



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

(11) PI 0714316-8 B1

(22) Data do Depósito: 28/06/2007

(45) Data de Concessão: 15/05/2018



(54) Título: COMPOSIÇÃO DE PENEIRA MOLECULAR DA FAMÍLIA DE MCM-22, SEU MÉTODO DE PREPARAÇÃO, E USO PARA CONVERSÕES DE HIDROCARBONETO

(51) Int.Cl.: B01J 29/70; B01J 35/02

(30) Prioridade Unionista: 28/07/2006 US 60/834,010, 28/07/2006 US 60/834,115

(73) Titular(es): EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC

(72) Inventor(es): WENYIH FRANK LAI; ROBERT ELLIS KAY; MOHAN KALYANARAMAN

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÃO DE PENEIRA MOLECULAR DA FAMÍLIA DE MCM-22, SEU MÉTODO DE PREPARAÇÃO, E USO PARA CONVERSÕES DE HIDROCARBONETO**".

5 **CAMPO**

A presente invenção refere-se a uma composição de peneira molecular da família de MCM-22, um método de preparação da mesma e o uso, da mesma para conversões de hidrocarboneto. Em particular, a presente invenção refere-se a uma composição de peneira molecular da família de MCM-22 que compreende mais do que 50% em peso da peneira molecular tendo um diâmetro de cristal maior do que 1 μm como medido pelo SEM, um método de preparação do mesmo e o uso do mesmo para conversões de hidrocarboneto.

ANTECEDENTES DESTA DESCRIÇÃO

15 Os materiais de peneira molecular, natural e sintético, foram demonstrados no passado ter propriedades catalíticas para vários tipos de conversão de hidrocarboneto. Certas peneiras moleculares, zeólitos, AIPOs, materiais mesoporosos, são ordenados materiais cristalinos porosos que têm uma estrutura cristalina definida como determinado por difração de raios X (XRD). No material de peneira molecular cristalina há um número grande de cavidades que podem ser interconectadas por vários canais ou poros. Estas cavidades e poros são uniformes em tamanho em um material de peneira molecular específico. Porque as dimensões destes poros são tal como para aceitar as moléculas de adsorção de certas dimensões ao mesmo tempo em que rejeitando aquelas de dimensões maiores, estes materiais vêm a ser conhecidos como "peneiras moleculares" e são utilizado em uma variedade de processos industriais.

Tais peneiras moleculares, naturais e sintéticas, incluem uma ampla variedade de silicatos cristalinos contendo íon positivo. Estes silicatos podem ser descritos como estruturas tridimensionais rígidas de SiO_4 e óxido do elemento do Grupo 13 da Tabela Periódica (por exemplo, AlO_4). Os tetraedros são reticulados pelo compartilhamento de átomos de oxigênio por

meio do qual a relação do elemento do Grupo 13 total (por exemplo, alumínio) e átomos de silicone para átomos de oxigênio é 1:2. A eletrovalência do tetraedro que contém o elemento do Grupo 13 (por exemplo, alumínio) é equilibrada pela inclusão no cristal de um cátion, por exemplo, um próton, um metal de álcali ou um cátion de metal alcalino-terroso. Isto pode ser expresso em que a relação do elemento do Grupo 13 (por exemplo, alumínio) para o número de vários cátions, tal como H^+ , $Ca^{2+}/2$, $Sr^{2+}/2$, Na^+ , K^+ , ou Li^+ , é igual à unidade.

