95	w	24.85	3.58	w
19.88	4.46	s-vs	14.74	6.01	m	25.78	3.45	vs
22.35	3.97	s	19.80	4.48	vs			
24.90	3.57	w	22.20	4.00	vs			
25.89	3.44	vs	24.94	3.57	m			
26.96	3.30	m	25.88	3.44	vs			
33.09	2.71	w	26.86	3.32	m-s			
37.75	2.38	w	33.26	2.69	w			
46.26	1.96	w	36.31	2.47	w			
48.68	1.87	w	37.66	2.39	w			
51.81	1.76	w	46.16	1.97	w			
65.26	1.43	w	48.43	1.88	w			
			51.90	1.76	w			
			65.34	1.43	w			

EXEMPLO 14

Uma porção de 4,78 g de solução de galato de Na (9,91% de
 5 Ga, 6,31% de Na) foi combinada com 44,84 g de DEDMAOH (20% aquoso)
 e a esta foram adicionados 19,58 g de sílica coloidal e 0,80 g de H₂
 deionizada. A mistura da reação foi misturada durante 20 minutos e então
 transferida a uma autoclave revestida com Teflon de 125 ml, que foi colocada
 em um forno regulado a 150°C e a mistura foi digerida durante 10 dias em
 10 pressão autógena. O produto sólido foi coletado através de filtração, lavado e
 secado a 95°C.

A caracterização por difração de pó por raio X identificou o
 produto como UZM-8. Linhas de difração características para o produto são

fornecidas na Tabela 8. Através de análise elementar, foi determinado que o material consistiu das razões molares elementares Si /Ga = 12, 65, Na/ Ga = 0,14, N/ Ga = 1, 38, e C/ N = 5, 7. Uma porção deste material foi submetida à troca de íon de amônio para remover os cátions alcalinos e então aquecida sob N₂ a 540°C, em N₂ durante 4 horas, seguido pelo aquecimento em ar a 540°C durante 16 horas. A área superficial BET foi verificada como sendo de 33 m²/g e o volume de microporos foi de 0,14 cm³/ g.

Tabela 8

2-θ	d(Å)	I/I ₀ %
3.12	28.31	Vs
6.68	13.22	S
7.12	12.41	Vs
8.63	10.24	M
12.81	6.90	W
15.78	5.61	W
19.96	4.45	S
22.24	3.99	S
24.98	3.56	M
25.92	3.43	Vs
26.60	3.35	M
29.02	3.07	W
31.49	2.84	W
33.37	2.68	M
36.26	2.48	W
37.67	2.39	W
44.67	2.03	W
46.21	1.96	W
48.48	1.88	W
51.90	1.76	W
65.22	1.43	W

10 EXEMPLO 15

Uma primeira solução de material de aluminossilicato foi preparada pela dissolução de 34, 76 g de sec-butóxido de alumínio em 337,83 g de solução de diidróxido de hexametônio (19,75%), seguido pela adição de 360,24 g de água deionizada, enquanto sob agitação vigorosa. Então, 300,0 g de ortossilicato de tetraetila (98%) foram adicionados e a mistura resultante homogeneizada durante 2 horas. A solução resultante foi transferida a um evaporador rotativo para remover o álcool a partir da hidrólise dos alcóxidos.

Uma segunda solução de material de aluminossilicato foi

preparada pela dissolução de 9,93 g de sec-butóxido de alumínio em 295,59 g de solução de diidróxido de hexametônio, seguido pela adição de 413,46 g de água deionizada, enquanto sob agitação vigorosa. Então, 300,0 g de ortossilicato de tetraetila foram adicionados e a mistura resultante foi
 5 homogeneizada durante 2 horas. A solução resultante foi transferida a um evaporador rotativo para remover o álcool a partir da hidrólise dos alcóxidos.

A síntese do zeólito foi executada como se segue. Um volume de 694 μl da primeira solução de material de aluminossilicato foi pipetada em um reator de Teflon. A seguir, um volume de 356 μl da segunda solução de
 10 material de aluminossilicato foi pipetado no mesmo reator de Teflon, enquanto sob mistura em um agitador orbital. A seguir, 20 μl de solução de diidróxido de hexametônio foram adicionados, seguido por 30 μl de solução de nitrato de estrôncio (22, 7%). O reator de Teflon foi então vedado e a mistura homogeneizada vigorosamente durante uma hora, e então inserida em
 15 uma autoclave, que foi colocada no interior de um forno durante 120 horas a 175°C. O produto resultante foi lavado, centrifugado, e secado durante a noite a 75°C.

