



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

(21) **PI 0714609-4 A2**

(22) Data de Depósito: 27/06/2007
(43) Data da Publicação: 05/02/2013
(RPI 2196)



(51) *Int.Cl.:*
B01J 29/70
C01B 39/48

(54) Título: PENEIRA MOLECULAR CRISTALINA E SEU PROCESSO DE PRODUÇÃO, BEM COMO PROCESSO PARA CONVERSÃO DE HIDROCARBONETO

(30) Prioridade Unionista: 28/07/2006 US 60/834,001, 28/07/2006 US 60/834,030, 25/04/2007 US 60/926,204, 25/04/2007 US 60/926,204, 25/04/2007 US 60/926,204, 28/07/2006 US 60/834,001, 28/07/2006 US 60/834,030

(73) Titular(es): Exxonmobil Chemical Patents Inc.

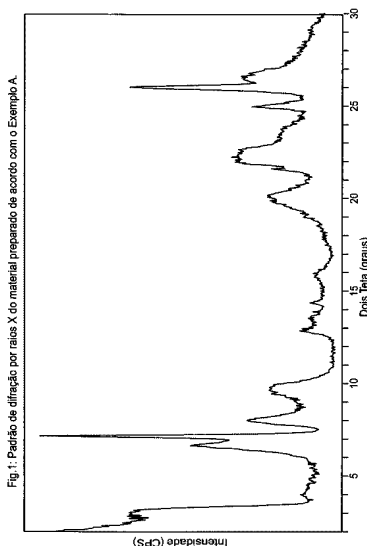
(72) Inventor(es): Michael C. Kerby, Simon C. Weston, Thomas Yorke, Wieslaw J. Roth

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemens, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2007014940 de 27/06/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/013639de 31/01/2008

(57) Resumo: PENEIRA MOLECULAR CRISTALINA E SEU PROCESSO DE PRODUÇÃO, BEM COMO PROCESSO PARA CONVERSÃO DE HIDROCARBONETO. A presente invenção refere-se a uma peneira molecular cristalina que tem, em sua forma sintetizada, um padrão de difração por raios X que inclua máximos a intensidade do pico do máximo de espaçamento d a $13,18 \pm 0,25$ e $12,33 \pm 0,23$ Angstroms em que a intensidade do pico do máximo de espaçamento d a $13,18 \pm 0,25$ Angstroms é pelo menos tão alta quanto 90% da intensidade do pico do máximo de espaçamento d a $12,33 \pm 0,23$ Angstroms. Esta invenção também se refere a um processo de produção da mesma.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PENEIRA MOLECULAR CRISTALINA E SEU PROCESSO DE PRODUÇÃO, BEM COMO PROCESSO PARA CONVERSÃO DE HIDROCARBONETO"**.

5 Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a uma nova composição de peneiras moleculares (EMM-10-P), a um método de produção da mesma e ao uso da mesma para conversões de hidrocarbonetos. Em particular, a presente invenção refere-se a uma nova composição de peneiras moleculares da família MCM-22, a um método de produção da mesma e ao uso da mesma para processos de conversão de hidrocarbonetos.

Antecedentes da Invenção

Foi demonstrando no passado que os materiais de peneira molecular, tanto naturais quanto sintéticos, possuem propriedades catalíticas para vários tipos de conversão de hidrocarbonetos. Certas peneiras moleculares, zeólitas, AIPOs, materiais mesoporosos, são ordenados, materiais cristalinos porosos que possuem uma estrutura cristalina definida que é determinada por difração por raios X (XRD). Dentro do material de peneira molecular cristalina há um grande número de cavidades que podem estar interconectadas por um número de canais ou poros. Estas cavidades e poros possuem tamanho uniforme dentro de um material de peneira molecular específico. Devido ao fato de que as dimensões destes poros são tais a aceitarem a adsorção de moléculas de certas dimensões enquanto rejeitam as de maiores dimensões, estes materiais vieram a ser conhecidos como "peneiras moleculares" e são utilizados em uma variedade de processos industriais.

Tais peneiras moleculares, tanto naturais quanto sintéticas, incluem uma ampla variedade de silicatos cristalinos contendo íons positivos. Estes silicatos podem ser descritos como uma estrutura tridimensional rígida de SiO_4 e óxido do elemento do Grupo 13 da Tabela Periódica (por exemplo, AlO_4). Os tetraedros são reticulados através do compartilhamento de átomos de oxigênio através do que a proporção do elemento do Grupo 13 total (por

exemplo, alumínio) e átomos de silício em relação ao oxigênio é de 1:2. A eletrovalência dos tetraedros contendo o elemento do Grupo 13 (por exemplo, alumínio) é equilibrada pela inclusão no cristal de um cátion, por exemplo, um próton, um cátion de metal alcalino ou de metal alcalino-terroso. Isto pode ser expresso quando a proporção do elemento do Grupo 13 (por exemplo, alumínio) em relação ao número de vários cátions, tal como H^+ , $Ca^{2+}/2$, $Sr^{2+}/2$, Na^+ , K^+ ou Li^+ , for igual à unidade.

As peneiras moleculares que encontram aplicação na catálise incluem quaisquer peneiras moleculares cristalinas que ocorrem naturalmente ou sintéticas. Os exemplos destas zeólitas incluem zeólitas de poros grandes, zeólitas de poros intermediários e zeólitas de poros pequenos. Estas zeólitas e seus isotipos são descritos no "Atlas of Zeolite Framework Types", eds. W. H. Meier, D. H. Olson e Ch. Baerlocher, Elsevier, Quinta Edição, 2001, que é incorporado aqui como referência. Uma zeólita de poro grande possui geralmente um tamanho de poro de pelo menos aproximadamente 7 Å e inclui zeólitas do tipo de estrutura LTL, VFI, MAZ, FAU, OFF, *BEA e MOR (IUPAC Commission of Zeolite Nomenclature). Os exemplos de zeólitas de poros grandes incluem mazita, ofretita, zeólita L, VPI-5, zeólita Y, zeólita X, omega e Beta. Uma zeólita de tamanho de poro intermediário possui geralmente um tamanho de poro de aproximadamente 5 Å até menos que aproximadamente 7 Å e inclui, por exemplo, zeólitas do tipo de estrutura MFI, MEL, EUO, MTT, MFS, AEL, AFO, HEU, FER, MWW e TON (IUPAC Commission of Zeolite Nomenclature). Os exemplos de zeólitas de tamanhos de poros intermediários incluem ZSM-5, ZSM-11, ZSM-22, MCM-22, silicalita 1 e silicalita 2. Uma zeólita de tamanho de poro pequeno possui um tamanho de poro de aproximadamente 3 Å até menos que aproximadamente 5.0 Å e inclui, por exemplo, zeólitas do tipo de estrutura CHA, ERI, KFI, LEV, SOD e LTA (IUPAC Commission of Zeolite Nomenclature). Os exemplos de zeólitas de poros pequenos incluem ZK-4, ZSM-2, SAPO-34, SAPO-35, ZK-14, SAPO-42, ZK-21, ZK-22, ZK-5, ZK-20, zeólita A, chabazita, zeólita T, gmelinit, ALPO-17 e clinoptilolita.

A Patente U.S. Nº 4.439.409 refere-se a uma composição de

peneiras moleculares cristalinas de objetivo chamada PSH-3 e a sua síntese partindo de uma mistura de reação hidrotérmica contendo hexametilenoimina, um composto orgânico que atua como o agente de direcionamento para a síntese de MCM-56 (Patente U.S. Nº 5.362.697). A hexametilenoimina é também ensinada para o uso na síntese de peneiras moleculares cristalinas MCM-22 (Patente U.S. Nº 4.954.325) e MCM-49 (Patente U.S. Nº 5.236.575). Uma composição de peneiras moleculares de objetivo referida como a zeólita SSZ-25 (Patente U.S. Nº 4.826.667) é sintetizada partindo de uma mistura de reação hidrotérmica contendo um íon de amônio quaternário de adamantano. A Patente U.S. Nº 6.077.498 refere-se a uma composição de peneiras moleculares cristalinas de objetivo chamada ITQ-1 e a sua síntese partindo de uma mistura de reação hidrotérmica contendo um ou vários aditivos orgânicos.

O termo "material da família de MCM-22" (ou "material da família de MCM-22" ou "peneira molecular da família de MCM-22"), como utilizado aqui, inclui:

(i) peneiras moleculares produzidas partindo de um bloco de construção cristalino de primeiro grau comum "célula unitária que possui a topologia de estrutura de MWW". Uma célula unitária é uma disposição espacial de átomos que é revestida no espaço tridimensional para descrever o cristal que é descrito no "Atlas of Zeolite Framework Types", Primeira edição, 2001, cujo conteúdo inteiro é incorporado aqui como referência;

(ii) peneiras moleculares produzidas partindo de um bloco de construção de segundo grau comum, um revestimento bidimensional de tais células unitárias do tipo de estrutura de MWW, formando uma "monocamada de uma espessura de uma célula unitária", preferencialmente uma espessura de uma célula unitária c;

(iii) peneiras moleculares produzidas partindo de blocos de construção de segundo grau comuns, "camadas de uma ou mais de uma espessura de célula unitária", em que a camada de mais de uma espessura de célula unitária é constituída do empilhamento, do empacotamento ou da ligação de menos duas monocamadas de uma espessura de célula unitária

de células unitárias que possuem a topologia de estrutura de MWW. O empilhamento de tais blocos de construção de segundo grau pode ser de uma maneira regular, de uma maneira irregular, de uma maneira aleatória ou qualquer combinação das mesmas; ou

- 5 (iv) peneiras moleculares produzidas através de qualquer combinação bidimensional ou tridimensional regular ou aleatória de células unitárias que possuem topologia de estrutura de MWW.

Os materiais da família de MCM-22 são caracterizados por possuírem um padrão de difração por raios X incluindo um máximo de espaçamento d a $12,4 \pm 0,25$, $3,57 \pm 0,07$ e $3,42 \pm 0,07$ Angstroms (calcinados ou como sintetizados). Os materiais da família de MCM-22 podem também ser caracterizados por possuírem um padrão de difração por raios X incluindo um máximo de espaçamento d a $12,4 \pm 0,25$, $6,9 \pm 0,15$, $3,57 \pm 0,07$ e $3,42 \pm 0,07$ Angstroms (calcinados ou como sintetizados). Os dados de difração por raios X utilizados para caracterizar a peneira molecular são obtidos através de técnicas padronizadas utilizando o dubleto K-alfa de cobre como a radiação incidente e um difractômetro equipado com um contador de cintilação e um computador associado como o sistema de coleta. Os materiais que pertencem à família de MCM-22 incluem MCM-22 (descrito na Patente U.S. Nº 4.954.325), PSH-3 (descrito na Patente U.S. Nº 4.439.409), SSZ-25 (descrito na Patente U.S. Nº 4.826.667), ERB-1 (descrito na Patente Européia Nº 0293032), ITQ-1 (descrito na Patente U.S. Nº 6.077.498), ITQ-2 (descrito na Publicação de Patente Internacional Nº WO97/17290), ITQ-30 (descrito na Publicação de Patente Internacional Nº WO2005118476), MCM-36 (descrito na Patente U.S. Nº 5.250.277), MCM-49 (descrito na Patente U.S. Nº 5.236.575) e MCM-56 (descrito na Patente U.S. Nº 5.362.697). Os conteúdos inteiros das patentes são incorporados aqui como referência.

É também considerado que as peneiras moleculares da família de MCM-22 descritas anteriormente são distinguidas dos catalisadores de alquilação de zeólitas de poros grandes convencionais, tal como mordenita, em que os materiais de MCM-22 possuem bolsos de superfície de 12 anéis que não se comunicam com o sistema de poros interno de 10 anéis da pe-

neira molecular.

Os materiais zeolíticos denominados pelo IZA-SC como sendo da topologia de MWW são materiais de várias camadas que possuem dois sistemas de poros que são oriundos da presença de anéis tanto de 10 quanto de 12 membros. O Atlas of Zeolite Framework Types classifica cinco materiais denominados diferentemente como possuindo esta mesma topologia: MCM-22, ERB-1, ITQ-1, PSH-3 e SSZ-25.

Foi observado que as peneiras moleculares da família de MCM-22 são úteis em uma variedade de processos de conversão de hidrocarbonetos. Os exemplos de peneira molecular da família de MCM-22 são MCM-22, MCM-49, MCM-56, ITQ-1, PSH-3, SSZ-25 e ERB-1. Tais peneiras moleculares são úteis para a alquilação de compostos aromáticos. Por exemplo, a Patente U.S. Nº 6.936.744 divulga um processo para a produção de um composto aromático monoalquilado, particularmente cumeno, que compreende a etapa de colocar em contato um composto aromático polialquilado com um composto aromático que pode ser alquilado sob condições de fase líquida pelo menos parcial e na presença de um catalisador de transalquilação para produzir o composto aromático monoalquilado, em que o catalisador de transalquilação compreende uma mistura de pelo menos duas peneiras moleculares cristalinas diferentes, em que cada uma das peneiras moleculares é selecionada de zeólita beta, zeólita Y, mordenita e um material que possui um padrão de difração por raios X que inclui um máximo de espaçamento d a $12,4 \pm 0,25$, $6,9 \pm 0,15$, $3,57 \pm 0,07$ e $3,42 \pm 0,07$ Angstroms.

Chem. Lett. Vol. 32, Nº 6, página 542-543 (2003) por S. H. Lee, C. H. Shin e S. B Hong e Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 68, página 97-104 (2004) por S. H. Lee, C. H. Shin, D. K. Yang, S. D. Ahn, I. S. Nam e S. B Hong relataram uma peneira molecular MCM-22 sintetizada por misturas de reação hidrotérmicas de cristalização preparadas partindo de água, dibrometo de Me_6 -diquat-5, Ludox HS-40, nitrato de alumínio não hidratado 50% em peso de solução de hidróxido de sódio. As misturas tinham uma composição molar que é mostrada na Tabela I. As misturas foram cristalizadas sob condições de cristalização (como mostrado na Tabela I) e ca-

racterizadas como MCM-22 em fase pura com um tamanho de cristal de aproximadamente $0,5 \times 0,05 \mu\text{m}$ (morfologia de microplacas).

Tabela I

	Chem. Lett. Vol. 32, Nº 6, página 542- 543 (2003)	Materiais Microporous e Mesoporous, Vol. 68, página 97-104 (2004)	
<u>Composição molar da mistura</u>			
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	60	30	60
H ₂ O/ SiO ₂	40	40	40
OH ⁻ / SiO ₂ [*]	0,63	0,4	0,5
OH ⁻ / SiO ₂ ^{**}	0,73	0,6	0,6
Na ⁺ / SiO ₂	0,73	0,6	0,6
R/SiO ₂	0,15	0,1	0,1
<u>Condições de cristalização</u>			
Temperatura (°C)		160	
Velocidade de agitação (RPM)		100	
Tempo (h)		168	
<u>Caracterização do Produto</u>			
Resultado de XRD		MCM-22 em Fase Pura	
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (porporção molar)	38		
Área de BET (m ² /g)	438		
Tamanho do cristal	0,5 x 0,05 µm		
Morfologia	Plaqueta	Plaqueta	

* A OH⁻/SiO₂ desta fileira é calculada com a correção da fonte de alumínio, em que o Al(NO₃)₃ foi utilizado em ambos os artigos científicos.

** A OH⁻/SiO₂ desta fileira é calculada sem a correção da fonte de alumínio.

É sabido que a morfologia, o tamanho e a agregação/aglomeração dos cristais podem afetar o comportamento do catalisador, especialmente em relação à atividade e à estabilidade do catalisador. Há,

portanto, uma necessidade de novas composições de peneiras moleculares cristalinas e de um método de produção de tais novas composições de peneiras moleculares cristalinas, especialmente peneiras moleculares de morfologia diferente.

5 Sumário desta Descrição

Esta descrição refere-se a uma peneira molecular cristalina, em sua forma como sintetizados, identificada como EMM-10-P. Esta descrição refere-se ainda a um método de produção de EMM-10-P. Em algumas modalidades preferidas, a EMM-10-P é uma peneira molecular da família de MCM-22.