As peneiras moleculares que encontram aplicação em catálise incluem quaisquer das peneiras moleculares cristalinas sintéticas ou de ocorrência natural. Os exemplos destes zeólitos incluem zeólitos de poro grande, zeólitos de tamanho de poro intermediário, e zeólitos de poro pequeno. Estes zeólitos e seus isótipos são descritos em "Atlas of Zeolite Framework Types", eds. W. H. Meier, D. H. Olson and Ch. Baerlocher, Elsevier, Quinta Edição, 2001 que estão desse modo incorporados por referência. Um zeólito de poro grande geralmente tem um tamanho de poro de pelo menos cerca de 7 Å e inclui zeólitos tipo estrutura LTL, VFI, MAZ, FAU, FORA, * BEA, e MOR (IUPAC Comissão de Nomenclatura de Zeólito). Os exemplos de zeólitos de poro grande incluem mazzite, offretite, zeólito L, VPI-5, zeólito Y, zeólito X, ômega, e Beta. Um zeólito de tamanho de poro intermediário geralmente tem um tamanho de poro de cerca de 5 Å a cerca de menos de 7 Å e inclui, por exemplo, zeólito tipo estrutura MFI, MEL, EUO, MTT, MFS, AEL, AFO, HEU, FER, MWW, e TON (IUPAC Comissão de Nomenclatura de Zeólito). Os exemplos de zeólitos de tamanho de poro intermediário incluem ZSM-5, ZSM-11, ZSM-22, MCM-22, silicalita 1, e silicalita 2. Um zeólito de tamanho de poro pequeno tem um tamanho de poro de cerca de 3 Å a cerca de menos de 5,0 Å e inclui, por exemplo, zeólitos tipo estrutura CHA, ERI, KFI, LEV, GRAMADO, e LTA (IUPAC Commission de Nomenclatura de Zeólito). Os exemplos de zeólitos de poro pequeno incluem ZK-4, ZSM-2, SAPO-34, SAPO-35, ZK-14, SAPO-42, ZK-21, ZK-22, ZK-5, ZK-20, zeólito A, chabazita, zeólito T, gmelinite, ALPO-17, e clinoptilolita.

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

peneira molecular cristalina de material chamado PSH-3 e sua síntese de uma mistura de reação hidrotérmica que contém hexametilenoimina, um composto orgânico que age como agente de controle para síntese do MCM-56 (Patente U.S. Nº 5.362.697). Hexametilenoimina também é ensinado para
5 uso em síntese de peneiras moleculares cristalinas de MCM-22 (Patente U.S. Nº 4.954.325) e MCM-49 (Patente U.S. Nº 5.236.575). Uma composição de peneira molecular de substância referida como zeólito SSZ-25 (Patente U.S. Nº 4.826.667) é sintetizada de uma mistura de reação hidrotérmica que contém um íon de amônio quaternário de adamantano. Patente U.S.
10 Nº 6.077.498 se refere a uma composição de peneira molecular cristalina de substância referida como ITQ-1 e sua síntese de uma mistura de reação hidrotérmica que contém um ou uma pluralidade de aditivos orgânicos.

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

- (i) peneiras moleculares feitas de um bloco de construção cristalino de primeiro grau comum "célula unitária tendo a topologia de estrutura de MWW". Uma célula unitária é uma disposição espacial de átomos que é cultivada em espaço tridimensional para descrever o cristal como descrito no
20 "Atlas of Zeolite Framework Types", Quinta edição, 2001, o conteúdo total do qual está incorporado como referência;
- (ii) peneiras moleculares feitas de um bloco de construção de segundo grau comum, um cultivo bi-dimensional de tais células unitárias do tipo de estrutura MWW, formando uma "monocamada de uma espessura de
25 célula unitária", preferivelmente uma espessura de célula unitária c;
- (iii) peneiras moleculares feitas de blocos de construção de segundo grau comum, "camadas de uma ou mais de uma espessura de célula unitária", em que a camada de mais de uma espessura de célula unitária é feita de empilhamento, empacotando, ou ligação de pelo menos duas monoca-
30 madas de uma espessura de célula unitária de células unitárias que têm a topologia de estrutura de MWW. O empilhamento de tais blocos de construção de segundo grau pode ser de um modo regular, um modo irregular, um

modo aleatório, ou qualquer combinação destes; ou

(iv) peneiras moleculares feitas por qualquer combinação bidimensional ou tridimensional regular ou aleatória de células unitárias que têm a topologia de estrutura de MWW.

5 Os materiais da família de MCM-22 são caracterizados por ter um padrão de difração de raios X incluindo máximos de espaçamento d em $12,4 \pm 0,25$, $3,57 \pm 0,07$ e $3,42 \pm 0,07$ Angströms (ou calcinado ou como sintetizado). Os materiais da família de MCM-22 também podem ser caracterizados por ter um padrão de difração de raios X incluindo máximos de espaçamento d em $12,4 \pm 0,25$, $6,9 \pm 0,15$, $3,57 \pm 0,07$ e $3,42 \pm 0,07$ Angströms (ou calcinado ou como sintetizado). Os dados de difração de raios X usados para caracterizar a peneira molecular são obtidos por técnicas-padrão que usam o duplete de K-alfa de cobre como a radiação incidente e um difratômetro equipado com contador de cintilação e 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 totais das patentes estão aqui incorporados por referência.