O padrão de difração de raio X exibiu as linhas características do material designado por UZM-8. As linhas características no padrão de
 20 difração são fornecidas na Tabela 15.

Tabela 9

2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
6.50	13.59	Vs
7.05	12.53	M
8.67	10.19	M
12.80	6.91	W
14.61	6.06	W
20.00	4.44	S
22.05	4.03	M
24.95	3.57	M
25.95	3.43	S
26.65	3.34	M
33.51	2.67	w

Este exemplo apresenta uma comparação de MCM-56 contra

Uzm 8, ambos como sintetizados e calcinados. MCM-56 foi preparado de acordo com o Exemplo 8 da US-A- 5. 827. 491. Uma amostra extraída em 60 horas e lavada, secada e calcinada a 540°C durante 4 horas em N₂ e 16 horas em ar. As amostras de Uzm- 8 dos exemplos 1 e 4 foram também calcinadas usando o mesmo programa. As linhas de difração para cada uma das amostras calcinadas são fornecidas abaixo na Tabela 10. A Figura 1a apresenta os padrões de difração de raio X para três amostras como sintetizadas, enquanto que os padrões de difração para os padrões calcinados correspondentes são apresentados na Figura 1 b. Ambas as Figuras e a Tabela 10 mostram que Uzm – 8 possui um padrão de difração diferente e, deste modo, uma estrutura diferente de MCM – 56.

Tabela 10

MCM-56			Exemplo 1			Exemplo 4		
2-θ	d(Å)	I/I ₀ %	2-θ	d(Å)	I/I ₀ %	2-θ	d(Å)	I/I ₀ %
4.10	21.52	m	4.38	20.17	m			
7.10	12.44	vs	7.28	12.14	m	7.34	12.03	m
8.04	10.98	m	8.76	10.08	s	8.91	9.92	m
9.76	9.06	vs						
12.69	6.97	w	12.79	6.92	w	12.84	6.89	w
14.34	6.17	vs	14.60	6.06	vs	14.70	6.02	vs
15.89	5.57	m	16.08	5.51	w	15.88	5.58	w
19.93	4.45	m	19.91	4.46	M	20.19	4.40	w
22.56	3.94	vs	22.66	3.92	S	22.82	3.89	vs
23.56	3.77	m	25.35	3.51	W			
25.00	3.56	m						
26.04	3.42	vs	26.31	3.38	M	26.40	3.37	vs
26.88	3.31	m	27.04	3.31	M			

EXEMPLO 17

Uzm- 8, MCM -56, e MCM-22 foram comparados em testes de hidroconversão de decano. O Uzm- 8 usado foi preparado pelo procedimento fornecido no Exemplo 5 acima, o MCM-56 foi preparado de acordo com o Exemplo 1 da US-A-5362697, enquanto que MCM-22 foi preparado de acordo com o Exemplo 4 da US- A-4954325, exceto que o período de tempo de digestão na autoclave foi encurtado para 99 horas a 143

°C. As amostras foram submetidas à troca de amônio, calcinadas e impregnadas com uma quantidade adequada de dicloreto de tetraamina platina para fornecer uma concentração de 1%, em peso, de Pt no catalisador final. Os zeólitos impregnados foram selecionados em uma malha de 40-60, e então calcinados pelo aquecimento a 250°C durante 2 horas. O teste foi executado em um microrreator de alta pressão, operando em pressão atmosférica, usando 500 mg de amostras misturadas. As amostras foram previamente aquecidas em uma corrente de H₂ durante 2 horas a 300°C. A alimentação consistiu de H₂: decano a 100:1 e o teste foi conduzido em uma faixa de temperaturas de 130°C a 260°C, em uma taxa de elevação de 10°C / minuto. Os produtos foram analisados através de CG em linha. Os dados estão sumariados na Tabela 11 abaixo.