Em algumas modalidades, esta descrição refere-se a uma peneira molecular cristalina que possui, em sua forma como sintetizados, um padrão de difração por raios X que inclui um máximo de espaçamento d a $13,18 \pm 0,25$ e $12,33 \pm 0,23$ Angstroms, em que a intensidade do pico do máximo de espaçamento d a $13,18 \pm 0,25$ Angstroms é pelo menos tão alta quanto 90% da intensidade do pico do máximo de espaçamento d a $12,33 \pm 0,23$ Angstroms.

Em modalidades adicionais desta descrição, o padrão de difração por raios X da peneira molecular cristalina inclui ainda dois picos de XRD que podem ser distinguidos com um máximo de espaçamento d a $11,06 \pm 0,18$ e $9,25 \pm 0,13$ Angstroms, em que a intensidade do pico do máximo de espaçamento d a $11,06 \pm 0,18$ Angstroms é pelo menos tão alta quanto a intensidade do pico do máximo de espaçamento d a $9,25 \pm 0,13$ Angstroms. Adicionalmente, os picos com um máximo de espaçamento d a $11,06 \pm 0,18$ e $9,25 \pm 0,13$ Angstroms podem ser picos não-distintos.

Ainda em mais modalidades, esta descrição refere-se a uma peneira molecular cristalina da família de MCM-22 que possui uma área de superfície total maior que $450 \text{ m}^2/\text{g}$ que é medida através do método de N_2 BET. A peneira molecular cristalina da família de MCM-22 possui preferencialmente uma proporção de área de superfície externa em relação à área de superfície total menor que 0,15 após a conversão na forma H através da troca com nitrato de amônio e da calcinação, em que a área de superfície ex-

terna é determinada partindo de uma representação gráfica t de N_2 BET.

Ainda em algumas modalidades adicionais, esta descrição refere-se a uma peneira molecular cristalina que possui uma morfologia de hábito tabular, em que pelo menos 50% em peso da peneira molecular cristalina possuem um diâmetro de cristal maior que $1\ \mu\text{m}$ que é medido através da SEM, preferencialmente maior que $2\ \mu\text{m}$ que é medido através da SEM.

Em alguns aspectos, a peneira molecular cristalina possui uma morfologia de hábito tabular, em que pelo menos 50% em peso da peneira molecular cristalina possuem uma espessura de cristal de aproximadamente $0,025\ \mu\text{m}$ que é medida através da SEM.

Em um aspecto, a peneira molecular cristalina desta descrição é uma peneira molecular da família de MCM-22.

Em algumas modalidades, esta descrição refere-se a um método de produção de uma peneira molecular cristalina, o método compreendendo as etapas de:

(a) fornecimento de uma mistura que compreende pelo menos uma fonte de pelo menos um elemento tetravalente (Y), pelo menos uma fonte de pelo menos um elemento de metal alcalino ou alcalino-terroso, pelo menos um agente de direcionamento (R), água e opcionalmente pelo menos uma fonte de pelo menos um elemento trivalente (X), a dita mistura possuindo a proporção molar a seguir:

$Y:X_2 = 10$ até o infinito, preferencialmente 10 até 10000 , mais preferencialmente de 10 até 55 ;

$H_2O:Y = 1$ até 10000 , preferencialmente 1 até 5000 , mais preferencialmente de 5 até 35 ;

$OH^-:Y$ sem correção da fonte do elemento trivalente = $0,001$ até $0,59$ e/ou $OH^-:Y$ (com correção da fonte do elemento trivalente) = $0,001$ até $0,39$

$M^+:Y = 0,001$ até 2 , preferencialmente de $0,1$ até 1 ;

$R:Y = 0,001$ até 2 , preferencialmente de $0,1$ até 1 ;

em que M é um metal alcalino e R é pelo menos um sal de N,N,N,N',N'-hexametil-1,5-pentanodiamínio (sal(sais) de Me₆-diquat-5),

preferencialmente R é selecionado do grupo que consiste em dibrometo de Me₆-diquat-5, dicloreto de Me₆-diquat-5, difluoreto de Me₆-diquat-5, diiodeto de Me₆-diquat-5, diidróxido de Me₆-diquat-5, sulfato de Me₆-diquat-5, dinitrato de Me₆-diquat-5, hidróxido brometo de Me₆-diquat-5, hidróxido cloreto de Me₆-diquat-5, hidróxido fluoreto de Me₆-diquat-5, hidróxido iodeto de Me₆-diquat-5, hidróxido nitrato de Me₆-diquat-5, fluoreto brometo de Me₆-diquat-5, fluoreto cloreto de Me₆-diquat-5, fluoreto iodeto de Me₆-diquat-5, fluoreto nitrato de Me₆-diquat-5, cloreto brometo de Me₆-diquat-5, cloreto iodeto de Me₆-diquat-5, cloreto nitrato de Me₆-diquat-5, iodeto brometo de Me₆-diquat-5, brometo nitrato de Me₆-diquat-5 e quaisquer misturas dos mesmos, mais preferencialmente R é selecionado do grupo que consiste em dibrometo de Me₆-diquat-5, dicloreto de Me₆-diquat-5, difluoreto de Me₆-diquat-5, diiodeto de Me₆-diquat-5, diidróxido de Me₆-diquat-5, sulfato de Me₆-diquat-5, dinitrato de Me₆-diquat-5 e quaisquer misturas dos mesmos, mais preferencialmente R é dibrometo de Me₆-diquat-5; e

(b) submissão da mistura a condições de cristalização para formar um produto que compreende a peneira molecular cristalina desejada, em que as condições de cristalização compreendem uma temperatura na faixa de 100°C até 200°C, preferencialmente de aproximadamente 140° até aproximadamente 180°C; e um tempo de cristalização de aproximadamente 1 hora até 400 horas, preferencialmente de aproximadamente 1 até 200 horas, opcionalmente uma velocidade de agitação na faixa de 0 até 1000 RPM, preferencialmente de 0 até 400 RPM.

Em modalidades adicionais, esta descrição refere-se a um método de produção de uma peneira molecular cristalina, o método compreendendo as etapas de:

(a) fornecimento de uma mistura que compreende pelo menos uma fonte de pelo menos um elemento tetravalente (Y), pelo menos uma fonte de pelo menos um elemento de metal alcalino ou alcalino-terroso, pelo menos um agente de detecção (R), água e opcionalmente pelo menos uma fonte de pelo menos um elemento trivalente (X), a dita mistura possuindo a proporção molar a seguir:

$Y:X_2 = 10$ até o infinito, preferencialmente 10 até 10000, mais preferencialmente de aproximadamente 10 até 55;

$H_2O:Y = 1$ até 10000, preferencialmente 1 até 5000, mais preferencialmente de 5 até 35;

5 $OH^-:Y$ sem correção da fonte do elemento trivalente = 0,74 até 2 e/ou $OH^-:Y$ com correção da fonte do elemento trivalente = 0,64 até 2

$M^+:Y = 0,001$ até 2, preferencialmente de 0,1 até 1;

$R:Y = 0,001$ até 2, preferencialmente de 0,1 até 1;

em que M é um metal alcalino e R é pelo menos um sal de

10 N,N,N,N',N'-hexametil-1,5-pentanodiamínio (sal(sais) de Me_6 -diquat-5), preferencialmente R é selecionado do grupo que consiste em dibrometo de Me_6 -diquat-5, dicloreto de Me_6 -diquat-5, difluoreto de Me_6 -diquat-5, diiodeto de Me_6 -diquat-5, diidróxido de Me_6 -diquat-5, sulfato de Me_6 -diquat-5, dinitrato de Me_6 -diquat-5, hidróxido brometo de Me_6 -diquat-5, hidróxido cloreto de Me_6 -diquat-5, hidróxido fluoreto de Me_6 -diquat-5, hidróxido iodeto de Me_6 -diquat-5, hidróxido nitrato de Me_6 -diquat-5, fluoreto brometo de Me_6 -diquat-5, fluoreto cloreto de Me_6 -diquat-5, fluoreto iodeto de Me_6 -diquat-5, fluoreto nitrato de Me_6 -diquat-5, cloreto brometo de Me_6 -diquat-5, cloreto iodeto de Me_6 -diquat-5, cloreto nitrato de Me_6 -diquat-5, iodeto brometo de Me_6 -diquat-5, brometo nitrato de Me_6 -diquat-5 e quaisquer misturas dos mesmos, mais preferencialmente R é selecionado do grupo que consiste em dibrometo de Me_6 -diquat-5, dicloreto de Me_6 -diquat-5, difluoreto de Me_6 -diquat-5, diiodeto de Me_6 -diquat-5, diidróxido de Me_6 -diquat-5, sulfato de Me_6 -diquat-5, dinitrato de Me_6 -diquat-5 e quaisquer misturas dos mesmos, mais preferencialmente R é dibrometo de Me_6 -diquat-5;

(b) submissão da mistura a condições de cristalização para formar um produto que compreende a peneira molecular cristalina desejada, em que as condições de cristalização compreendem uma temperatura na faixa de 100°C até 200°C, preferencialmente de aproximadamente 140° até aproximadamente 180°C; e um tempo de cristalização de aproximadamente 1 hora até 400 horas, preferencialmente de aproximadamente 1 até 200 horas; opcionalmente uma velocidade de agitação na faixa de 0 até 1000 RPM,

preferencialmente de 0 até 400 RPM; e

(c) recuperação da peneira molecular cristalina.

Ainda em modalidades adicionais, esta descrição refere-se a um método de produção de uma peneira molecular cristalina, o método compreendendo as etapas de:

(a) fornecimento de uma mistura que compreende pelo menos uma fonte de pelo menos um elemento tetravalente (Y), pelo menos uma fonte de pelo menos um elemento de metal alcalino ou alcalino-terroso, pelo menos um agente de detecção (R), água e opcionalmente pelo menos uma fonte de pelo menos um elemento trivalente (X), a dita mistura possuindo a proporção molar a seguir:

$Y:X_2 = 10$ até o infinito, preferencialmente 10 até 10000, mais preferencialmente de aproximadamente 10 até 55;

$H_2O:Y = 1$ até 10000, preferencialmente 1 até 5000, mais preferencialmente de 5 até 35;

$OH^-:Y$ sem correção da fonte do elemento trivalente = 0,61 até 0,72 e/ou $OH^-:Y$ com correção da fonte do elemento trivalente = 0,41 até 0,49 ou 0,51 até 0,62

$M^+:Y = 0,001$ até 2, preferencialmente de 0,1 até 1;

$R:Y = 0,001$ até 2, preferencialmente de 0,1 até 1;

em que M é um metal alcalino e R é pelo menos um sal de N,N,N',N'-hexametil-1,5-pentanodiamínio (sal(sais) de Me₆-diquat-5), preferencialmente R é selecionado do grupo que consiste em dibrometo de Me₆-diquat-5, dicloreto de Me₆-diquat-5, difluoreto de Me₆-diquat-5, diiodeto de Me₆-diquat-5, diidróxido de Me₆-diquat-5, sulfato de Me₆-diquat-5, dinitrato de Me₆-diquat-5, hidróxido brometo de Me₆-diquat-5, hidróxido cloreto de Me₆-diquat-5, hidróxido fluoreto de Me₆-diquat-5, hidróxido iodeto de Me₆-diquat-5, hidróxido nitrato de Me₆-diquat-5, fluoreto brometo de Me₆-diquat-5, fluoreto cloreto de Me₆-diquat-5, fluoreto iodeto de Me₆-diquat-5, fluoreto nitrato de Me₆-diquat-5, cloreto brometo de Me₆-diquat-5, cloreto iodeto de Me₆-diquat-5, cloreto nitrato de Me₆-diquat-5, iodeto brometo de Me₆-diquat-5, brometo nitrato de Me₆-diquat-5 e quaisquer misturas dos mesmos, mais

preferencialmente R é selecionado do grupo que consiste em dibrometo de Me₆-diquat-5, dicloreto de Me₆-diquat-5, difluoreto de Me₆-diquat-5, diiodeto de Me₆-diquat-5, diidróxido de Me₆-diquat-5, sulfato de Me₆-diquat-5, dinitrato de Me₆-diquat-5 e quaisquer misturas dos mesmos, mais preferencialmente R é dibrometo de Me₆-diquat-5;

(b) submissão da mistura a condições de cristalização para formar um produto que compreende a peneira molecular cristalina desejada, em que as condições de cristalização compreendem uma temperatura na faixa de 100°C até 200°C, preferencialmente de aproximadamente 140° até aproximadamente 180°C; e um tempo de cristalização de aproximadamente 1 hora até 400 horas, preferencialmente de aproximadamente 1 até 200 horas, opcionalmente uma velocidade de agitação na faixa de 0 até 1000 RPM, preferencialmente de 0 até 400 RPM; e

(c) recuperação da peneira molecular cristalina.

Ainda em modalidades adicionais, esta descrição refere-se a um método de produção de uma peneira molecular cristalina, o método compreendendo as etapas de:

(a) fornecimento de uma mistura que compreende pelo menos uma fonte de pelo menos um elemento tetravalente (Y), pelo menos uma fonte de pelo menos um elemento de metal alcalino ou alcalino-terroso, pelo menos um agente de detecção (R), água e opcionalmente pelo menos uma fonte de pelo menos um elemento trivalente (X), a dita mistura possuindo a proporção molar a seguir:

$Y:X_2 = 10$ até o infinito, preferencialmente 10 até 10000, mais preferencialmente de 10 até 55;

$H_2O:Y = 1$ até 35, preferencialmente de 5 até 35;

$OH^-:Y = 0,001$ até 2, preferencialmente de 0,01 até 0,5;

$M^+:Y = 0,001$ até 2, preferencialmente de 0,1 até 1;

$R:Y = 0,001$ até 2, preferencialmente de 0,1 até 1;

em que M é um metal alcalino e R é pelo menos um sal de N,N,N',N'-hexametil-1,5-pentanodiamínio (sal(sais) de Me₆-diquat-5), preferencialmente R é selecionado do grupo que consiste em dibrometo de

Me₆-diquat-5, dicloreto de Me₆-diquat-5, difluoreto de Me₆-diquat-5, diiodeto de Me₆-diquat-5, diidróxido de Me₆-diquat-5, sulfato de Me₆-diquat-5, dinitrato de Me₆-diquat-5, hidróxido brometo de Me₆-diquat-5, hidróxido cloreto de Me₆-diquat-5, hidróxido fluoreto de Me₆-diquat-5, hidróxido iodeto de Me₆-diquat-5, hidróxido nitrato de Me₆-diquat-5, fluoreto brometo de Me₆-diquat-5, fluoreto cloreto de Me₆-diquat-5, fluoreto iodeto de Me₆-diquat-5, fluoreto nitrato de Me₆-diquat-5, cloreto brometo de Me₆-diquat-5, cloreto iodeto de Me₆-diquat-5, cloreto nitrato de Me₆-diquat-5, iodeto brometo de Me₆-diquat-5, brometo nitrato de Me₆-diquat-5 e quaisquer misturas dos mesmos, mais preferencialmente R é selecionado do grupo que consiste em dibrometo de Me₆-diquat-5, dicloreto de Me₆-diquat-5, difluoreto de Me₆-diquat-5, diiodeto de Me₆-diquat-5, diidróxido de Me₆-diquat-5, sulfato de Me₆-diquat-5, dinitrato de Me₆-diquat-5 e quaisquer misturas dos mesmos, mais preferencialmente R é dibrometo de Me₆-diquat-5, em que a dita OH⁻:Y é calculada com ou sem correção da fonte do elemento trivalente;

(b) submissão da mistura a condições de cristalização para formar um produto que compreende a peneira molecular cristalina desejada, em que as condições de cristalização compreendem uma temperatura na faixa de 100°C até 200°C, preferencialmente de aproximadamente 140° até aproximadamente 180°C; e um tempo de cristalização de aproximadamente 1 hora até 400 horas, preferencialmente de aproximadamente 1 até 200 horas, opcionalmente uma velocidade de agitação na faixa de 0 até 1000 RPM, preferencialmente de 0 até 400 RPM; e

(c) recuperação da peneira molecular cristalina.