25 Será apreciado que as peneiras moleculares da família de MCM-22 descritas acima são distintas de catalisadores convencionais de alquilação de zeólito poro grande, tais como mordenita, em que os materiais de MCM-22 têm bolsas de superfície de 12-anel que não se comunicam com o sistema de poro interno de 10-anel da peneira molecular.

30 Os materiais zeolíticos designados pelo IZA-SC como sendo da topologia de MWW são materiais de multicamada que têm dois sistemas de poro que surgem da presença de ambos os anéis de 10 e 12 membros. O

Atlas de Tipos de Estrutura de Zeólito classifica cinco materiais diferentemente nomeados como tendo esta mesma topologia: MCM-22, ERB-1, ITQ-1, PSH-3, e SSZ-25.

5 Descobriu-se que as peneiras moleculares da família de MCM-22 são úteis em uma variedade de processos de conversão de hidrocarboneto. 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 alquilação de compostos aromáticos. Por exemplo, Patente U.S. Nº 6.936.744 descreve um processo para produzir um composto
10 to aromático monoalquilado, particularmente cumeno, compreendendo a etapa de contatar um composto aromático polialquilado com um composto aromático alquilável 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
15 uma mistura de pelo menos duas peneiras moleculares cristalinas diferentes, em que cada uma das peneiras moleculares é selecionada de zeólito beta, zeólito Y, mordenita e um material tendo um padrão de difração de raios X incluindo máximos de espaçamento d em $12,4 \pm 0,25$, $6,9 \pm 0,15$, $3,57 \pm 0,07$ e $3,42 \pm 0,07$ Angströms.

20 Sabe-se que a morfologia de cristal, tamanho e agregação/aglomeração podem afetar o comportamento de catalisador, especialmente relativo à atividade e estabilidade do catalisador. Então, há uma necessidade para novas composições de peneira molecular cristalina e método de preparação de tais novas composições de peneira molecular cristalina,
25 especialmente peneiras moleculares de morfologia diferente.

SUMÁRIO DESTA DESCRIÇÃO

Em algumas modalidades, esta descrição se refere a uma peneira molecular da família de MCM-22 cristalina tendo, em sua forma quando sintetizada, uma morfologia de agregados de plaqueta, preferivelmente a
30 morfologia de agregados de plaqueta é morfologia de hábito de roseta.

Em alguns aspectos desta descrição, o cristal tipo placa da peneira molecular é placa de camada múltipla. Em aspectos adicionais desta

descrição, o cristal tipo placa da peneira molecular compreende múltiplos sub-cristais.

Em algumas modalidades desta descrição, mais do que 50% em peso da peneira molecular tem um diâmetro cristalino maior do que 1 μm , preferivelmente maior do que 2 μm , opcionalmente maior do que 5 μm , como medido pelo SEM.

Em alguns aspectos desta descrição, mais do que 50% em peso da peneira molecular cristalina tem uma espessura cristalina de cerca de 0,04 μm como medido pelo SEM.

Em modalidades adicionais, esta descrição se refere a um método de fabricar a peneira molecular da família de MCM-22 cristalina, o método que compreende as etapas de:

(a) combinar pelo menos uma fonte de silicone, pelo menos uma fonte de pelo menos um álcali ou elemento de metal alcalino-terroso, pelo menos um agente de controle (H), água, e opcionalmente pelo menos uma fonte de alumínio, para formar uma mistura tendo a seguinte composição em mole:

Si:Al ₂	=	10 para infinidade
H ₂ O:Si	=	1 a 10000
OH ⁻ :Si	=	0,001 a 2
M ⁺ :Si	=	0,001 a 2
H:Si	=	0,001 a 2

em que M é um metal de álcali e H é selecionado do grupo que consiste em ciclopentilamina, cicloexilamina, cicloeptilamina, hexametilenoimina, heptametilenoimina, homopiperazina, e combinações dos mesmos;

(b) submeter a 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 a 250°C, um tempo de cristalização de cerca de 1 hora a 200 horas; e opcionalmente uma velocidade de agitação na faixa de 0 a menos do que cerca de 60; e

(c) recuperar a peneira molecular.