Tabela 11

Comparação de MCM –22, MCM – 56 e UZM – 8 em Testes de Conversão de Decano

Amostra	Temperatura constante T = 250°C			Conversão de C ₁₀ Constante (49%)		Conversão de C ₁₀ Constante (44%)	
	Ex. 5	MCM-56	MCM-22	Ex. 5	MCM-56	Ex. 5	MCM-22
Temp.	250°C	250°C	250°C	218°C	216°C	215°C	208°C
Conv. De C ₁₀	97,7%	98,9%	99,8%	49%	49%	44%	44%
Isômeros MeC ₉	19,0%	11,7%	2,3%	29,5%	28,4%	27,1%	20,7%
Isômeros EtC ₈	4,1%	3,2%	1,5%	2,1%	1,9%	1,8%	1,0%
Isômeros C ₁₀ mono-ramific.	23,1%	15,0%	3,8%	31,6%	30,3%	28,9%	21,7%
Isômeros C ₁₀ di-ramificados	10,2%	9,2%	2,5%	3,2%	4,0%	2,6%	4,8%
Isômeros C ₁₀	33,3%	24,2%	6,3%	34,7%	34,3%	31,5%	26,5%
Produtos craqueados	64,5%	74,7%	93,5%	14,5%	15,3%	13%	17,8%

Pode ser facilmente observado a partir da Tabela 11, que UZM- 8 não é bastante ativo como MCM –56 ou MCM-22, pois a conversão de decano é mais baixa para UZ- 8 em temperatura constante. A ordem de atividade é MCM -22> MCM –56 > UZM- 8. As temperaturas requeridas

para alcançar a conversão de conjugação para UZM-8 e outros materiais é sempre mais alta para UZM- 8, novamente confirmando a atividade mais baixa. No entanto, foi também observado que UZM –8 favorece a isomerização contra MCM – 56 e MCM -22. Os resultados de temperatura constante a 250°C para UZM -8 demonstram significativamente mais isomerização do que MCM- 22 ou MCM-56, ambos os quais tendem a apresentar muito mais craqueamento. A comparação direta em conversão constante também mostra que o UZM-8 tende a apresentar mais isomerização total e menos craqueamento do que MCM- 56 ou MCM –22. De modo interessante, embora a isomerização total para UZM – 8 seja mais alta entre os três materiais em conversão constante, o UZM- 8 formou mais isômeros decano monorramificados do que MCM- 22 ou MCM – 56, embora, ao mesmo tempo, MCM – 56 e MCM –22 tivessem formado mais isômeros decano dirramificados do que UZM – 8. Portanto, o UZM- 8 possui propriedades catalíticas diferentes de ambos MCM –22 e MCM – 56.

EXEMPLO 18

Uma mistura de reação de aluminossilicato foi preparada pela adição de 80,44 g de $\text{Al}(\text{Osec-Bu})_3$ a 732,97 g de DEDMAOH, com agitação vigorosa. Isto foi seguido pela adição de 252,7 g de Ultrasil VN SP (85%) de sílica e então uma solução de 12,67 g de NaOH dissolvida em 321, 22 g de água destilada. A mistura foi homogeneizada durante 30 minutos, e então 16 g de sementes UZM- 8 foram adicionadas. A mistura da reação foi colocada em uma autoclave agitada de 2 l a 150°C durante 185 horas. O produto sólido foi isolado através de filtração, lavado com água deionizada, e secado em temperatura ambiente.

A análise de difração de pó por raio X demonstrou que o produto tinha a estrutura UZM- 8. As linhas de difração características para o produto são apresentadas na Tabela 13 abaixo. A amostra de UZM-8 foi submetida à troca de íon de amônio com uma solução que continha 1 g de

NH_4NO_3 dissolvido em 10 g de água deionizada para cada grama de UZM-8. As trocas foram executadas duas vezes, com aquecimento durante 2 horas a 80°C a cada vez, com lavagens intensivas nos intervalos. A caracterização deste produto é apresentada na Tabela 12.

5 EXEMPLO 19

Uma solução contendo 50 g de HNO_3 (69%) em 88 g de água deionizada foi aquecido a 98°C antes de sua adição a 23 g de ZM-8 com troca de amônio do Exemplo 18. A suspensão resultante foi agitada durante 4 horas a 98°C . O produto foi isolado por filtração, lavado com água deionizada, e secado a 98°C .