Em algumas modalidades, esta descrição refere-se a um método de produção da peneira molecular cristalina desta descrição, o método compreendendo as etapas de:

(a) combinação de pelo menos uma fonte de silício, pelo menos uma fonte de pelo menos um elemento de metal alcalino ou alcalino-terroso, pelo menos um agente de detecção (R), água e opcionalmente pelo menos uma fonte de alumínio, para formar uma mistura que possui a composição molar a seguir:

Si:Al₂ = 10 até o infinito; preferencialmente 10 até 10000

H₂O:Si = 1 até 10000; preferencialmente 1 até 5000

OH⁻:Si sem correção da fonte do elemento trivalente = 0,001 até 0,59 e/ou OH⁻:Si (com correção da fonte do elemento trivalente) = 0,001 até 0,39

M⁺:Si = 0,001 até 2

R:Si = 0,001 até 0,34

em que M é um metal alcalino e R é pelo menos um sal de N,N,N,N',N'-hexametil-1,5-pentanodiamínio;

(b) tratamento da mistura em condições de cristalização para formar um produto que compreende a peneira molecular cristalina desejada, em que as condições de cristalização compreendem uma temperatura na faixa de 100°C até 200°C e um tempo de cristalização de aproximadamente 1 hora até 200 horas; e

(c) recuperação da peneira molecular.

Em alguns aspectos, a proporção molar H₂O:Si está na faixa de 5 até 35.

Adicionalmente, esta descrição refere-se a um processo para conversão de hidrocarbonetos, que compreende a etapa de:

(a) contato de um estoque de alimentação de hidrocarbonetos com a peneira molecular cristalina desta descrição ou produzida através do método desta descrição, sob condições de conversão para formar um produto de conversão.

Estas e outras facetas da presente invenção devem se tornar evidentes partindo da descrição detalhada a seguir, das figuras e das reivindicações em anexo.

Descrição das figuras

A FIGURA 1 mostra os padrões de difração por raios X dos produtos de peneira molecular da família de MCM-22 como sintetizados do Exemplo A.

A FIGURA 2 mostra a imagem de SEM do produto de peneira molecular da família de MCM-22 como sintetizados do Exemplo A.

A FIGURA 3 mostra os padrões de difração por raios X dos produtos de peneira molecular da família de MCM-22 como sintetizados do Exemplo 1.

5 A FIGURA 4 mostra a imagem de SEM do produto de peneira molecular da família de MCM-22 como sintetizados do Exemplo 1.

A FIGURA 5 mostra os padrões de difração por raios X dos produtos de peneira molecular da família de MCM-22 como sintetizados do Exemplo 2.

10 A FIGURA 6 mostra a imagem de SEM do produto de peneira molecular da família de MCM-22 como sintetizados do Exemplo 2.

A FIGURA 7 mostra os padrões de difração por raios X do(s) produto(s) de peneira molecular da família de MCM-22 como sintetizados (parte superior) e com troca de amônio e/ou calcinado(s) (parte inferior) do Exemplo 4.

15 Descrição Detalhada desta Descrição

Introdução

Todas as patentes, pedidos de patentes, procedimentos de testes, documentos prioritários, artigos, publicações, manuais e outros documentos citados aqui são completamente incorporados como referência até a
20 extensão que tal descrição não seja incoerente com a presente invenção e para todas as jurisdições em que tal incorporação é permitida.

Quando limites numéricos inferiores e limites numéricos superiores são listados aqui, faixas partindo qualquer limite inferior até qualquer limite superior são consideradas.

25 Como utilizado neste relatório descritivo, o termo "tipo de estrutura" é utilizado no sentido descrito no "Atlas of Zeolite Framework Types", 2001.

Como utilizado aqui, o esquema de numeração para os Grupos da Tabela Periódica é utilizado como em Chemical and Engineering News,
30 63(5), 27 (1985).

O termo morfologia de "hábito tabular" como utilizado aqui significa um mineral tabular que possui "cristais similares a placas finas empilha-

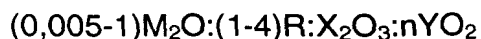
das paralelas". O termo morfologia de "plaqueta" como utilizado aqui significa cristais similares a placas finas. Será entendido por um perito na técnica que o material da família de MCM-22 pode conter impurezas, tais como materiais amorfos; células unitárias que possuem topologias sem ser estruturas de MWW (por exemplo, MFI, MTW); e/ou outras impurezas (por exemplo, metais pesados e/ou hidrocarbonetos orgânicos). Os exemplos típicos da(s) peneira(s) molecular(es) sem ser da família de MCM-22 que coexistem com a(s) peneira(s) molecular(es) da família de MCM-22 desta descrição são Kenyaita, EU-1, ZSM-50, ZSM-12, ZSM-48, ZSM-5, Ferrierita, Mordenita, Sodalita e/ou Analcina. Outros exemplos de peneira(s) molecular(es) sem ser da família de MCM-22 que coexistem com a(s) peneira(s) molecular(es) da família de MCM-22 desta descrição são peneiras moleculares que possuem o tipo de estrutura de EUO, MTW, FER, MOR, SOD, ANA e/ou MFI. Os materiais da família de MCM-22 desta descrição são preferencialmente substancialmente isentos de material(is) sem ser da família de MCM-22. O termo "substancialmente isento de material(is) sem ser da família de MCM-22" utilizado aqui significa que o material da família de MCM-22 desta descrição contém preferencialmente uma menor proporção (menor que 50% em peso), preferencialmente menor que 20% em peso, de materiais sem ser da família de MCM-22 ("impurezas") nos materiais da família de MCM-22, cujos valores de porcentagem em peso (% em peso) se baseiam no peso combinado de impurezas e de materiais da família de MCM-22 em fase pura.

O material cristalino de MCM-22 possui uma composição que envolve a relação molar:



em que X é um elemento trivalente, tal como alumínio, boro, ferro e/ou gálio, preferencialmente alumínio, Y é um elemento tetravalente tal como silício e/ou germânio, preferencialmente silício e n é pelo menos aproximadamente 10, geralmente de aproximadamente 10 até aproximadamente 150, mais geralmente de aproximadamente 10 até aproximadamente 60 e ainda mais geralmente de aproximadamente 20 até aproximadamente 40. Na forma como sintetizados, o material possui tipicamente uma fórmula, em

uma base anidra e em termos de óxidos por n mols de YO_2 , como a seguir:



em que M é um metal alcalino ou alcalino-terroso e R é um grupo orgânico. Os componentes M e R estão associados ao material como um resultado de sua presença durante a síntese e são tipicamente removidos através dos métodos pós-síntese bem conhecidos pelos versados na técnica e/ou mais particularmente descritos posteriormente aqui.

Deve ser entendido que através desta descrição detalhada, técnicas de caracterização comuns foram utilizadas para descrever os materiais de peneira molecular. Estas técnicas comuns são incluídas determinando:

- (a) a estrutura e o grau de cristalização do material de peneira molecular através da Difração por Raios X (XRD); e/ou
- (b) a morfologia e o tamanho do cristal do material da peneira molecular medido através da Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM); e/ou
- (c) a composição química através de espectrometria de absorção atômica e/ou da Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado de Forma Indutiva (ICP-MS ou ICPMS);
- (d) as capacidades de adsorção e a área de superfície medida através do método de BET com nitrogênio; e/ou
- (e) as atividades catalíticas e as estabilidades catalíticas através de sondagem reações.

Padrão de Difração de Pós por Raios X

Os materiais cristalinos de MCM-22 podem ser distinguidos de outros materiais cristalinos através do padrão de difração por raios X.

Os espaçamentos interplanares, d's, foram calculados em unidades de Angstrom ($\text{\AA}$) e as intensidades relativas das linhas, I/I_0 , em que a intensidade da linha mais forte acima da base, I_0 , é contada como 100, eram derivadas com o uso de uma rotina de ajuste de perfil (ou segundo algoritmo de derivação). As intensidades são não corrigidas em relação a Lorentz e aos efeitos de polarização. As intensidades relativas são fornecidas em termos dos símbolos VS=muito fortes (maiores que 60 até 100), S=fortes (mai-

ores que 40 até 60), M=médias (maiores que 20 até 40) e W=fracas (0 até 20). Deve ser entendido que os dados de difração listados como linhas isoladas podem consistir de várias linhas sobrepostas que, sob certas circunstâncias, tais como diferenças nas alterações cristalográficas, podem aparecer na forma de linhas resolvidas ou parcialmente resolvidas. Tipicamente, as alterações cristalográficas podem incluir alterações menores nos parâmetros de células unitárias e/ou uma alteração na simetria do cristal, sem uma alteração na estrutura. Estes efeitos menores, incluindo alterações nas intensidades relativas, também podem ocorrer como um resultado de diferenças no conteúdo de cátions, da composição estrutural, da natureza e do grau de preenchimento dos poros e do histórico térmico e/ou hidrotérmico. Outras alterações nos padrões de difração podem ser indicativas de diferenças importantes entre materiais, que é o caso para a comparação de MCM-22 com materiais similares, por exemplo, MCM-49, MCM-56 e PSH-3.

Os espaçamentos interplanares, d's, foram considerados amplos se exibissem uma largura de pico de aproximadamente 1,5° ou mais da metade da altura determinada como 50% do valor da intensidade partindo do máximo até a linha de base.

O termo "pico que pode ser distinguido por XRD" como utilizado aqui é definido como o pico de XRD com o máximo de pico claramente definido, que é pelo menos duas vezes o nível de ruído de fundo médio.

O termo picos "não-distintos" (também picos "não-resolvidos") na XRD como utilizado aqui significa picos que possuem um perfil monotônico entre os mesmos (pontos sucessivos que aumentam (ou que ficam uniformes) ou que diminuem coerentemente (ou que ficam uniformes) dentro do ruído).

O termo picos "distintos" (também picos "resolvidos") na XRD como utilizado aqui significa pico(s) da XRD que não são não-distintos (não-resolvidos).

Deve ser entendido que este padrão de difração por raios X é característico de todas as espécies da presente composição cristalina. A forma de sódio assim como outras formas catiônicas revelam substancial-

mente o mesmo padrão com algumas alterações menores no espaçamento interplanar e variação na intensidade relativa. Outras variações menores podem ocorrer, dependendo da proporção de Y em relação a X, por exemplo, de silício em relação ao alumínio, da amostra particular, assim como de seu grau de tratamento térmico (por exemplo, calcinação).

A composição de peneiras moleculares cristalinas desta descrição pode ser caracterizada por um padrão de difração por raios X da peneira molecular cristalina como sintetizados que incluem um máximo de espaçamento d a $13,18 \pm 0,25$ e $12,33 \pm 0,23$ Angstroms (Tabela II).

10 Tabela II

Espaçamento d Interplanar (Å)	Intensidade Relativa, $I/I_0 \times 100$
$13,18 \pm 0,25$	M-VS
$12,33 \pm 0,23$	M-VS

em que a intensidade do pico do máximo de espaçamento d a $13,18 \pm 0,25$ Angstroms é pelo menos tão alta quanto 90% da, preferencialmente pelo menos tão alta quanto 100%, mais preferencialmente pelo menos tão alta quanto 110% da intensidade do pico do máximo de espaçamento d a $12,33 \pm 0,23$ Angstroms.

A composição de peneiras moleculares cristalinas desta descrição pode ser caracterizada por um padrão de difração por raios X da peneira molecular cristalina como sintetizados que inclui ainda um máximo de espaçamento d a $11,06 \pm 0,18$ e $9,25 \pm 0,13$ Angstroms (Tabela III),

20 Tabela III

Espaçamento d Interplanar (Å)	Intensidade Relativa, $I/I_0 \times 100$
$13,18 \pm 0,25$	M-VS
$12,33 \pm 0,23$	M-VS
$11,06 \pm 0,18$	W-S
$9,25 \pm 0,13$	W-S

em que a intensidade do pico do máximo de espaçamento d a $11,06 \pm 0,18$ Angstroms é pelo menos tão alta quanto 90% da, preferencialmente pelo menos tão alta quanto 100%, mais preferencialmente pelo menos tão alta quanto 110% da intensidade do pico do máximo de espaçamento

to d a $9,25 \pm 0,13$ Angstroms.

A composição de peneiras moleculares cristalinas desta descrição pode ser caracterizada adicionalmente por uma característica de que um máximo de espaçamento d a $11,1 \pm 0,18$ e $9,3 \pm 0,13$ Angstroms é constituído de picos não-distintos.

A composição de peneiras moleculares cristalinas desta descrição pode ser caracterizada por um padrão de difração por raios X da peneira molecular cristalina como sintetizados que inclui um máximo de espaçamento d de as-as listado na Tabela IV ou na Tabela V.

10 Tabela IV

Espaçamento d Interplanar (Å)	Intensidade Relativa, $I/I_0 \times 100$
$13,18 \pm 0,25$	M-VS
$12,33 \pm 0,23$	M-VS
$11,06 \pm 0,18$	W-S
$9,07 \pm 0,13$	W-S
$3,57 \pm 0,06$	W-M
$3,43 \pm 0,06$	M-VS

Tabela V

Espaçamento d Interplanar (Å)	Intensidade Relativa, $I/I_0 \times 100$
$13,18 \pm 0,25$	M-VS
$12,33 \pm 0,23$	M-VS
$11,06 \pm 0,18$	W-S
$9,07 \pm 0,13$	W-S
$6,57 \pm 0,15$	W-M
$4,41 \pm 0,1$	W-M, amplo
$3,96 \pm 0,08$	W-VS, amplo
$3,57 \pm 0,06$	W-M
$3,43 \pm 0,06$	M-VS
$3,34 \pm 0,05$	W-S

Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Uma imagem de SEM de uma peneira molecular MCM-22 produzida de acordo com o método de produção da USP 4.954.325 é mostrada

na figura 2. A peneira molecular MCM-22 de acordo com método de produção da USP 4.954.325 possui uma morfologia de plaquetas hexagonais menos definida de camada fina e um diâmetro médio de plaquetas menor que aproximadamente 1 μm , determinado através da SEM (figura 2). A maior parte do cristal em plaquetas possui um diâmetro médio de plaquetas menor que aproximadamente 0,5 micron (μm).

O material cristalino de MCM-22 como sintetizados conhecido, divulgado em Chem. Lett. Vol. 32, Nº 6, página 542-543 (2003) por S. H. Lee, C. H. Shin e S. B Hong é relatado como possuindo um tamanho de partícula de aproximadamente 0,5 x 0,05 μm e uma morfologia de plaqueta.

Uma imagem de SEM de uma peneira molecular cristalina desta descrição é mostrada nas figuras 4 e 6. A peneira molecular cristalina desta descrição como mostrado nas figuras 4 e 6 possui uma morfologia de cristal de agregados de plaquetas em várias camadas com uma maior parte, preferencialmente pelo menos 50% em peso, mais preferencialmente pelo menos 75% em peso, dos cristais das peneiras moleculares cristalinas, possuindo um diâmetro médio de plaqueta maior que 1 μm . Em adição, a peneira molecular cristalina desta descrição (figuras 4 e 6) possui preferencialmente uma morfologia de cristal de agregados de plaquetas em várias camadas com uma maior parte, preferencialmente pelo menos 50% em peso, mais preferencialmente pelo menos 75% em peso, dos cristais das peneiras moleculares cristalinas, possuindo uma espessura média de plaqueta de aproximadamente 0,025 μm .

Áreas de Superfície e Captação de Adsorção

A área de superfície geral de uma peneira molecular pode ser medida através do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) utilizando a adsorção-dessorção de nitrogênio (temperatura de nitrogênio líquido, 77 K). A área de superfície interna pode ser calculada utilizando a representação gráfica t da medida de Brunauer-Emmett-Teller (BET). A área de superfície externa é calculada através da subtração da área de superfície interna da área de superfície geral medida através da medida de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

A peneira molecular cristalina (após a calcinação) desta descrição pode ser caracterizada por uma área de superfície total preferida (soma das áreas de superfície externa e interna, que é medida através do método de BET método) maior que $450 \text{ m}^2/\text{g}$, preferencialmente maior que $475 \text{ m}^2/\text{g}$ e mais preferencialmente maior que $500 \text{ m}^2/\text{g}$.

Em adição, a peneira molecular cristalina (após a calcinação) desta descrição pode ser caracterizada pela proporção da área de superfície externa (que é medida através da representação gráfica de t e do método de BET) em relação à área de superfície total preferencialmente menor que 0,15, mais preferencialmente menor que 0,13 ou ainda mais preferencialmente menor que 0,12.