Adicionalmente, esta descrição se refere a um processo para conversão de hidrocarboneto, compreendendo a etapa de:

- (a) contatar uma matéria-prima de hidrocarboneto com a peneira molecular da família de MCM-22 cristalina desta descrição, sob condições de conversão para formar um produto de conversão.

Estas e outras facetas da presente invenção devem se tornar evidentes a partir da seguinte descrição detalhada, Figuras, e reivindicações anexas.

DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

10 FIGURA 1 mostra os padrões de difração de raios x dos produtos de peneira molecular da família de MCM-22 quando sintetizado do Exemplo A.

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

15 FIGURA 3A mostra os padrões de difração de raios x dos produtos de peneira molecular da família de MCM-22 quando sintetizado do Exemplo 1 em 120 h.

FIGURA 3B mostra os padrões de difração de raios x dos produtos de peneira molecular da família de MCM-22 quando sintetizado do Exemplo 1 em 168 h.

FIGURA 4 mostra a imagem de SEM dos produtos de peneira molecular da família de MCM-22 quando sintetizado do Exemplo 1.

FIGURA 5 mostra os padrões de difração de raios x dos produtos de peneira molecular da família de MCM-22 quando sintetizado do Exemplo 2.

FIGURA 6A mostra a imagem de SEM dos produtos de peneira molecular da família de MCM-22 quando sintetizado do Exemplo 2.

FIGURA 6B mostra a imagem de SEM dos produtos de peneira molecular da família de MCM-22 quando sintetizado do Exemplo 2.

30 FIGURA 7 mostra os padrões de difração de raios x dos produtos de peneira molecular da família de MCM-22 quando sintetizado do Exemplo 3 em 48 h.

FIGURA 8 mostra a imagem de SEM dos produtos de peneira molecular da família de MCM-22 quando sintetizado do Exemplo 3.

FIGURA 9 mostra os padrões de difração de raios x dos produtos de peneira molecular da família de MCM-22 quando sintetizado do Exemplo 4.

FIGURA 10 mostra a imagem de SEM dos produtos de peneira molecular da família de MCM-22 quando sintetizado do Exemplo 4.

DESCRIÇÃO DETALHADA DESTA DESCRIÇÃO

Introdução

Todas as patentes, pedidos de patente, procedimentos de teste, documentos de prioridade, artigos, publicações, manuais, e outros documentos citados aqui são completamente incorporados por referência na medida em que tal descrição não for incompatível com a presente invenção e para todas as jurisdições nas quais tal incorporação for permitida.

Quando limites inferiores numéricos e limites superiores numéricos são listados aqui, variações de qualquer limite inferior para qualquer limite superior são contempladas.

Como usado nesta especificação, o termo "tipo de estrutura" é usado no sentido descrito em "Atlas de Tipos de Estrutura de Zeólito", 2001.

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

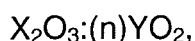
O termo morfologia de "hábito de roseta" como usado aqui significa um mineral de plaqueta composto de "cristais do tipo placa finos empilhados em roseta". Os materiais cristalinos que têm morfologia de hábito de roseta são ilustrados na Figura 4 e Figura 5 do American Mineralogist, Vol. 66, páginas 1054-1062, que ilustra os foto-micrógrafos de minerais com morfologia de roseta. A totalidade do American Mineralogist, Vol. 66, páginas 1054-1062 está aqui incorporadas por referência. A Figura 6 desta descrição mostra as peneiras moleculares da família de MCM-22 cristalinas desta descrição com morfologia de roseta.

O termo morfologia de "plaqueta" como usado aqui significa um

mineral composto de "cristais do tipo placa finos". Estes cristais do tipo placa finos podem se agregar para formar um material tendo morfologia de agregados de plaqueta. Os cristais do tipo placa também podem se compor de camadas múltiplas. Figura 2 desta descrição mostra para as peneiras moleculares da família de MCM-22 cristalinas com morfologia de plaqueta. Figuras 4, 8, e 10 desta descrição mostram as Peneiras moleculares da família de MCM-22 cristalinas desta descrição com morfologia de plaqueta e/ou morfologia de plaqueta agregada.