O produto modificado foi determinado como sendo UZM-8HS através de análise de difração de pó por raio X. As linhas de difração características para o produto estão relacionadas na Tabela 13. As características físicas são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12

Caracterização de UZM- 8 e UZM-8HS*

Exemplo #	Si/Al	Área de superf. (m^2/g)	Volume de poro (cm^3/g)
18	9.47	427	0.11
19	22.2	515	0.14
20	20.96	504	0.14
21	40.58	495	0.13
22	44.51	517	0.13
23	24.82	449	0.12
24	10.51	432	0.14
25	49.43	449	0.14
26	80.47	452	0.15
27	122	466	0.15
28	11.89	514	0.13
*Antes das medições físicas, as amostras foram calcinadas em N_2 durante 4 h em 540°C			

Tabela 13

EXEMPLO 18			EXEMPLO 19			EXEMPLO 20		
2- θ	d(Å)	I/I ₀ %	2- θ	d(Å)	I/I ₀ %	2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
2.88	30.61	m	4.71	18.76	W	5.14	17.19	w
6.56	13.46	m	7.21	12.25	S	7.10	12.44	s
7.12	12.40	s	8.58	10.30	Vs	8.40	10.52	s
8.52	10.37	vs	14.50	6.10	M	14.34	6.17	m
12.78	6.92	w	19.88	4.46	M	19.62	4.52	m
13.36	6.62	w	22.50	3.95	Vs	22.45	3.96	vs
14.39	6.15	w	25.15	3.54	M	24.98	3.56	w
19.80	4.48	m	26.10	3.41	S	25.96	3.43	s
22.16	4.01	s	26.82	3.32	M	33.17	2.70	w
24.90	3.57	m	33.54	2.67	W	46.22	1.96	w
25.90	3.44	vs	46.32	1.96	W	52.10	1.75	w
26.36	3.38	m	48.94	1.86	W	65.25	1.43	w
33.25	2.69	w	52.12	1.75	W			
37.64	2.39	w	65.73	1.42	W			
45.87	1.98	w						
48.60	1.87	w						
51.53	1.77	w						
65.24	1.43	w						

Uma solução foi preparada pela adição de 200 g de HNO₃ (69%) a 500 g de água deionizada, seu aquecimento a 98°C, e sua adição a 115 g do UZM- 8 trocado com amônio do Exemplo 18. A suspensão resultante foi agitada durante 18 horas a 98°C. O produto foi isolado através de filtração, lavado com água deionizada, e secado em temperatura ambiente.

O produto foi identificado como UZM – 8HS através de análise de difração de pó por raio X. Linhas de difração características para o produto estão relacionadas na Tabela 13. As características físicas são apresentadas na Tabela 12.

EXEMPLO 21

Uma solução contendo 70 g de HNO₃ (69%) e 150 g de água deionizada foi aquecida a 98°C e a esta foram adicionados 14 g do produto do Exemplo 20. A suspensão foi agitada durante 7 horas a 98°C. O produto foi isolado através de filtração, lavado com água deionizada, e secado em temperatura ambiente.

O produto possuía a estrutura UZM- 8HS como indicado através de análise de difração de pó por raio X. As linhas características no

padrão de difração são fornecidas na Tabela 14. As características físicas são apresentadas na Tabela 12.

EXEMPLO 22

5 Uma solução contendo 16 g de HNO_3 (69%) e 161 g de água deionizada foi aquecida a 98°C e a esta foram adicionados 7 g de UZM – 8Hs extraído com ácido duplo do Exemplo 20. A suspensão foi agitada durante 19 horas a 98°C . O produto foi isolado através de filtração, lavado com água deionizada, e secado à temperatura ambiente.

10 O produto foi identificado como UZM- 8HS através de análise de difração de pó por raio X. As linhas de difração características para o produto são fornecidas na Tabela 14. As características físicas são apresentadas na Tabela 12.

EXEMPLO 23

15 Uma solução contendo 50 g de HNO_3 (69%) e 88 g de água deionizada foram aquecidas a 98°C antes de sua adição a 28 como UZM- 8 de ($\text{Sn} / \text{Al} = 9,47$), que foi calcinado como para o Exemplo 8 (Vide Tabela 12). A suspensão foi agitada durante 4 horas a 98°C . O produto foi isolado através de filtração, lavado com água deionizada, e secado a 75°C durante 12 horas.