Formulação das Misturas de Reações Hidrotérmicas

As peneiras moleculares sintéticas são frequentemente preparadas partindo de misturas de reações hidrotérmicas aquosas (mistura(s) de síntese ou gel(géis) sintético(s)) que compreendem fontes de óxidos apropriados. Os agentes de direcionamento orgânicos também podem ser incluídos na mistura de reação hidrotérmica para a finalidade de influenciar a produção de uma peneira molecular que possui a estrutura desejada. O uso de tais agentes de direcionamento é discutido em um artigo por Lok et al. intitulado "The Role of Organic Molecules in Molecular Sieve Synthesis" que aparece em Zeolites, Vol. 3, outubro de 1983, pp. 282-291.

Após os componentes da mistura de reação hidrotérmica serem misturados apropriadamente um com os outros, a mistura de reação hidrotérmica é submetida às condições de cristalização apropriadas. Tais condições envolvem geralmente o aquecimento da mistura de reação hidrotérmica a uma temperatura elevada possivelmente com agitação. O envelhecimento à temperatura ambiente da mistura de reação hidrotérmica é também desejável em alguns casos.

Após a cristalização da mistura de reação hidrotérmica ser completada, o produto cristalino pode ser recuperado do restante da mistura de reação hidrotérmica, especialmente do conteúdo líquido da mesma. Tal recuperação pode envolver a filtração dos cristais e a lavagem destes cristais

com água. Entretanto, para remover o resíduo indesejado todo da mistura de reação hidrotérmica dos cristais, é frequentemente necessário submeter os cristais a uma calcinação à alta temperatura, por exemplo, a 500°C, possivelmente na presença de oxigênio. Tal tratamento de calcinação não somente remove a água dos cristais, mas este tratamento também serve para decompor e/ou oxidar o resíduo do agente direcionamento oxidante que pode ser obstruído nos poros dos cristais, possivelmente ocupando sítios de troca iônica contidos ali.

O material de peneira molecular cristalina desta descrição pode ser preparado partindo de uma mistura de reação hidrotérmica contendo fontes de metal alcalino ou alcalino-terroso (M), por exemplo, sódio ou potássio, cátion, um óxido de elemento trivalente X, por exemplo, alumínio, um óxido de elemento tetravalente Y, por exemplo, silício, um agente de direcionamento orgânico (R), descrito mais particularmente posteriormente aqui e água, a mistura de reação hidrotérmica possuindo uma composição, em termos de proporções molares de óxidos, dentro das faixas a seguir:

Tabela VI

Reagentes	Útil	Preferido
YO_2/ X_2O_3	10 até o infinito	15-55
H_2O/ YO_2	1 até 10000	5-35
OH^-/ YO_2^*	0,001-0,39	0,1-0,35
OH^-/ YO_2^{**}	0,001-0,59	0,1-0,5
M/YO_2	0,001-2	0,1-1
R/YO_2	0,001-2	0,01-0,5
Semente***	0-25% em peso	1-5% em peso
R	Sal(sais) de Me_6 -diquat-5	Sal(sais) de Me_6 -diquat-5

* A OH^-/ YO_2 desta fileira é calculada com correção da fonte do elemento trivalente.

20 ** A OH^-/ YO_2 desta fileira é calculada sem correção da fonte do elemento trivalente.

***A porcentagem em peso (% em peso) de semente se baseia

no peso do óxido do elemento tetrahédrico sólido.

Para estas modalidades quando a mistura da reação para reação hidrotérmica que tem uma composição como divulgada na Tabela VI, a proporção molar de $\text{OH}^-:\text{YO}_2$ sem correção da fonte do elemento trivalente está na faixa de aproximadamente 0,001 até aproximadamente 0,59 e/ou a proporção molar de $\text{OH}^-:\text{YO}_2$ com correção da fonte do elemento trivalente está na faixa de aproximadamente 0,001 até aproximadamente 0,39.

As proporções molares de $\text{OH}^-:\text{YO}_2$ a seguir (sem correção da fonte do elemento trivalente) são limites menores de proporção molar de $\text{OH}^-:\text{YO}_2$ útil (sem correção da fonte do elemento trivalente) para estas modalidades como divulgado na Tabela VI: 0,001, 0,002, 0,005, 0,01, 0,02, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5 e 0,55. As proporções molares de $\text{OH}^-:\text{YO}_2$ a seguir (sem correção da fonte do elemento trivalente) são limites superiores úteis de proporção molar de $\text{OH}^-:\text{YO}_2$ (sem correção da fonte do elemento trivalente) para estas modalidades como divulgado na Tabela VI: 0,59, 0,55, 0,51, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2 e 0,1. A proporção molar de $\text{OH}^-:\text{YO}_2$ (sem correção da fonte do elemento trivalente) fica teoricamente em uma faixa entre qualquer um dos limites inferiores mencionados acima e qualquer um dos limites superiores mencionados acima, desde que o limite inferior seja menor que ou igual ao limite superior. A proporção molar de $\text{OH}^-:\text{YO}_2$ (sem correção da fonte do elemento trivalente) pode estar presente em uma quantidade na faixa de 0,001 até 0,59 em uma modalidade, alternativamente 0,01 até 0,5, alternativamente 0,1 até 0,5, alternativamente e from 0,1 até 0,4 em uma outra modalidade.

As proporções molares de $\text{OH}^-:\text{YO}_2$ a seguir (com correção da fonte do elemento trivalente) são limites inferiores de proporção molar de $\text{OH}^-:\text{YO}_2$ úteis (com correção da fonte do elemento trivalente) para estas modalidades como descrito na Tabela VI: 0,001, 0,002, 0,005, 0,01, 0,02, 0,05, 0,1, 0,2, 0,3 e 0,35. As seguintes proporções molares de $\text{OH}^-:\text{YO}_2$ (com correção da fonte do elemento trivalente) são limites superiores úteis $\text{OH}^-:\text{YO}_2$ proporção molar (com correção da fonte do elemento trivalente) para estas modalidades como divulgado na Tabela VI: 0,39, 0,35, 0,31, 0,3, 0,2 e

0,1. A proporção molar de $\text{OH}^-:\text{YO}_2$ (com correção da fonte do elemento trivalente) cai teoricamente em uma faixa entre qualquer um dos limites inferiores mencionados acima e qualquer um dos limites superiores mencionados acima, desde que o limite inferior seja menor do que ou igual ao limite superior. A proporção molar de $\text{OH}^-:\text{YO}_2$ (com correção da fonte do elemento trivalente) pode estar presente em uma quantidade na faixa de 0,001 até 0,39 em uma modalidade, alternativamente 0,01 até 0,35, alternativamente 0,1 até 0,3, alternativamente e from 0,1 até 0,25 em uma outra modalidade.

O material cristalino da peneira molecular desta descrição pode alternativamente ser preparado partindo de uma mistura de reação hidrotérmica que contém fontes de metal alcalino ou alcalínio-terroso (M), por exemplo, cátion de sódio ou de potássio, um óxido de elemento trivalente X, por exemplo, alumínio, um óxido de elemento tetravalente Y, por exemplo, silício, um agente de direcionamento orgânico (R), aqui a seguir descrito mais particularmente e água, a mistura de reação hidrotérmica tendo uma composição, em termos de proporções molares de óxido que entram nas seguintes faixas:

Tabela VII

Reagentes	Úteis	Preferidos
$\text{YO}_2/\text{X}_2\text{O}_3$	10 até o infinito	15-55
$\text{H}_2\text{O}/\text{YO}_2$	1 até 10000	5-35
$\text{OH}^-/\text{YO}_2^*$	0,64-2	0,7-2
$\text{OH}^-/\text{YO}_2^{**}$	0,74-2	0,8-2
M/YO_2	0,001-2	0,1-1
R/YO_2	0,001-2	0,01-0,5
Semente***	0-25% em peso	1-5% em peso
R	Me_6 -diquat-5 salt(s)	Me_6 -diquat-5 salt(s)

* A OH^-/YO_2 desta fileira é calculada com correção da fonte do elemento trivalente.

** A OH^-/YO_2 desta fileira é calculada sem correção da fonte do elemento trivalente.

*** A percentagem em peso (% em peso) de semente está ba-

seada no peso óxido sólido tetraédrico do elemento.

Para estas modalidades quando a mistura da reação para reação hidrotérmica que tem uma composição como divulgada na Tabela VII, a proporção molar de OH^-/YO_2 sem correção da fonte do elemento trivalente está na faixa de aproximadamente 0,74 até aproximadamente 2 e/ou a proporção molar de OH^-/YO_2 com correção da fonte do elemento trivalente está na faixa de aproximadamente 0,64 até aproximadamente 2.

As proporções molares de OH^-/YO_2 a seguir (sem correção da fonte do elemento trivalente) são limites inferiores úteis da proporção molar OH^-/YO_2 (sem correção da fonte do elemento trivalente) para todos os processos de descrição: 0,74, 0,77, 0,78, 0,80, 0,90, 1 e 1,5. As seguintes proporções molares de OH^-/YO_2 (sem correção da fonte do elemento trivalente) são limites superiores úteis de proporção molar de OH^-/YO_2 (sem correção da fonte do elemento trivalente) para todos os processos de descrição: 2, 1,6, 1,4, 1,3, 1,2, 1, 0,9 e 0,8. A proporção molar de OH^-/YO_2 (sem correção da fonte do elemento trivalente) cai teoricamente em uma faixa entre qualquer um dos limites inferiores mencionados acima e qualquer um dos limites superiores mencionados acima, desde que o limite inferior seja menor do que ou igual ao limite superior. A proporção molar de OH^-/YO_2 (sem correção da fonte do elemento trivalente) pode estar presente em uma quantidade na faixa de 0,74 até 2 em uma modalidade, alternativamente 0,8 a 2, alternativamente 0,8 a 1, alternativamente e de 0,8 a 1,1 em uma outra modalidade.

As proporções molares de OH^-/YO_2 a seguir (com correção da fonte do elemento trivalente) são limites inferiores úteis da proporção molar de OH^-/YO_2 (com correção da fonte do elemento trivalente) para todos os processos de descrição: 0,64, 0,65, 0,66, 0,7, 0,75, 0,80, 0,90, 1 e 1,5. As seguintes proporções molares de OH^-/YO_2 (com correção da fonte do elemento trivalente) são limites superiores úteis da proporção molar de OH^-/YO_2 (com correção da fonte do elemento trivalente) para todos os processos de descrição: 2, 1,6, 1,4, 1,3, 1,2, 1, 0,9 e 0,8. A proporção molar de OH^-/YO_2 (com correção da fonte do elemento trivalente) cai teoricamente em uma faixa entre qualquer um dos limites inferiores mencionados acima e

qualquer um dos limites superiores mencionados acima, desde que o limite inferior seja menor do que ou igual ao limite superior. A proporção molar de OH^-/YO_2 (com correção da fonte do elemento trivalente) pode estar presente em uma quantidade na faixa de 0,74 até 2 em uma modalidade, alternativamente 0,8 a 2, alternativamente 0,8 a 1, alternativamente e de 0,8 a 1.1 em uma outra modalidade.

O material cristalino da peneira molecular desta descrição pode alternativamente ser preparado partindo de uma mistura de reação hidrotérmica que contém fontes de metal alcalino ou alcalino-terroso (M), por exemplo, cátion de sódio ou de potássio, um óxido de elemento trivalente X, por exemplo, alumínio, um óxido de elemento tetravalente Y, por exemplo, silício, um agente de direcionamento orgânico (R), aqui a seguir descrito mais particularmente e água, a mistura de reação hidrotérmica tendo uma composição, em termos de proporções molares de óxido que entram nas seguintes faixas:

Tabela VIII

Reagentes	Úteis	Preferidos
<u>Tabela VIII</u>		
Reagentes	Úteis	Preferidos
$\text{YO}_2/\text{X}_2\text{O}_3$	10 até o infinito	15-55
$\text{H}_2\text{O}/\text{YO}_2$	5-35	5-30
$\text{OH}^-/\text{YO}_2^*$	0,001-2	0,001-2
M/YO_2	0,001-2	0,1-1
R/YO_2	0,001-2	0,01-0,5
Semente**	0-25% em peso	1-5% em peso
R	sal(is) de Me_6 -diquat-5	sal(is) de Me_6 -diquat-5

* A OH^-/YO_2 desta fileira é calculada com ou sem correção da fonte do elemento trivalente.

20 **A percentagem em peso (% em peso) of semente está baseada no peso óxido sólido tetraédrico do elemento.

As fontes dos vários elementos necessários no produto final podem ser quaisquer daquelas em uso comercial ou descritas na literatura,

como pode o método de preparação da mistura de síntese.

Y é um elemento tetravalente selecionado dos Grupos 4-14 da Tabela Periódica dos Elementos, tais como silício e/ou germânio, preferencialmente silício. Em algumas modalidades desta descrição, a fonte de YO_2 compreende YO_2 sólido, preferencialmente em torno de 30% em peso de YO_2 sólido para obter o produto cristalino desta descrição. Quando YO_2 for sílica, o uso de uma fonte de sílica que contenha preferencialmente em torno de 30% em peso de sílica sólida, por exemplo, sílica comercializada por Degussa sob os nomes comerciais Aerosil ou Ultrasil (uma sílica precipitada, seca em spray que contém aproximadamente 90% em peso de sílica), uma suspensão aquosa coloidal de sílica, por exemplo, uma comercializada por Grace Davison sob o nome comercial Ludox ou HiSil (um SiO_2 hidratado precipitado contendo aproximadamente 87% em peso de sílica, aproximadamente 6% em peso de H_2O livre e aproximadamente 4,5% em peso de H_2O de hidratação ligada e que tem um tamanho de partícula de aproximadamente 0,02 micron) favorece a formação de cristal partindo da mistura acima. Preferencialmente, portanto, a fonte de YO_2 , por exemplo, de sílica, contém aproximadamente 30% em peso de YO_2 sólido, por exemplo, sílica e mais preferencialmente aproximadamente 40% em peso de YO_2 sólido, por exemplo, sílica. A fonte de silício também pode ser um silicato, por exemplo, um silicato de metal alcalino ou um ortossilicato de tetraalquila.

Em modalidades adicionais desta descrição, a fonte de YO_2 compreende ácido do elemento tetravalente (Y). Quando o YO_2 for a sílica, a fonte de sílica pode ser ácido silícico.

X é um elemento trivalente selecionado dos Grupos 3-13 da Tabela Periódica dos Elementos, tais como alumínio e/ou boro e/ou ferro e/ou gálio, preferencialmente, alumínio. A fonte de X_2O_3 , por exemplo, alumínio, é preferencialmente sulfato de alumínio ou alumina hidratada. Outras fontes de alumínio incluem, por exemplo, outros sais de alumínio solúveis em água, aluminato de sódio ou um alcóxido, por exemplo, isopropóxido de alumínio ou alumínio metálico, por exemplo, na forma de lascas ou "chips".

O elemento metal alcalino ou alcalino-terroso é vantajosamente

lítio, sódio, potássio, cálcio ou magnésio. A fonte de elemento metal alcalino ou alcalino-terroso é vantajosamente óxido de metal, cloreto de metal, fluoreto de metal, sulfato de metal, nitrato de metal ou aluminato de metal. A fonte de sódio vantajosamente sendo hidróxido de sódio ou aluminato de sódio. O

5 metal alcalino também pode ser substituído por amônio (NH_4^+) ou seus equivalentes, por exemplo, íon alquil-amônio.

Em algumas modalidades desta descrição, a proporção molar de M:YO_2 , por exemplo, de M:SiO_2 está na faixa de desde um valor baixo de 0,001, preferencialmente 0,01 e opcionalmente 0,1, até um valor alto de 2,0,

10 preferencialmente 1 e opcionalmente 0,5. A proporção molar de M:YO_2 , por exemplo, de M:SiO_2 cai teoricamente em uma faixa que compreende qualquer combinação dos baixo(s) valor(es) mencionado(s) acima e alto(s) valor(es) mencionado(s) acima.

Em algumas modalidades desta descrição, a proporção molar de $\text{H}_2\text{O:YO}_2$, por exemplo, de $\text{H}_2\text{O:SiO}_2$ está na faixa de desde um valor baixo de 1, preferencialmente 5 e opcionalmente 10, até um valor alto de 10000, preferencialmente 5000 e opcionalmente 500. A proporção molar de $\text{H}_2\text{O:YO}_2$, por exemplo, de $\text{H}_2\text{O:YO}_2$, cai teoricamente até uma faixa que compreende qualquer combinação dos baixo(s) valor(es) mencionado(s) a-

20 cima e valor(es) mencionado(s) acima e dos alto(s) valor(es) mencionado(s) acima.