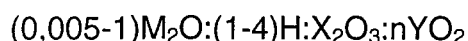
Será entendido por uma pessoa versada na técnica que o material da família de MCM-22 pode conter impurezas, tais como materiais amorfos; células unitárias que têm topologias de estrutura de não MWW (por exemplo, MFI, MTW); e/ou outras impurezas (por exemplo, metais pesados e/ou hidrocarbonetos orgânicos). Os exemplos típicos das peneiras moleculares da família não de MCM-22 co-existentes com as peneiras moleculares da família de MCM-22 desta descrição são Kenyaite, EU-1, ZSM-50, ZSM-12, ZSM-48, ZSM-5, Ferrierita, Mordenita, Sodalita, e/ou Analcina. Outros exemplos das peneiras moleculares da família não de MCM-22 co-existentes com as peneiras moleculares da família de MCM-22 desta descrição são peneiras moleculares que têm tipo de estrutura de EUO, MTW, FER, MOR, GRAMADO, ANA, e/ou MFI. Os materiais da família de MCM-22 desta descrição são preferivelmente substancialmente livres de materiais da família não de MCM-22. O termo "substancialmente livre de materiais da família não de MCM-22" usado aqui significa que o material da família de MCM-22 desta descrição preferivelmente contém uma proporção menor (menos do que 50% em peso), preferivelmente menos do que 20% em peso, de materiais da família de não MCM-22 ("impurezas") nos materiais da família de MCM-22, cujos valores de percentual em peso (% em peso) são com base no peso combinado de impurezas e materiais da família de MCM-22 de fase pura.

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



em que X é um elemento trivalente, tal como alumínio, boro, férreo e/ou gá-

lio, preferivelmente alumínio, Y é um elemento tetravalente tal como germânio e/ou silício, preferivelmente silício, e n é pelo menos cerca de 10, normalmente de cerca de 10 a cerca de 150, mais normalmente de cerca de 10 a cerca de 60, e até mesmo mais normalmente de cerca de 20 a cerca de 40. Na forma quando sintetizada, o material tipicamente tem uma fórmula, em uma base anidrosa e em termos de moles de óxidos por n moles de YO₂, como segue:



em que M é um metal alcalino-terroso ou álcali, e H é uma porção orgânica.

Os componentes M e H são associados com o material como um resultado da sua presença durante síntese, e são tipicamente removidos por métodos de pós-síntese bem-conhecidos por aqueles versados na técnica e/ou em seguida mais particularmente descrito.

Deve ser entendido que ao longo desta descrição detalhada, foram usadas técnicas de caracterização comuns para descrever materiais de peneira moleculares. Estas técnicas comuns incluíram averiguando:

- (a) estrutura e o grau de cristalinidade do material de peneira molecular por difração de raios x (XRD);
- (b) morfologia e tamanho de cristal do material de peneira molecular medidos por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM);
- (c) composição química por espectrometria de absorção atômico e/ou Espectrometria de Massa de Plasma Indutivamente Acoplada (ICP-MS ou ICPMS);
- (d) capacidades de adsorção e áreas de superfície medidas por método de Brunauer-Emmett-Teller (BET); e/ou
- (e) atividades catalíticas e estabilidades catalíticas medidas por sondagem de reações.

Padrão de Difração Pó de Raios X de MCM-22 Conhecido

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

Os espaçamentos interplanares, d's, foram calculados em unidades de Angström (Å), e as intensidades relativas das linhas, I/I₀, em que a

intensidade da linha mais forte acima da base, I_0 , é contada como 100, foram derivadas com o uso de uma rotina de ajuste de perfil (ou segundo algoritmo derivado). As intensidades são não corrigidas para efeitos de polarização e Lorentz. As intensidades relativas são determinadas em termos dos símbolos VS= muito forte (maior do que 60 a 100), S= forte (maior do que 40 a 60), M= médio (maior do que 20 a 40) e W= fraca (0 a 20). Deveria ser entendido que os dados de difração listados como linhas únicas podem consistir em múltiplas linhas de sobreposição sob certas condições, tal como diferenças em mudanças cristalográficas, pode aparecer como linhas resolvidas ou parcialmente resolvidas. Tipicamente, as mudanças cristalográficas podem incluir mudanças menores em parâmetros de célula unitária e/ou uma mudança em simetria de cristal, sem uma mudança na estrutura. Estes efeitos menores, incluindo mudanças em intensidades relativas, também podem ocorrer como um resultado de diferenças em conteúdo de cátion, composição de estrutura, natureza e grau de carregamento de poro, e história térmica e/ou hidrotérmica. Outras mudanças em padrões de difração podem ser indicativas de diferenças importantes entre materiais, que é o caso para comparar MCM-22 com materiais semelhantes, por exemplo, MCM-49, MCM-56, e PSH-3.