20 O produto foi identificado como UZM-8HS através de análise de difração de pó por raio X. As linhas de difração características para o produto estão relacionadas na Tabela 14. As características físicas são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 14

EXEMPLO 21			EXEMPLO 22			EXEMPLO 23		
2- θ	d(Å)	I/I ₀ %	2- θ	d(Å)	I/I ₀ %	2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
4.40	20.05	m	4.52	19.56	vs	4.30	20.56	vs
6.59	13.40	w	7.14	12.36	m	7.14	12.37	m
7.12	12.41	m	8.46	10.44	m	8.38	10.55	m
8.46	10.45	s	12.74	6.94	w	12.64	7.00	w
12.70	6.96	w	14.50	6.10	vs	14.44	6.13	m
14.42	6.14	vs	19.86	4.47	w	19.92	4.45	w
19.72	4.50	w	22.50	3.95	vs	22.62	3.93	s
22.46	3.96	vs	25.13	3.54	w	25.20	3.53	w
25.15	3.54	w	26.08	3.41	s	26.07	3.42	m
26.04	3.42	s	29.30	3.05	w	33.30	2.69	w
26.92	3.31	m	32.97	2.71	w			
33.36	2.68	w	52.24	1.75	w			
37.96	2.37	w	65.69	1.42	w			
46.63	1.95	w						
65.60	1.42	w						

EXEMPLO 24

Uma composição de UZM- 8 foi preparada como no Exemplo 18 com as características físicas expostas na Tabela 12.

5 EXEMPLO 25

Uma solução de 400 g de HNO₃ (69%) e 67 g de H₂O foi aquecida a 98°C e a esta foram adicionados 113 g do UZM – 8 do Exemplo 24. A suspensão resultante foi agitada durante 11 horas a 98°C. O produto foi isolado através de filtração, lavado com água deionizada e secado a 98°C.

10 O produto foi identificado como UZM-8HS através de análise de difração de pó por raio X. As linhas de difração características para o produto estão relacionadas na Tabela 15. As características físicas são apresentadas na Tabela 12.

EXEMPLO 26

15 Uma solução de 435 g de HNO₃ (69%) e 14 g de água deionizada foram aquecidas a 98°C e a esta foram adicionados 70 g de UZM- 8 com troca de amônio. A suspensão resultante foi agitada durante 8,5 horas a 98°C. O produto foi isolado através de filtração, lavado com água deionizada e secado a 98°C.

20 O produto foi identificado como UZM-8HS através de análise

de difração de pó por raio X. As linhas de difração características para o produto estão relacionadas na Tabela 15. As características físicas são apresentadas na Tabela 12.

EXEMPLO 27

5 Uma solução de 535 g de HNO_3 (69%) e 14 g de água deionizada foi aquecida a 98°C e a esta foram adicionados 70 g do UZM – 8 com troca de amônio. A suspensão resultante foi agitada durante 15 horas a 98°C . Os produtos foram isolados através de filtração, lavados com água deionizada, e secados a 98°C .

10 O produto foi identificado como UZM- 8HS através de análise de difração de pó por raio X. As linhas de difração características para o produto estão relacionadas na Tabela 15.

Tabela 15

EXEMPLO 25			EXEMPLO 26			EXEMPLO 27		
2- θ	d(Å)	I/I ₀ %	2- θ	d(Å)	I/I ₀ %	2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
4.46	19.79	w	4.64	19.03	M	4.34	20.34	w
7.24	12.20	vs	6.60	13.39	M	6.53	13.53	w
8.51	10.38	vs	7.18	12.30	Vs	7.20	12.27	vs
12.86	6.88	w	8.47	10.43	Vs	8.64	10.22	m
14.50	6.10	vs	12.86	6.88	W	12.80	6.91	w
19.80	4.48	s	14.46	6.12	S	14.48	6.11	w
22.66	3.92	vs	16.15	5.48	W	16.10	5.50	w
25.12	3.54	w	19.89	4.46	W	19.84	4.47	w
26.18	3.40	vs	22.67	3.92	Vs	22.64	3.92	vs
26.86	3.32	m	25.18	3.53	W	25.19	3.53	w
29.29	3.05	w	26.24	3.39	Vs	26.20	3.40	vs
33.65	2.66	w	26.88	3.31	M	26.86	3.32	m
37.90	2.37	w	33.33	2.69	W	31.96	2.80	w
46.61	1.95	w	38.03	2.36	W	33.72	2.66	w
52.08	1.75	w	46.36	1.96	W			
65.74	1.42	w	49.23	1.85	W			