A proporção molar de $\text{OH}^-:\text{YO}_2$ (sem correção da fonte do elemento trivalente) como usada nesta descrição não inclui correção de ácido na mistura da reação para reação hidrotérmica. Isto é calculado baseado

25 nos mols totais de hidróxido adicionados à mistura da reação para reação hidrotérmica dividido pelos mols totais de elemento Y adicionados à mistura da reação para reação hidrotérmica. A fonte de hidróxido (OH^-) é vantajosamente óxido de metal alcalino, por exemplo, Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O , Fr_2O ou qualquer combinação dos mesmos; hidróxido de metal alcalino, por

30 exemplo, LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , FrOH ou qualquer combinação dos mesmos; hidróxido de amônio, óxido de metal alcalino-terroso, por exemplo, BeO , MgO , CaO , SrO , BaO , RaO ou qualquer combinação dos

mesmos; hidróxido de metal alcalino-terroso, por exemplo, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ra}(\text{OH})_2$ ou qualquer combinação dos mesmos; óxido(s) ou hidróxido(s) de qualquer elemento selecionado(s) dos Grupos 3-17 e qualquer combinação dos mesmos; e hidróxido(s) orgânico(s), tais como hidróxido(s) de amônio quaternário, hidróxido de matriz orgânica (R) usada na síntese.

A proporção molar de $\text{OH}^-:\text{YO}_2$ (com correção da fonte do elemento trivalente) como usada nesta descrição inclui correção de ácido na mistura da reação para reação hidrotérmica. Os mols de OH^- depois da correção são calculados subtraindo três vezes os mols de elemento trivalente (se a fonte de elemento trivalente for fornecida na forma de sal em vez de óxido, de hidróxido ou metal) dos mols totais de hidróxido adicionados à mistura da reação para reação hidrotérmica. A proporção molar de $\text{OH}^-:\text{YO}_2$ (com correção da fonte do elemento trivalente) é, portanto, calculada à base dos mols totais de hidróxido depois da correção divididos pelos mols totais de elemento Y adicionados à mistura da reação para reação hidrotérmica.

Em algumas modalidades desta descrição, a proporção molar de $\text{OH}^-:\text{YO}_2$, por exemplo, $\text{OH}^-:\text{SiO}_2$ está na faixa de desde um valor baixo de 0,001, preferencialmente 0,01 e opcionalmente 0,1, até um valor alto de 2,0, preferencialmente 1 e opcionalmente 0,5. A proporção molar de $\text{OH}^-:\text{YO}_2$, por exemplo, $\text{OH}^-:\text{SiO}_2$ cai teoricamente em uma faixa que compreende qualquer combinação do(s) baixo(s) valor(es) mencionado(s) acima e do(s) alto(s) valor(es) mencionado(s) acima.

O agente de direcionamento R compreende pelo menos um de sal de N, N, N, N' N' N'-hexametil-1,5-pentanodiamínio (Me_6 -diquat-5), por exemplo, Me_6 -diquat-5 sal de hidróxido, cloreto, brometo, fluoreto, nitrato, sulfato, fosfato ou qualquer mistura dos mesmos.

Em alguma modalidade, o agente de direcionamento R é selecionado do grupo que consiste em Me_6 -diquat-5 dibrometo, Me_6 -diquat-5 dicloreto, Me_6 -diquat-5 difluoreto, Me_6 -diquat-5 diiodeto, Me_6 -diquat-5 diidróxido, Me_6 -diquat-5 sulfato, Me_6 -diquat-5 dinitrato, Me_6 -diquat-5 hidróxido brometo, Me_6 -diquat-5 hidróxido cloreto, Me_6 -diquat-5 hidróxido fluoreto,

Me₆-diquat-5 hidróxido iodeto, Me₆-diquat-5 hidróxido nitrato, Me₆-diquat-5 fluoreto brometo, Me₆-diquat-5 fluoreto cloreto, Me₆-diquat-5 fluoreto iodeto, Me₆-diquat-5 fluoreto nitrato, Me₆-diquat-5 cloreto brometo, Me₆-diquat-5 cloreto iodeto, Me₆-diquat-5 cloreto nitrato, Me₆-diquat-5 iodeto brometo, Me₆-diquat-5 brometo nitrato e quaisquer misturas dos mesmos.

Um fator que afeta o custo e a qualidade do produto da síntese de uma peneira molecular cristalina é a quantidade do agente de direcionamento (representada pela proporção molar de R:YO₂; por exemplo, R:SiO₂). O agente de direcionamento é geralmente o(s) reagente(s) mais oneroso(s) na mistura de reação hidrotérmica de muitas peneiras moleculares cristalinas. Quanto menor a quantidade do agente de direcionamento na mistura de reação hidrotérmica (baixa proporção molar de R:YO₂; por exemplo, R:SiO₂), menos onerosa a peneira molecular final produzida.

Em algumas modalidades desta descrição, a proporção molar de R:YO₂; por exemplo, R:SiO₂ está na faixa de um baixo valor de 0,001, preferencialmente 0,05 e opcionalmente 0,1, até um alto valor de 2,0, preferencialmente 0,5 e opcionalmente 0,15. A proporção molar de R:YO₂; por exemplo, R:SiO₂ cai teoricamente em uma faixa que compreende qualquer combinação do(s) baixo(s) valor(es) mencionado(s) acima e dos alto(s) valor(es) mencionado(s) acima.

Devia ser percebido que os componentes da mistura de reação hidrotérmica podem ser fornecidos por mais de uma fonte. A mistura de reação hidrotérmica pode ser preparada em batelada ou continuamente. O tamanho do cristal e o tempo de cristalização da peneira molecular cristalina desta descrição podem variar com a natureza da mistura de reação hidrotérmica empregada e com as condições de cristalização.

Será entendido por uma pessoa versada na técnica que a mistura de síntese que tem uma composição dentro das faixas molares como discutido acima significa que a mistura de síntese é o produto da misturação, adição, reação ou por qualquer meio de fornecer uma tal mistura, em que tal produto tem uma composição dentro das faixas molares como discutido acima. O produto de misturação, adição, reação ou por qualquer meio de

fornecer uma tal mistura pode ou não conter ingredientes quando a mistura de síntese foi preparada. O produto de misturação, adição, reação ou por qualquer meio de fornecer uma tal mistura pode até mesmo conter o produto da reação de ingredientes individuais quando a mistura de síntese foi preparada por misturação, adição, reação ou por qualquer meio de uma tal mistura.

Opcionalmente, a mistura de reação hidrotérmica pode conter semente de cristais. É bem-sabido que semear uma mistura de síntese de peneira molecular frequentemente apresenta efeitos benéficos, por exemplo, no controle do tamanho da partícula do produto, evitando a necessidade de uma matriz orgânica, acelerando a síntese e melhorando a proporção do produto que seja do tipo de estrutura pretendida. Em algumas modalidades desta descrição, a síntese da peneira molecular cristalina é facilitada pela presença de 0 até aproximadamente 25% em peso, preferencialmente em torno de 1 até aproximadamente 5% em peso, de sementes de cristais com base no peso total do óxido do elemento tetraédrico (por exemplo, sílica) da mistura de reação hidrotérmica.

Geralmente, os cristais de semente são provenientes da síntese similar a uma em que são utilizados. Em geral, qualquer forma do material cristalino pode ser útil para facilitar a síntese sobre a nova fase.

Condições de Cristalização

A cristalização da peneira molecular cristalina desta descrição pode ser realizada em condição estática ou agitada em um vase de reator, tais como, por exemplo, autoclaves. A faixa total de temperaturas úteis para a cristalização é de desde aproximadamente 100°C até aproximadamente 200°C durante um período de tempo suficiente para que ocorra cristalização à temperatura usada, por exemplo, de desde aproximadamente 1 hora até aproximadamente 400 horas, opcionalmente com agitação de 0-1000 rotações por minuto (RPM). Preferencialmente, a faixa de temperaturas para cristalização é de desde aproximadamente 140°C até aproximadamente 180°C durante um período de tempo suficiente para que ocorra cristalização à temperatura usada, por exemplo, de desde aproximadamente 1 hora até

aproximadamente 200 horas, opcionalmente com agitação de 0-400 RPM.

Depois disso, os cristais são separados do líquido e recuperados. O procedimento pode incluir um período de envelhecimento, à temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) ou, preferencialmente, a uma temperatura moderadamente elevada, antes do tratamento hidrotérmico ("reação hidrotérmica") a uma temperatura mais elevada. Este último pode incluir um período de variação gradual ou em etapas na temperatura.

Opcionalmente, a reação hidrotérmica é realizada com qualquer tipo de agitação, por exemplo, agitação ou rotação do recipiente em torno de um eixo horizontal (ação de tambor). A velocidade da agitação está na faixa de desde 0 até aproximadamente 1000 RPM, preferencialmente de 0 até aproximadamente 400 RPM.

Em algumas modalidades, a peneira molecular cristalina desta descrição é uma família de material MCM-22. Em algumas modalidades preferidas, a peneira molecular cristalina desta descrição compreende pelo menos um de MCM-22, MCM-49, MCM-56, uma fase de intercrescimento de MCM-22 e/ou MCM-49 e/ou MCM-56 ou uma fase de mistura de MCM-22 e/ou MCM-49 e/ou MCM-56.

A peneira molecular produto da síntese também pode ser filtrada, lavada com água e/ou seca. A peneira molecular cristalina formada por cristalização pode ser recuperada e sujeita a um tratamento adicional, tal como, troca iônica com sal(is) de amônio (por exemplo, hidróxido de amônio, nitrato de amônio, cloreto de amônio, sulfato de amônio, fosfato de amônio ou qualquer combinação dos mesmos) e/ou calcinação em uma atmosfera para oxidação (por exemplo, ar, gás com uma pressão parcial de oxigênio maior do que 0 kPa-a) a uma temperatura mais alta do que 200°C , preferencialmente de pelo menos 300°C , mais preferencialmente de pelo menos 400°C e mais preferencialmente de pelo menos 500°C .

Catálise e Adsorção

Um resumo das peneiras moleculares e/ou zeólitas, em termos de produção, modificação e caracterização de peneiras moleculares, está descrito no livro "Molecular Sieves - Principles of Synthesis and Identification";

(R. Szostak, Blackie Academic & Professional, Londres, 1998, Segunda Edição). Além das peneiras moleculares, foram usados materiais amorfos, principalmente sílica, silicato de alumínio e óxido de alumínio, como adsorventes e suportes para catalisadores. Algumas técnicas de formação há muito tempo conhecidas, como secagem em spray, formação de pepitas, peletização e extrusão, foram e estão sendo usadas para produzir macroestruturas na forma de, por exemplo, partículas esféricas, extrusados, péletes e comprimidos tanto de microporos e de outros tipos de materiais porosos para uso em catálise, adsorção e troca iônica. Um resumo destas técnicas está descrito em "Catalyst Manufacture," A. B. Stiles e T. A. Koch, Marcel Dekker, New York, 1995.

Até a extensão desejada, os cátions de metal originais do material como sintetizado podem ser substituídos de acordo com técnicas bem conhecidas na técnica, pelo menos em parte, por troca iônica com outros cátions. Os cátions para substituição preferidos incluem íons de metal, íons de hidrogênio, precursor de hidrogênio, por exemplo, íons de amônio e misturas dos mesmos. Os cátions particularmente preferidos são aqueles que adaptam a atividade catalítica para certas reações de conversão de hidrocarboneto. Estes incluem hidrogênio, metais terrosos raros e metais dos Grupos 1-17, preferencialmente dos Grupos 2-12 da Tabela Periódica dos Elementos.

A peneira molecular cristalina desta descrição, preferencialmente a peneira molecular da família de MCM-22, quando empregada seja como um adsorvente ou como um catalisador em um processo de conversão de composto orgânico, devia ser geralmente desidratada, pelo menos parcialmente. Isto pode ser feito por aquecimento até uma temperatura na faixa, por exemplo, de desde 200°C até 595°C em uma atmosfera tal como ar ou nitrogênio e a pressões atmosférica, subatmosférica ou superatmosférica durante, por exemplo, entre 30 minutos e 48 horas. O grau de desidratação é medido pela percentagem de perda de peso em relação ao peso total de uma amostra de peneira molecular a 595°C sob escoamento de nitrogênio seco (menor do que 0,001 kPa de pressão parcial de vapor d'água) durante

48 horas. A desidratação também pode ser realizada à temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) simplesmente colocando o silicato em um vácuo, porém é necessário um período de tempo mais longo para obter uma quantidade de desidratação suficiente.

5 Quando usada como um catalisador, a peneira molecular cristalina desta descrição, preferencialmente a peneira molecular da família de MCM-22, devia geralmente ser sujeita a tratamento térmico para remover parte ou todo qualquer constituinte orgânico. A peneira molecular cristalina desta descrição, preferencialmente a peneira molecular da família de MCM-
10 22, também pode ser usada como um catalisador em combinação íntima com um componente de hidrogenação tais como tungstênio, vanádio, molibdênio, rênio, níquel, cobalto, cromo, manganês ou um metal nobre tal como platina ou paládio onde precisa ser realizada uma função de hidrogenação-desidrogenação. Tal componente pode estar nas composições por meio de
15 cocrystalização, intercambiando nas composições até a extensão de um elemento do Grupo 13, por exemplo, alumínio, está na estrutura, ali impregnado ou intimamente fisicamente misturado com a mesma. Tal componente pode ser impregnado na ou sobre a mesma tal como, por exemplo, pelo, no caso da platina, tratamento do silicato com uma solução que contém um íon
20 que contém platina metálica. Desse modo, os compostos de platina adequados para esta finalidade incluem ácido cloroplatínico, cloreto platinoso e vários compostos que contêm o complexo de platina com amina.

A peneira molecular cristalina acima, preferencialmente a peneira molecular da família de MCM-22, especialmente em suas formas de metal, hidrogênio e amônio, pode ser vantajosamente convertida a uma outra
25 forma por tratamento térmico. Este tratamento térmico é geralmente realizado por aquecimento de uma destas formas a uma temperatura de pelo menos 370°C durante pelo menos 1 minuto e geralmente não mais do que durante 1000 horas. Embora possa ser empregada pressão subatmosférica para o tratamento térmico, a pressão atmosférica é desejada por razões de
30 conveniência. O tratamento térmico pode ser realizado a uma temperatura de até aproximadamente 925°C . O produto tratado termicamente é particu-

larmente útil na catálise de certas reações de conversão de hidrocarboneto. O produto tratado termicamente, especialmente em suas formas de metal, hidrogênio e amônio, é particularmente útil na catálise de certas reações orgânicas, por exemplo, reações de conversão de hidrocarboneto. Exemplos
5 não-limitativos de tais reações incluem aqueles descritos nas Patentes U.S. N^{os} 4.954.325; 4.973.784; 4.992.611; 4.956.514; 4.962.250; 4.982.033; 4.962.257; 4.962.256; 4.992.606; 4.954.663; 4.992.615; 4.983.276; 4.982.040; 4.962.239; 4.968.402; 5.000.839; 5.001.296; 4.986.894; 5.001.295; 5.001.283; 5.012.033; 5.019.670; 5.019.665; 5.019.664; e
10 5.013.422, cada um aqui incorporado como referência para a descrição das reações catalíticas.

Os cristais preparados pela presente invenção podem ser moldados em uma ampla variedade de tamanhos de partícula. Falando de modo geral, as partículas podem estar na forma de um pó, de um grânulo ou de
15 um produto moldado, tal como um extrusado. Em casos em que o catalisador for moldado, tal como por extrusão, os cristais podem ser extrusados antes da secagem ou parcialmente secos e então extrusados.

A(s) peneira(s) molecular(es) cristalina(s) desta descrição, preferencialmente a(s) peneira(s) molecular(es) da família de MCM-22, pode(m)
20 ser usada(s) como um adsorvente, tal como para separar pelo menos um componente de uma mistura de componentes na fase vapor ou na fase líquida que tem características diferenciais de sorção em relação à(s) peneira(s) molecular(es) cristalina(s) desta descrição. Portanto, pelo menos um componente pode ser parcialmente ou substancialmente totalmente separa-
25 do de uma mistura de componentes que tenham características de absorção diferenciais em relação à(s) peneira(s) cristalina(s) desta descrição através do contato da mistura com a(s) peneira(s) molecular(es) cristalina(s) desta descrição para absorver seletivamente o componente.

A(s) peneira(s) molecular(es) cristalina(s) desta descrição, preferencialmente a(s) peneira(s) molecular(es) da família de MCM-22 desta descrição, é(são) útil(úteis) como catalisador em uma ampla faixa de processos,
30 inclusive processos de separação e processos de conversão de hidrocarbo-

neto. Exemplos específicos de processos de conversão de hidrocarboneto que são eficazmente catalisados pela(s) peneira(s) molecular(es) cristalina(s) desta descrição, preferencialmente a(s) peneira(s) molecular(es) da família de MCM-22 desta descrição, por si mesmos ou em combinação com
 5 uma ou mais outras substâncias cataliticamente ativas que incluem outros catalisadores cristalinos, incluem os seguintes:

(i) alquilação de hidrocarbonetos aromáticos, por exemplo, benzeno, com olefinas de cadeia longa, por exemplo, C₁₄ olefina, com condições da reação que incluem, individualmente ou em qualquer combinação, uma
 10 temperatura de desde aproximadamente 340°C até aproximadamente 500°C, uma pressão de desde aproximadamente 101 até aproximadamente 20200 kPa-a (absoluta), uma velocidade espacial horária em peso de aproximadamente 2 hr⁻¹ até aproximadamente 2000 hr⁻¹ e uma razão molar de hidrocarboneto aromático/olefina de aproximadamente 1/1 até aproxima-
 15 mente 20/1, para fornecer alquil aromáticos de cadeia longa que possam ser subsequentemente sulfonatados para fornecer detergentes sintéticos;

(ii) alquilação de hidrocarbonetos aromáticos com olefinas gasosas para fornecer compostos aromáticos de cadeia alquila curta, por exemplo, a alquilação de benzeno com propileno para fornecer cumeno, com con-
 20 dições da reação que incluem, individualmente ou em qualquer combinação, uma temperatura de aproximadamente 10°C até aproximadamente 125°C, uma pressão de aproximadamente 101 até aproximadamente 3030 kPa-a e uma velocidade espacial horária em peso (WHSV) de hidrocarboneto aromático de desde 5 hr⁻¹ até aproximadamente 50 hr⁻¹;

(iii) alquilação de reformado que contém quantidades substanciais de benzeno e tolueno com combustível gasoso que contém C₅ olefinas para fornecer, *inter alia*, mono- e dialquilados com condições de reação que incluem, individualmente ou em qualquer combinação, uma temperatura de
 25 aproximadamente 315°C até aproximadamente 455°C, uma pressão de aproximadamente 3000 até aproximadamente 6000 kPa-a, uma WHSV-olefina de aproximadamente 0,4 hr⁻¹ até aproximadamente 0,8 hr⁻¹, um WHSV-reformado de aproximadamente 1 hr⁻¹ até aproximadamente 2 hr⁻¹ e
 30

uma reciclagem de gás de aproximadamente 1,5 até 2,5 vol/vol de alimentação de combustível gasoso;

(iv) alquilação de hidrocarbonetos aromáticos, por exemplo, benzeno, tolueno, xileno e naftaleno, olefinas de cadeia longa, por exemplo, C₁₄ olefina, para fornecer estoques de base de lubrificante aromático alquilado com condições da reação que incluem, individualmente ou em qualquer combinação, uma temperatura de aproximadamente 160°C até aproximadamente 260°C e uma pressão de aproximadamente 2600 até 3500 kPa-a;

(v) alquilação de fenóis com olefinas ou álcoois equivalentes para fornecer alquil fenóis de cadeia longa com condições de reação que incluem, individualmente ou em qualquer combinação, uma temperatura de aproximadamente 200°C até aproximadamente 250°C, uma pressão de aproximadamente 1500 até 2300 kPa-a e uma WHSV total de aproximadamente 2 hr⁻¹ até aproximadamente 10 hr⁻¹;

(vi) conversão de parafinas leves a olefinas e aromáticos com condições da reação que incluem, individualmente ou em qualquer combinação, uma temperatura de aproximadamente 425°C até aproximadamente 760°C e uma pressão de aproximadamente 170 até aproximadamente 15000 kPa-a;

(vii) conversão de olefinas leves a gasolina, destilado e hidrocarbonetos da faixa de lubrificantes com condições da reação que incluem, individualmente ou em qualquer combinação, uma temperatura de aproximadamente 175°C até aproximadamente 375°C e uma pressão de aproximadamente 800 até aproximadamente 15000 kPa-a;

(viii) hidrocraqueamento em dois estágios para melhorar correntes de hidrocarboneto que tenham pontos de ebulição iniciais acima de aproximadamente 260°C. para a destilação *premium* e para produtos com faixa de ebulição da gasolina em um primeiro estágio que usa a peneira molecular da família de MCM-22 desta descrição em combinação com um metal dos Grupos 8-10 como catalisador com o efluente do mesmo sendo a reação em um segundo estágio que usa zeólita Beta, também em combinação com um metal dos Grupos 8-10, como catalisador, as condições da reação inclu-

indo, individualmente ou em qualquer combinação, uma temperatura de aproximadamente 340°C até aproximadamente 455°C, uma pressão de aproximadamente 3000 até aproximadamente 18000 kPa-a, uma circulação de hidrogênio de aproximadamente 176 até aproximadamente 1760 litro/litro e
5 uma velocidade espacial horária em peso (WHSV) de desde aproximadamente 0,1 até 10 h⁻¹;

(ix) uma combinação de processo de craqueamento/eliminação de cera na presença da peneira molecular da família de MCM-22 desta descrição e um componente de hidrogenação como catalisador ou uma mistura
10 de tal catalisador e zeólita Beta, com condições de reação que incluem, individualmente ou em qualquer combinação, uma temperatura de desde aproximadamente 350°C até aproximadamente 400°C, uma pressão de desde aproximadamente 10000 até aproximadamente 11000 kPa-a, uma LHSV de desde aproximadamente 0,4 até aproximadamente 0,6 e uma circulação de
15 hidrogênio de desde aproximadamente 528 até aproximadamente 880 litro/litro;

(x) reação de álcoois com olefinas para fornecer éteres mistos, por exemplo, a reação de methanol com isobuteno e/ou isopenteno para fornecer metil-t-butil éter (MTBE) e/ou t-amil metil éter (TAM) com condições de
20 conversão que incluem, individualmente ou em qualquer combinação, uma temperatura de desde aproximadamente 20°C até aproximadamente 200°C, uma pressão de desde 200 até aproximadamente 20000 kPa-a, uma WHSV (grama de olefina por hora grama de zeólita) de desde aproximadamente 0,1 hr⁻¹ até aproximadamente 200 hr⁻¹ e uma razão molar de alimentação de álcool para olefina de desde aproximadamente 0,1/1 até aproximadamente
25 5/1;

(xi) dismutação de tolueno com C₉+ aromáticos como coalimentação com condições da reação que incluem, individualmente ou em qualquer combinação, uma temperatura de desde aproximadamente 315°C até
30 aproximadamente 595°C, uma pressão de aproximadamente 101 até aproximadamente 7200 kPa-a, uma razão molar de hidrogênio/hidrocarboneto de aproximadamente 0 (sem adição de hidrogênio) até aproximadamente 10 e

uma WHSV de aproximadamente $0,1 \text{ hr}^{-1}$ até aproximadamente 30 hr^{-1} ;

(xii) preparação do composto farmacologicamente ativo ácido 2-(4-isobutilfenil)propânico, isto é, ibuprofeno, pela reação do isobutil benzeno com óxido de propileno para fornecer o intermediário 2-(4-isobutilfenil)propanol seguido por oxidação do álcool ao ácido carboxílico correspondente;

(xiii) uso como um agente de ligação com ácido na reação de aminas com componentes heterocíclicos reativos com fibra na preparação de corantes para preparar praticamente a solução contendo corante reativa livre de sal, como na Patente Alemã Nº DE 3.625.693, totalmente incorporada neste caso como referência;

(xiv) uso como o absorvente para separar o diisocianato de 2, 6-tolueno (2,6-TDI), partindo de isômeros de TDI como na Patente U.S. Nº 4.721.807, totalmente incorporada neste caso como referência, sendo que uma mistura de alimentação que compreende 2,6-TDI e 2,4-TDI está em contato com a presente peneira molecular da família de MCM-22 que sofreu troca de íons de K para absorver o 2,6-TDI, seguido pela recuperação do 2,6-TDI por dessorção com material dessorvente que compreende tolueno;

(xv) como o absorvente para separar o 2,4-TDI de seus isômeros como na Patente U.S. Nº 4.721.806, totalmente incorporada neste caso como referência, em que uma mistura de alimentação que compreende 2,4-TDI e 2,6-TDI está em contato com a presente peneira molecular da família de MCM-22 que sofreu troca de cátions com íons de Na, Ca Li e/ou Mg para absorver o 2,4-TDI, seguido por recuperação do 2,4-TDI por dessorção com material dessorvente que compreende tolueno e

(xvi) em um processo para diminuir o teor de dureno de uma fração de fundo a $90-200^{\circ}\text{C}+$ obtida pela conversão catalítica de metanol a gasolina que compreende o contato da fração de fundo que contém dureno com hidrogênio sobre um catalisador da presente peneira molecular da família de MCM-22 com um metal de hidrogenação, a condições que incluem, individualmente ou em qualquer combinação, uma temperatura de aproximadamente 230°C até aproximadamente 425°C e uma pressão de aproxi-

madamente 457 até aproximadamente 22000 kPa-a.

Em uma modalidade, A(s) peneira(s) molecular(es) cristalina(s) desta descrição, preferencialmente a(s) peneira(s) molecular(es) da família de MCM-22 desta descrição, pode ser usada nos processos que coproduzem fenol e cetonas que se processam por alquilação do benzeno, seguido por formação do hidroperóxido de alquilbenzeno e clivagem do hidroperóxido de alquilbenzeno em fenol e cetona. Em tais processos, a(s) peneira(s) molecular(es) cristalina(s) desta descrição, preferencialmente a(s) peneira(s) molecular(es) da família de MCM-22 desta descrição, é(são) usada(s) na primeira etapa, isto é, alquilação do benzeno. Exemplos de tais processos incluem processos em que benzeno e propileno são convertidos a fenol e acetona, benzeno e C₄ são convertidos a fenol e metil etil cetona, tais como aqueles descritos por exemplo, no pedido de patente internacional PCT/EP2005/008557, benzeno, propileno e C₄ olefinas são convertidos a fenol, acetona e metil etil cetona, que, neste caso, podem ser seguidos por conversão de fenol e acetona a bis-fenol-A como descrito no pedido de patente internacional PCT/EP2005/008554, o benzeno é convertido a fenol e ciclohexanona ou o benzeno e o etileno são convertidos a fenol e metil etil cetona, como descrito por exemplo na PCT/EP2005/008551.

A(s) peneira(s) molecular(es) cristalina(s) desta descrição, preferencialmente a(s) peneira(s) molecular(es) da família de MCM-22 desta descrição, é(são) úteis em reações de alquilação de benzeno em que é necessária a seletividade a monoalquilbenzeno. Além disso, a(s) peneira(s) molecular(es) cristalina(s) desta descrição, preferencialmente a(s) peneira(s) molecular(es) da família de MCM-22 desta descrição, é(são) particularmente úteis para produzir seletivamente sec-butilbenzeno partindo de alimentações de benzeno e C₄ olefina que são ricas em butenos lineares, como descrito no pedido de patente internacional PCT/EP2005/008557. Preferencialmente, esta conversão é realizada por coalimentação de benzeno e a alimentação de C₄ olefina com o catalisador da presente invenção, a uma temperatura de aproximadamente 60°C até aproximadamente 260°C, por exemplo, de aproximadamente 100°C até 200°C, uma pressão de 7000 kPa-a ou menor e

uma velocidade espacial horária em peso (WHSV) da alimentação baseada em agente C₄ alquilante de aproximadamente 0,1 até 50 h⁻¹ e uma proporção molar de benzeno para agente C₄ alquilante de aproximadamente 1 até aproximadamente 50.

- 5 A(s) peneira(s) molecular(es) cristalina(s) desta descrição, preferencialmente a(s) peneira(s) molecular(es) da família de MCM-22 desta descrição, também são catalisadores úteis para transalquilações, tais como, por exemplo, transalquilações de polialquilbenzeno.

10 No caso de muitos catalisadores, é desejável incorporar o novo cristal a um outro material resistente às temperaturas e outras condições empregadas em processos orgânicos de conversão. Tais materiais incluem materiais ativos e inativos e zeólitas sintéticas ou que ocorrem naturalmente assim como materiais inorgânicos tais como argilas, sílica e/ou óxidos de metal tal como alumina. Esta última pode ser uma que ocorra naturalmente
15 ou na forma de precipitados gelatinosos ou géis que incluem misturas de sílica e óxidos de metal. O uso de um material em associação com o novo cristal, isto é, combinado ou presente durante a síntese do novo cristal, que é ativo, tende a mudar a conversão e/ou a seletividade do catalisador em certos processos orgânicos de conversão. Os materiais inativos adequadamente servem como diluentes para controlar a quantidade de conversão em
20 um dado processo de modo que possam ser obtidos produtos economicamente e ordenadamente sem empregar outros meios para controlar a taxa de reação. Estes materiais podem ser incorporados a argilas que ocorrem naturalmente, por exemplo, bentonita e caulim, para melhorar a resistência à
25 ruptura do catalisador sob condições de operação comercial. Os materiais, isto é, argilas, óxidos etc., funcionam como aglutinantes para o catalisador. É desejável fornecer um catalisador que tenha boa resistência à ruptura porque em uso comercial é desejável evitar que o catalisador se rompa em materiais pulverulentos. Estes aglutinantes para argila têm sido empregados
30 normalmente apenas com a finalidade de melhorar a resistência à ruptura do catalisador.

----- As argilas que ocorrem naturalmente que podem formar compó-

sitos com o novo cristal incluem a família da montmorilonita e do caulim, cujas famílias incluem as subentonitas e os caulins comumente conhecidos como argilas Dixie, McNamee, Georgia e Florida ou outras em que o principal constituinte mineral é haloisita, caulinita, dictita, narcita ou anauxita. Tais argilas podem ser usadas no estado bruto como extraídas originalmente ou inicialmente sujeitas a calcinação, tratamento com ácido ou modificação química. Os aglutinantes úteis para formação de compósito com o presente cristal também incluem óxidos inorgânicos, especialmente, alumina.

Além dos materiais anteriores, o novo cristal pode formar compósito com um material de matriz porosa tais como sílica-alumina, sílica-magnésia, sílica-zircônia, sílica-tória, sílica-berília, sílica-titânia assim como composição ternária tais como sílica-alumina-tória, sílica-alumina-zircônia, sílica-alumina-magnésia e sílica-magnésia-zircônia.

As proporções relativas de peneira molecular cristalina finamente dividida e de matriz de óxido inorgânico variam amplamente, com o teor de cristal na faixa de aproximadamente 1 até aproximadamente 99 por cento em peso e mais geralmente, particularmente quando o compósito for preparado na forma de contas, na faixa de aproximadamente 20 até aproximadamente 80% em peso do compósito.

Estas e outras facetas da presente invenção são exemplificadas pelos Exemplos a seguir.

Exemplos

Nos Exemplos, os padrões de difração XRD dos materiais como sintetizados foram registrados em um Bruker D4 X-Ray Powder Diffractometer que usa radiação de cobre $K\alpha$ na faixa de 2θ de 2 a 40 graus.

As imagens de SEMs foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM) HITACHI S4800 Field Emission. O tamanho do cristal foi medido pela média do tamanho dos múltiplos cristais como apresentado no SEM.

A cristalinidade é definida como a razão da soma dos dois picos principais, 7,1 e 26 (2θ), à razão da soma dos mesmos picos no padrão (Exemplo de referência para uma dada formulação e condições de síntese),

multiplicada por 100.

A área de superfície BET foi medida por Micromeritics TriStar 3000 V6.05A (Micromeritics Corporation, Norcross, GA) com a amostra pré-tratada a 350°C em ar.