15 EXEMPLO 28

Uma composição de UZM-8 foi preparado como no Exemplo 18 e foi verificada como tendo um Si/Al = 10, 35 após a troca de amônio. Uma amostra de 3,16 g de hexafluorossilicato de amônio foi dissolvida em 60,10 g de água deionizada. Em um béquer separado, 131,45 g de UZM-8 com troca de amônio foi suspensa em 330, 5 g de água deionizada e a

20

suspensão foi aquecida a 80°C. A solução de hexafluorossilicato de amônio foi fornecida à suspensão de zeólito com uma bomba em uma taxa de 0,52 cm³/ minuto. Uma vez completada a adição, a suspensão foi mantida a 80°C durante uma hora adicional. O produto foi isolado através de filtração e lavado com 5 litros de água deionizada e secado em temperatura ambiente.

O produto foi identificado com UZM-8HS através de difração de pó por raio X e análise elementar. As linhas de difração características para o produto são fornecidas na Tabela 16. As características físicas são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 16

2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
6.38	13.85	W
7.08	12.48	S
8.58	10.30	vs
12.68	6.98	W
14.27	6.20	W
15.57	5.69	W
19.76	4.49	M
22.30	3.98	M
24.84	3.58	W
25.90	3.44	S
26.64	3.34	M
31.49	2.84	W
33.02	2.71	W
37.57	2.39	W

REIVINDICAÇÕES

1. Zeólito cristalino microporoso tendo uma estrutura em camadas de pelo menos unidades tetraédricas AlO_2 e SiO_2 e uma composição como sintetizada e em base anidra expressa pela fórmula empírica



onde: “M” é pelo menos um cátion intercambiável, selecionado a partir do grupo que consiste de metais alcalinos e alcalino terrosos; “m” é a razão molar de M para (Al + E) e varia de 0,01 a 2,0; “R” é pelo menos um cátion de organoamônio selecionado a partir do grupo que consiste de cátions de amônio quaternários, cátions de amônio diquaternários, aminas protonadas, diaminas protonadas, alcanolaminas protonadas e cátions de alcanolamônio quaternizados; “r” é a razão molar de R para (Al + E) e possui um valor de 0,05 a 5,0; “n” é a valência média em peso de M e possui um valor de 1 a 2; “p” é a valência média em peso de R e possui um valor de 1 a 2; “E” é um elemento selecionado a partir do grupo que consiste de gálio, ferro, boro, cromo e índio; “x” é a fração molar de E, e possui um valor de 0 a 0,5; “y” é a razão molar de Si para (Al + E) e varia de 6,5 a 35; e, “z” é a razão molar de O para (Al + E) e possui um valor determinado pela equação:

$$z = (m \cdot n + r \cdot p + 3 + 4 \cdot y) / 2$$

20 caracterizado pelo fato de que possui o padrão de difração de raio X tendo pelo menos os espaçamentos d e as intensidades expostos na Tabela A:

Tabela A

2-θ	d(Å)	I/I ₀ %
6.40 - 6.90	13.80 - 12.80	w - s
6.95 - 7.42	12.70 - 11.90	m - s
8.33 - 9.11	10.60 - 9.70	w - vs
19.62 - 20.49	4.52 - 4.33	m - vs
21.93 - 22.84	4.05 - 3.89	m - vs
24.71 - 25.35	3.60 - 3.51	w - m
25.73 - 26.35	3.46 - 3.38	m - vs

2. Zeólito de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o zeólito é termicamente estável até uma temperatura de 600°C.

3. Zeólito de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que R é selecionado a partir do grupo, que consiste de dietil dimetil amônio, etil trimetil amônio, hexametônio e misturas dos mesmos.

5 4. Zeólito de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que “m” é zero.

5. Zeólito cristalino microporoso tendo uma estrutura tridimensional de pelo menos unidades tetraédricas SiO_2 e uma composição empírica em uma base anidra em termos de razões molares dos elementos de:



onde: “M1” é pelo menos um cátion intercambiável, selecionado a partir do grupo que consiste de metais alcalinos, metais alcalino terrosos, metais de terras raras, íon de amônio, íon de hidrogênio e misturas dos mesmos; “a” é a razão molar de M1 para (Al + E) e varia de 0,05 a 5,0; “E” é um elemento selecionado a partir do grupo, que consiste de gálio, ferro, boro, cromo, índio e misturas dos mesmos; “x” é a fração molar de E, e varia de 0 a 1,0; “n” é a valência média em peso de M1 e possui um valor de + 1 a + 3; y’ é a razão molar de Si para (Al + E) e é maior do que 6,5; e, z’’ é a razão molar de O para (Al +E) e possui um valor determinado pela equação:

20
$$z'' = (a \cdot n + 3 + 4 \cdot y') / 2$$

cujo zeólito é caracterizado pelo fato de que possui um padrão de difração de raio X tendo pelo menos os espaçamentos d e as intensidades relativas expostas na Tabela B:

Tabela B

2- θ	d(Å)	I/I ₀ %
6.90 - 7.40	12.80 - 11.94	w-vs
8.15 - 8.85	10.84 - 9.98	m-vs
14.10 - 14.70	6.28 - 6.02	w-vs
19.40 - 20.10	4.57 - 4.41	w-s
22.00 - 22.85	4.04 - 3.89	m-vs
24.65 - 25.40	3.61 - 3.50	w-m
25.70 - 26.50	3.46 - 3.36	w-vs

6. Processo para conversão de hidrocarboneto, caracterizado pelo fato de que compreende contatar uma corrente de hidrocarboneto com um compósito catalítico em condições de conversão de hidrocarboneto para fornecer um produto convertido, o compósito catalítico compreendendo o zeólito como definido em qualquer uma das reivindicações 1 ou 2 ou 3 ou 4 ou 5.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o processo de conversão de hidrocarboneto é selecionado a partir do grupo que consiste de alquilação de aromáticos, isomerização de xilenos, craqueamento de nafta, abertura de anel, transalquilação, alquilação de isoparafinas e isomerização de etil benzeno.