- 5 A área de superfície externa sobre a razão global da área de superfície BET foi calculada partindo do t-plot gerado como parte da determinação BET por sorção de nitrogênio.

Os Exemplos a seguir ilustram exemplos de modalidades preferidas:

10 Exemplo A

Neste exemplo, a MCM-22 foi preparada de acordo com o método da Patente U.S. Nº 4.954.325.

- 15 A mistura de reação hidrotérmica foi preparada partindo de água, hexametilenoimina (HMI) (Sigma-Aldrich Company), sílica (Ultrasil®, Degussa Corp.), solução de aluminato de sódio a 45% em peso (25,5% de Al_2O_3 , 19,5% de Na_2O ; USALCO) e 50% em peso de solução de hidróxido de sódio. A mistura tinha as seguintes composições molares como apresentado na Tabela IX:

Tabela IX

Exemplo A	
<u>Composições molares</u>	
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	30
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	20
$\text{OH}^-/\text{SiO}_2^*$	0,17
Na^+/SiO_2	0,17
HMI/SiO_2	0,35
<u>Condições de cristalização</u>	
Temperatura (°C)	143
Velocidade de agitação (RPM)	250
Tempo (h)	72
<u>Caracterizações</u>	
Resultado XRD	Fase Pura MCM-22 (figura 1)

Cristalinidade (%)	100
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (proporção molar)	23
Total Área de superfície (m ² /g)	604
Área de superfície de microporo (m ² /g)	506
Área de superfície externa (m ² /g)	98

Tamanho do cristal (SEM) 0,5 x 0,025 µm placas (figura 2)

* A OH⁻ / SiO₂ desta fileira é calculada sem correção da fonte do elemento trivalente pois o alumínio foi fornecido como Al₂O₃.

5 A mistura de reação hidrotérmica foi cristalizada de acordo com as condições relacionadas na Tabela IX. O XRD do material do Exemplo A como sintetizado (figura 1) apresentou a fase pura MCM-22. A foto de SEM do material do Exemplo A (figura 2) apresentou uma morfologia de plaqueta com um tamanho médio do cristal de 0,5 x 0,025 µm. Depois da calcinação, o material exibiu um XRD de acordo com aquele relatado na Patente US Nº 4.954.325.

10 Exemplos 1-2

Foram preparadas misturas de reações hidrotérmicas com água, dibrometo de Me₆-diquat-5 ("R") (SACHEM, Inc.), sílica (Ultrasil[®], Degussa Corp.), solução de sulfato de alumínio (8,1% de Al₂O₃) e solução a 50% em peso de hidróxido de sódio. As misturas tinham a seguinte composição molar como apresentado na Tabela X:

Tabela X

	Exemplo 1	Exemplo 2
<u>Composições molares</u>		
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	30	32
H ₂ O/ SiO ₂	21	34
OH ⁻ / SiO ₂ *	0,28	0,47
Na ⁺ / SiO ₂	0,48	0,66
R/SiO ₂	0,15	0,15

Condições de cristalização

Temperatura (°C)	170	160
Velocidade de agitação (RPM)	0	0
Tempo (h)	80	220
<u>Caracterizações</u>		
Resultado de XRD	Ver figura 3	Ver figura 5
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (proporção molar)	24	N/A
Área BET (m ² /g)	557	N/A
Tamanho do cristal (SEM)	>1 µm (figura 4)	>1 µm de largura (figura 6)
Espessura da plaqueta (SEM)	~0,025 µm (figura 4)	~0,025 µm (figura 6)

* A OH⁻/SiO₂ desta fileira é calculada com correção da fonte do elemento trivalente pois o alumínio foi fornecido como sal de alumínio.

A mistura do Exemplo 1 foi cristalizada a 170°C em um frasco de Teflon[®] sem agitação durante 80 horas. Depois da cristalização, a suspensão da mistura de reação hidrotérmica do Exemplo 1 foi filtrada. O material como sintetizado tinha um padrão de XRD apresentado na figura 3.

A mistura do Exemplo 2 foi cristalizada a 160°C em um frasco de Teflon[®] sem agitação durante 220 horas. Depois da cristalização, a suspensão da mistura de reação hidrotérmica do Exemplo 2 foi filtrada. O material como sintetizado tinha um padrão de XRD apresentado na figura 5.

A peneira molecular cristalina obtida nos Exemplos 1 e 2 apresentou difrações de XRD de peneira molecular de fase pura da família de MCM-22. A difração de XRD da peneira molecular cristalina dos Exemplos 1 e 2 incluía um máximo de espaçamento d a 13,18±0,25 e 12,33±0,23 Angstroms, em que a intensidade do pico do máximo de espaçamento d a 13,18±0,25 Angstroms é aproximadamente igual ou mais alta do que a intensidade do pico do máximo de espaçamento d a 12,33±0,23 Angstroms. A difração de XRD da peneira molecular cristalina dos Exemplos 1 e 2 também incluía um máximo de espaçamento d a 11,06±0,18 e 9,25±0,13 Angstroms, em que a intensidade do pico do máximo de espaçamento d a 11,06±0,18 Angstroms é aproximadamente igual ou mais alta do que a intensidade do

pico do máximo de espaçamento d a $9,25 \pm 0,13$ Angstroms. Adicionalmente, o máximo de espaçamento d a $11,06 \pm 0,18$ e $9,25 \pm 0,13$ Angstroms foi de picos separados.

Além disso, as difrações de XRD da peneira molecular cristalina dos Exemplos 1 e 2 foram ainda caracterizadas pela inclusão de valores substancialmente como apresentados nas Tabelas II, III, IV ou V.

Exemplo 3

100 gramas de solução de nitrato de amônio a 1 M foram misturados com 13 gramas de sólido do Exemplo 1 (lavado com água e seco). A mistura foi agitada à temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) durante uma hora e filtrada. Mais 100 gramas de solução de nitrato de amônio a 1 M foram misturados com o sólido filtrado proveniente da etapa anterior e agitados à temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) durante uma hora. A mistura foi filtrada e lavada com água. O sólido filtrado e lavado foi seco em uma estufa durante 24 horas a 110°C .

Exemplo 4

Foi realizada uma síntese de uma maneira similar ao Exemplo 1 exceto pelo tempo de cristalização de 60 horas. Uma pequena amostra revelou um produto totalmente cristalino. Foram adicionados 400 ml de água à suspensão, agitados e o sobrenadante foi decantado depois que os sólidos se sedimentaram. Foi adicionada água de novo, agitada e a suspensão filtrada e lavada. O produto sólido final como sintetizado foi seco a 121°C (250°F).

15 g do produto como sintetizado foi trocado com nitrato de amônio usando 100 g de nitrato de amônio como no Exemplo 4. Uma parte foi calcinada no ar a 540°C fornecendo o produto calcinado com área de superfície BET de $514 \text{ m}^2/\text{g}$, área da superfície externa $72 \text{ m}^2/\text{g}$ e a razão de área externa para total igual a 0,14.

Os padrões de difração por raios X para os materiais como sintetizados e trocados com amônio do Exemplo 4 são apresentados na figura 7.

Exemplo 5

Foi preparado um catalisador partindo de 80 partes em peso de produto do Exemplo 1 misturadas com 20 partes em peso de alumina (La-Roche Versal 300) em uma base seca. O catalisador foi suspenso em nitrato de amônio, filtrado e seco a 120°C antes do uso. O catalisador foi ativado por calcinação em nitrogênio a 540°C, seguida por troca com nitrato de amônio aquoso e calcinação no ar a 540°C.

Exemplo 6

Foi preparado um catalisador partindo de 80 partes em peso de produto do Exemplo Comparativo A misturadas com 20 partes em peso de alumina (LaRoche Versal 300) na base seca. Foi adicionada água à mistura para permitir que o catalisador resultante seja moldado em extrusados. Os extrusados preparados foram secos a 120°C antes do uso. O catalisador foi ativado por calcinação em nitrogênio a 540°C, seguida por troca com nitrato de amônio aquoso e calcinação no ar a 540°C.

Exemplo 7

Os catalisadores preparados no Exemplo 5 e no Exemplo 6 foram dimensionados até 14/24 mesh e testados para alquilação de benzeno com propileno. A alquilação de benzeno com propileno foi conduzida usando-se os catalisadores preparados nos Exemplos 5 e 6. O catalisador foi carregado em uma cesta para catalisador em um reator de autoclave Parr bem misturado. Foram então adicionados benzeno (156,1 gramas) e propileno (28,1 gramas) em uma proporção molar de 3:1 de benzeno:propileno. As condições da reação eram de 130°C a 2183 kPa-a (300 psig) e a reação foi realizada durante 4 horas. Foi retirada uma pequena amostra de produto a intervalos regulares e analisada usando um GC desconectado (Model HP 5890). O desempenho do catalisador foi avaliado por uma velocidade constante em atividade cinética baseada na conversão do propileno e seletividade para cumeno a 100% de conversão de propileno.

Os resultados de atividade e de seletividade do Exemplo 5 são apresentados normalizados ao catalisador do Exemplo 6 na Tabela XI a seguir.

Tabela XI

Catalisador	Atividade	Seletividade, normalizada [DIPB/Cumeno (%)]
Exemplo 6	99,6	92,1
Exemplo 7	100	100

O catalisador apresentou tanto atividade como seletividade para a reação de alquilação do benzeno.

Embora as modalidades ilustrativas desta descrição tenham sido descritas com particularidade, será entendido que várias outras modificações serão evidentes e podem ser facilmente realizadas por aqueles versados na técnica sem se afastar do espírito e do âmbito desta descrição. Consequentemente, não se pretende que o âmbito das reivindicações anexas sejam limitados aos Exemplos e descrições aqui apresentados porém, de preferência, que as reivindicações sejam consideradas como abrangendo todos os aspectos de novidade patenteável que residem na presente invenção, inclusive todos os aspectos que seriam tratados como equivalentes dos mesmos por aqueles versados na técnica à qual pertence esta descrição.

REIVINDICAÇÕES

1. Peneira molecular cristalina, caracterizada pelo fato de que tem em sua forma como sintetizada, um padrão de difração por raios X que inclui máximos de espaçamento d a $13,18 \pm 0,25$ e $12,33 \pm 0,23$ Angstroms, em que a intensidade do pico do máximo de espaçamento d a $13,18 \pm 0,25$ Angstroms é pelo menos tão alta quanto 90% da intensidade do pico do máximo de espaçamento d a $12,33 \pm 0,23$ Angstroms.

2. Peneira molecular cristalina de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a intensidade do pico do máximo de espaçamento d a $13,18 \pm 0,25$ Angstroms é pelo menos tão alta quanto a intensidade do pico do máximo de espaçamento d a $12,33 \pm 0,23$ Angstroms.

3. Peneira molecular cristalina de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a intensidade do pico do máximo de espaçamento d a $13,18 \pm 0,25$ Angstroms é pelo menos tão alta quanto 110% da intensidade do pico do máximo de espaçamento d a $12,33 \pm 0,23$ Angstroms.

4. Peneira molecular cristalina de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que o padrão de difração por raios X inclui ainda dois picos de XRD perceptíveis com máximos de espaçamento d a $11,06 \pm 0,18$ e $9,25 \pm 0,13$ Angstroms, em que a intensidade do pico do máximo de espaçamento d a $11,06 \pm 0,18$ Angstroms é pelo menos tão alta quanto a intensidade do pico do máximo de espaçamento d a $9,25 \pm 0,13$ Angstroms.

5. Peneira molecular cristalina de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que os picos com máximos de espaçamento d a $11,06 \pm 0,18$ e $9,25 \pm 0,13$ Angstroms são picos não-distintos.

6. Peneira molecular cristalina de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que o padrão de difração por raios X inclui ainda um pico de XRD perceptível com máximos de espaçamento d a $9,74 \pm 0,15$ Angstroms.

7. Peneira molecular cristalina de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que os picos com máximos de espaçamento d a $11,06 \pm 0,18$, $9,74 \pm 0,15$ e $9,25 \pm 0,13$ Angstroms são picos não-distintos.

8. Peneira molecular cristalina de acordo com a reivindicação 6 ou 7, caracterizada pelo fato de que o pico com máximo de espaçamento d a $9,25 \pm 0,13$ Angstroms é um subpico.

5 9. Peneira molecular cristalina de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de que o padrão de difração por raios X inclui ainda um máximo de espaçamento d a $27,42 \pm 0,50$ Angstroms.

10 10. Peneira molecular cristalina de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato de que o padrão de difração por raios X inclui valores e intensidades relativas substancialmente como apresentados na Tabela a seguir:

Espaçamento d Interplanar (Å)	Intensidade Relativa, $I/I_0 \times 100$
$13,18 \pm 0,25$	M-VS
$12,33 \pm 0,23$	M-VS
$11,06 \pm 0,18$	W-S
$9,25 \pm 0,13$	W-S

11. Peneira molecular cristalina MCM-22, caracterizada pelo fato de que compreende:

- 15 (a) uma área de superfície total maior do que $450 \text{ m}^2/\text{g}$ como medida pelo método N_2 BET;
- (b) uma proporção da área de superfície externa para a área de superfície total menor do que 0,15 depois da conversão à forma H por troca com nitrato de amônio e calcinação, em que a área de superfície externa é determinada por um gráfico t do N_2 BET e
- 20 (c) uma morfologia de hábito tabular, em que pelo menos 50% em peso da peneira molecular cristalina MCM-22 que têm um diâmetro do cristal maior do que $1 \mu\text{m}$ como medido pela SEM.

12. Processo de produção da peneira molecular cristalina, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

- 25 (a) fornecimento de uma mistura que compreende pelo menos uma fonte de pelo menos um elemento tetravalente (Y), pelo menos uma fonte de pelo menos um elemento de metal alcalino ou alcalino-terroso, pelo menos um agente de direcionamento (R), água e opcionalmente pelo menos

uma fonte de pelo menos um elemento trivalente (X), a dita mistura possuindo a proporção molar a seguir:

$Y:X_2 = 10$ a infinito

$H_2O:Y = 1$ a 10000

5 $OH^-:Y = 0,001$ a 0,59

$M^+:Y = 0,001$ a 2

$R:Y = 0,001$ a 2

em que M é um metal alcalino e R é pelo menos um sal de N, N, N, N' N' N'-hexametil-1,5-pentanodiamínio (sal(is) de Me₆-diquat-5), em que
10 a dita $OH^-:Y$ é calculada sem correção da fonte do elemento trivalente; e

(b) submissão da mistura a condições de cristalização para formar um produto compreendendo a peneira molecular cristalina desejada, em que as condições de cristalização compreendem uma temperatura na faixa de 100°C a 200°C e um tempo de cristalização de cerca de 1 hora a 400 horas; e
15

(c) recuperação da peneira molecular cristalina.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a proporção molar de $H_2O:Y$ está na faixa de 5 a 35; $Y:X_2$ está na faixa de 10 a 55; $OH^-:Y$ está na faixa de 0,1 a 0,5, e $R:Y$ está na faixa de 0,01 a 0,5.
20

14. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o elemento tetravalente (Y) é o silício e o elemento trivalente (X) é o alumínio.

15. Processo para conversão de hidrocarboneto, caracterizado pelo fato de que compreende a etapa de:
25

(a) contato de um estoque de alimentação de hidrocarboneto com a peneira molecular cristalina, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 11, ou fabricada através do método, como definido em qualquer uma das reivindicações 12 a 14, sob condições de conversão para formar um produto de conversão.
30

Fig.1: Padrão de difração por raios X do material preparado de acordo com o Exemplo A.

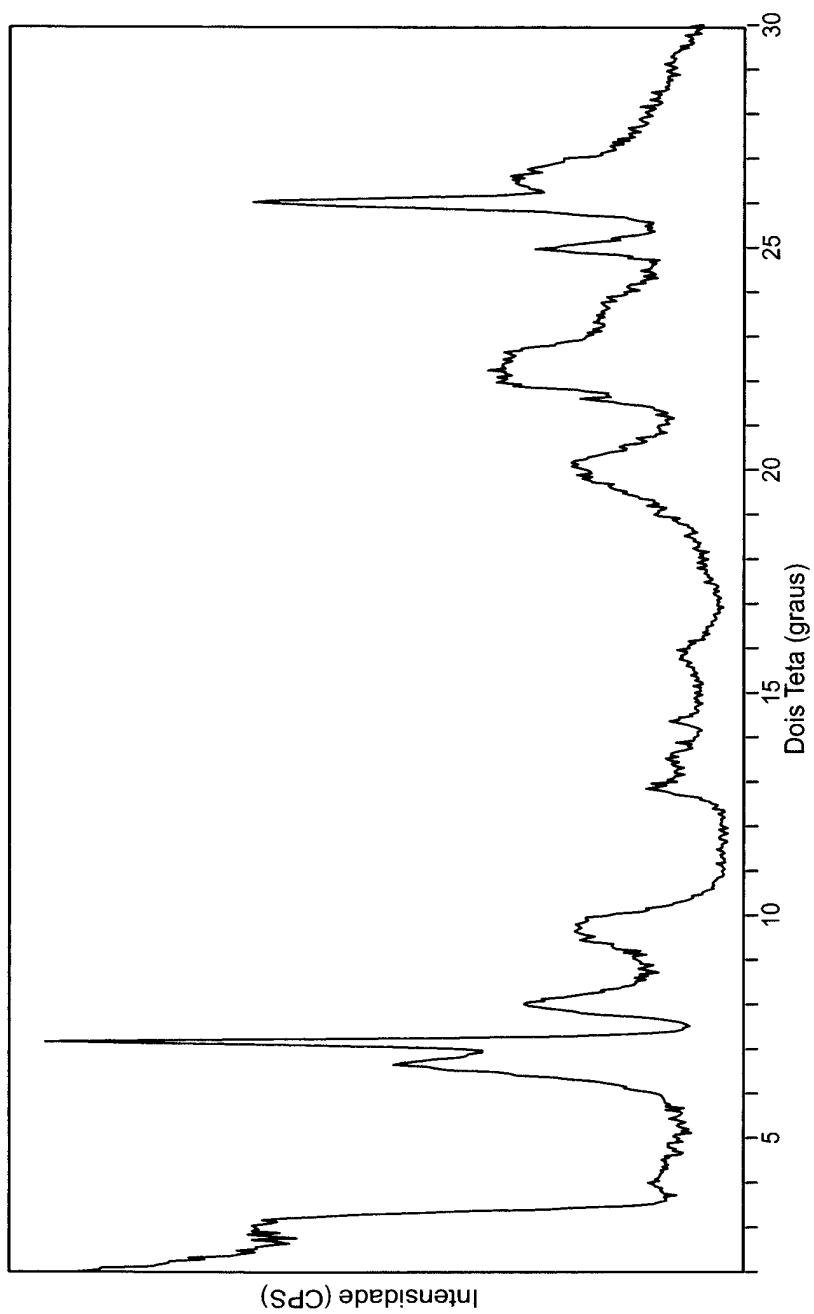


Fig. 2: SEM do material preparado de acordo com o Exemplo A.

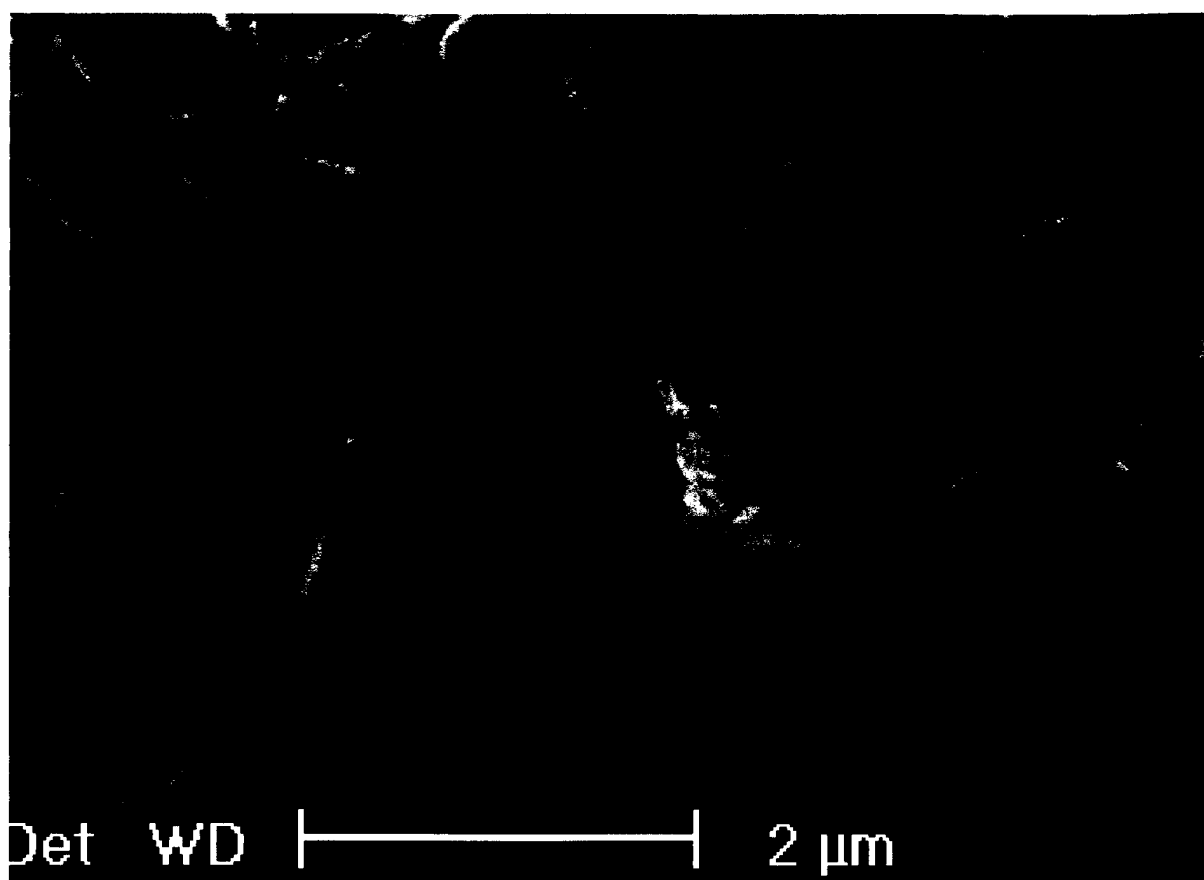


Fig. 3: Padrão de difração por raios X do material preparado de acordo com o Exemplo 1.

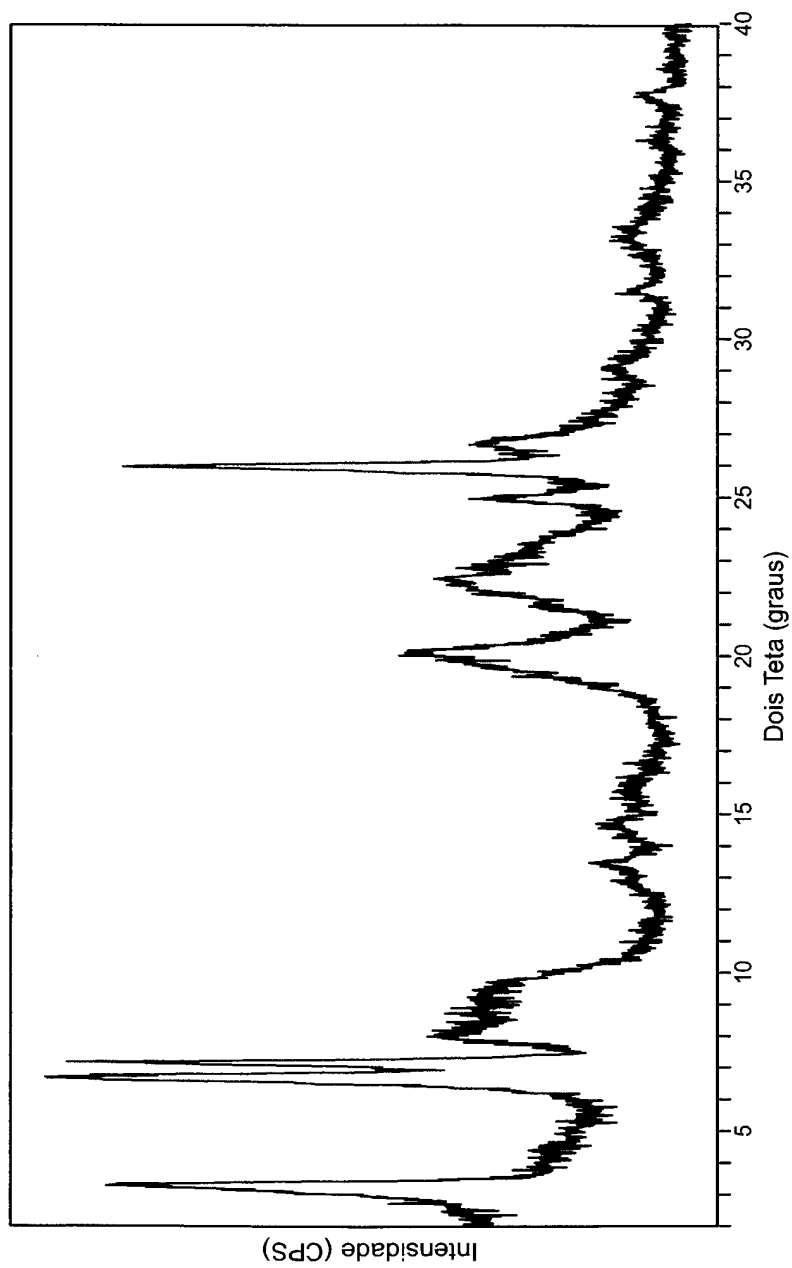


Fig.4: SEM do material preparado de acordo com o Exemplo 1.



Fig. 5: Padrão de difração por raios X do material preparado de acordo com o Exemplo 2.

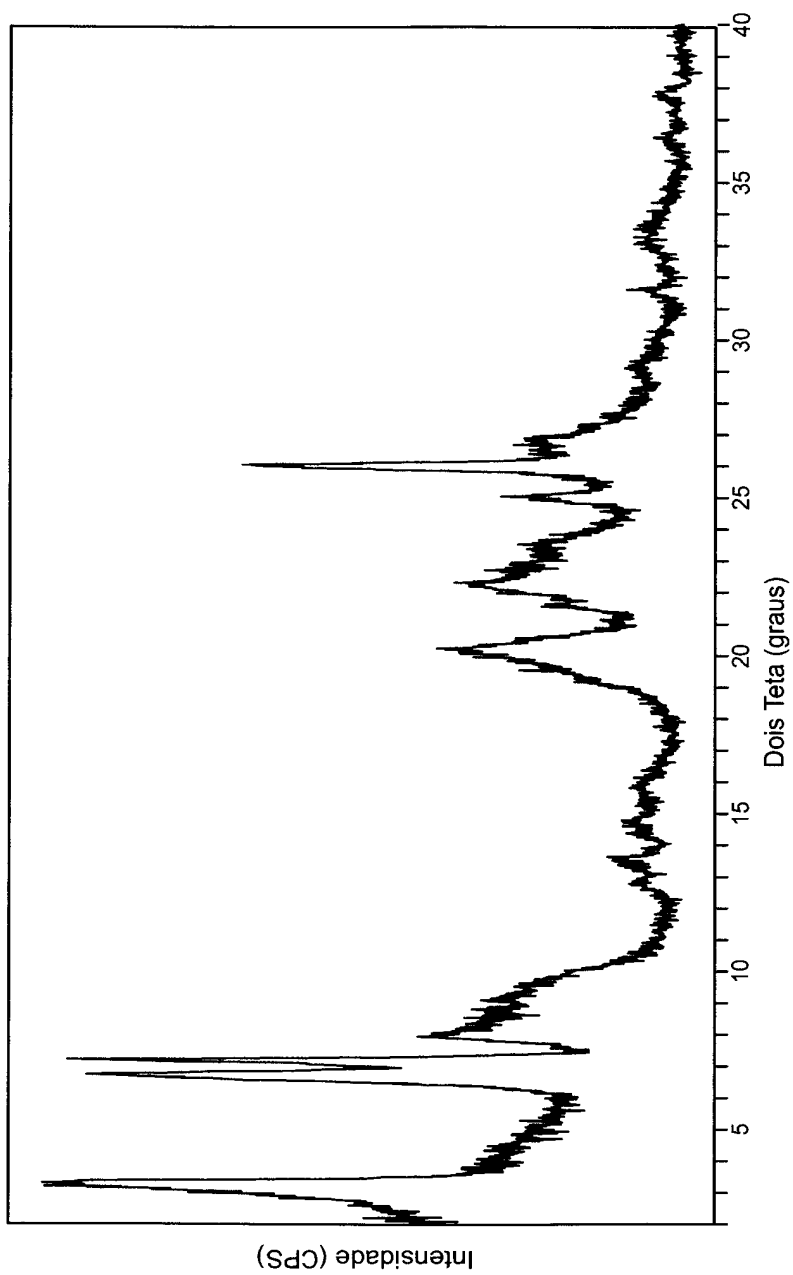
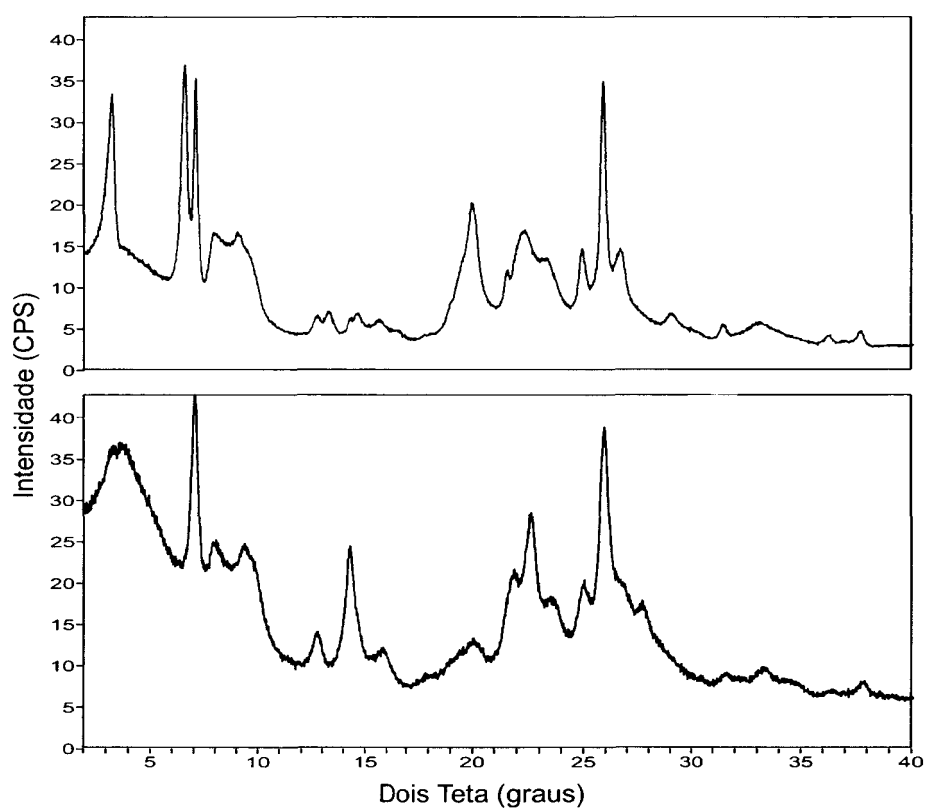


Fig. 6: SEM do material preparado de acordo com o Exemplo 2.



Fig. 7: Padrão de difração por raios X dos materiais preparados de acordo com o Exemplo 5: amostra como sintetizada (topo), trocada com amônio e calcinada (fundo).



RESUMO

Patente de Invenção: **"PENEIRA MOLECULAR CRISTALINA E SEU PROCESSO DE PRODUÇÃO, BEM COMO PROCESSO PARA CONVERSÃO DE HIDROCARBONETO".**

5 A presente invenção refere-se a uma peneira molecular cristalina que tem, em sua forma sintetizada, um padrão de difração por raios X que incluía máximos de espaçamento d a $13,18 \pm 0,25$ e $12,33 \pm 0,23$ Angstroms, em que a intensidade do pico do máximo de espaçamento d a $13,18 \pm 0,25$ Angstroms é pelo menos tão alta quanto 90% da intensidade do

10 pico do máximo de espaçamento d a $12,33 \pm 0,23$ Angstroms. Esta invenção também se refere a um processo de produção da mesma.