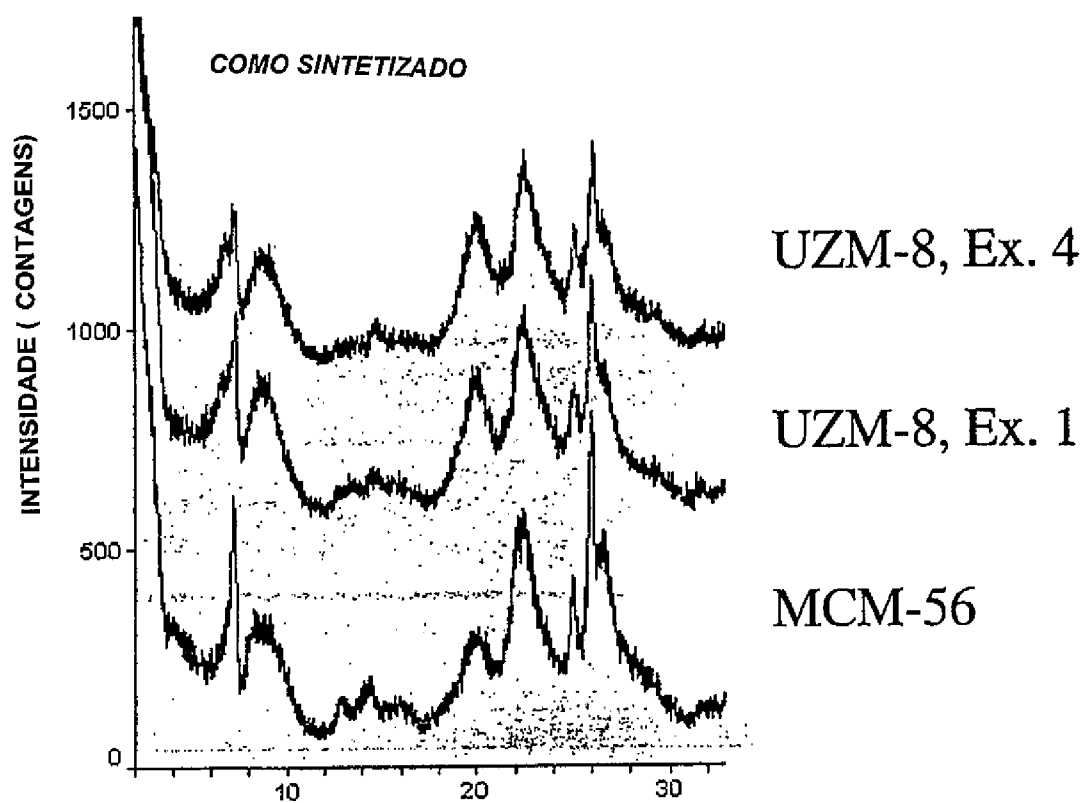


FIG. 1a

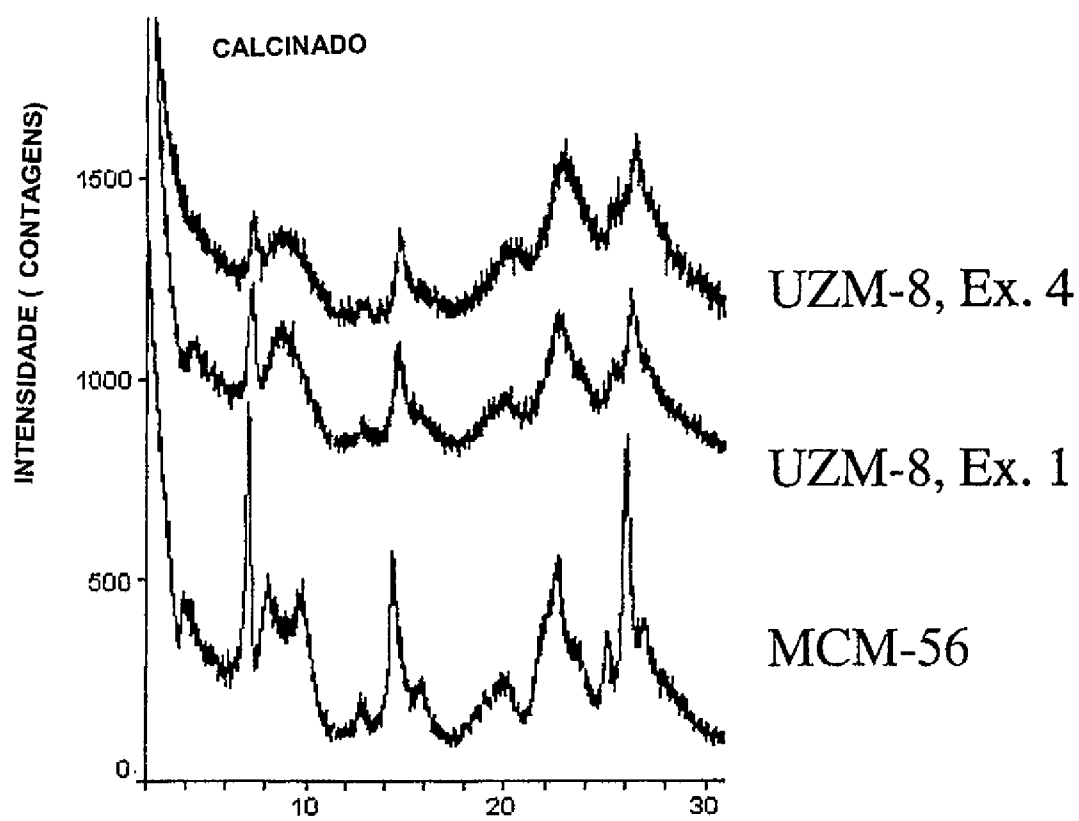


FIG. 1b

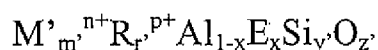
RESUMO

“ZEÓLITO CRISTALINO MICROPOROSO, E, PROCESSO PARA
CONVERSÃO DE HIDROCARBONETO”

Uma família de zeólitos de aluminossilicato microporosos e
5 versões substituídas dos mesmos, que são identificados como UZM-8 e
UZM- 8HS, foi preparada. Estas composições UZM-8 podem ser preparadas
usando seja apenas um ou mais cátions de organoamônio, tais que cátions de
dietil dimetil amônio ou etil trimetil amônio e opcionalmente um cátion
alcalino e/ ou alcalino terroso como agentes direcionadores de estrutura. As
10 composições UZM- 8 são descritas por uma fórmula empírica de



e possuem um padrão de difração de raio X único. Os UZM- 8Hz são
derivados a partir de zeólitos UZM -8 e possuem um conteúdo de alumínio
mais baixo do que as composições UZM-8. Estes UZM - 8HS são
15 representados pela fórmula empírica



e são preparados por tratamentos, tais que extração ácida e tratamentos de
AFS. Ambos os UZM-8 e UZM- 8HS são úteis em vários processos de
conversão de hidrocarboneto.