Deveria ser entendido que este padrão de difração de raios X é característico de todas as espécies da presente composição cristalina. A forma de sódio como também outras formas catiônicas revelam substancialmente o mesmo padrão com algumas trocas menores em espaçamento interplanar e variação em intensidade relativa. Outras variações menores podem ocorrer, dependendo da relação de Y para X, por exemplo, silicone para alumínio, da amostra particular, como também seu grau de tratamento térmico (por exemplo, calcinação).

Em sua forma quando sintetizada, o material cristalino de MCM-22 conhecido tem um padrão de difração de raios X que é distinto dos padrões de outros materiais cristalinos conhecidos pelas linhas listadas na Tabela I abaixo:

Tabela I

Espaçamento d Interplanar (Å)	Intensidade relativa, I/I _o x 100
13,53 ± 0,20	M-VS
12,38 ± 0,20	M-VS
11,13 ± 0,20	W-S
9,15 ± 0,15	W-S
6,89 ± 0,15	W-M
4,47 ± 0,10	W-M
3,95 ± 0,08	W-VS
3,56 ± 0,06	W-M
3,43 ± 0,06	M-VS
3,36 ± 0,05	W-S

Um exemplo particular de um tal material quando sintetizado é o material do Exemplo 1 da Patente U.S. Nenhum. 4.954.325 acima mencionada. Este material do Exemplo 1 da Patente U.S. Nº 4.954.325 tem o padrão de difração de raios X determinado na seguinte Tabela II:

5

Tabela II

2 teta	Espaçamento d Interplanar (Å)	Intensidade relativa, I/I _o x 100
3,1	28,5	14
3,9	22,7	<1
6,53	13,53	36
7,14	12,38	100
7,94	11,13	34
9,67	9,15	20
12,85	6,89	6
13,26	6,68	4
14,36	6,17	2
14,70	6,03	5
15,85	5,59	4
19,00	4,67	2
19,85	4,47	22
21,56	4,12	10

continuação

2 teta	Espaçamento d Interplanar (Å)	Intensidade relativa, I/I ₀ x 100
21,94	4,05	19
22,53	3,95	21
23,59	3,77	13
24,98	3,56	20
25,98	3,43	55
26,56	3,36	23
29,15	3,06	4
31,58	2,833	3
32,34	2,768	2
33,48	2,676	5
34,87	2,573	1
36,34	2,472	2
37,18	2,418	1
37,82	2,379	5

Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A imagem de SEM de uma peneira molecular de MCM-22 produzida de acordo com o método de fabricação de USP 4.954.325 é mostrada na Figura 2. A peneira molecular de MCM-22 de acordo com método de fabricação de USP 4.954.325 tem uma morfologia de plaquetas hexagonais menos definidas em camadas finas e um diâmetro de plaqueta médio menor do que cerca de 1 μm , determinado pelo SEM (Figura 2). A maioria dos cristais de plaqueta tem um diâmetro de plaqueta médio de menos do que cerca de 0,5 μm .

As imagens de SEM da Peneira molecular da família de MCM-22 cristalina desta descrição são mostradas nas Figs. 4, 6, 8, e 10. Uma maioria, preferivelmente maior do que 51% em peso, mais preferivelmente maior do que 75% em peso, dos cristais das peneiras moleculares de MCM-22 cristalinas, tem um diâmetro de plaqueta médio maior do que 1 μm , preferivelmente maior do que 2 μm , mais preferivelmente maior do que 3 μm , em

alguns exemplos maior do que 5 μm . Além disso, uma maioria, preferivelmente maior do que 51% em peso, mais preferivelmente maior do que 75% em peso, dos cristais das peneiras moleculares de MCM-22 cristalinas, tem uma densidade de plaqueta média de cerca de 0,04 a cerca de 0,05 μm .

5 As imagens de SEM de uma peneira molecular cristalina (depois de calcinação) desta descrição (Figs. 4, 6, 8, e 10) têm uma morfologia de plaqueta agregada, em que os cristais do tipo placa se compõem de camadas de multiplicidade ou múltiplos sub-cristais do tipo placa. A peneira molecular da família de MCM-22 cristalina (depois de calcinação) desta descrição
10 (FIGURA 6) também mostra uma morfologia de hábito de roseta.

Áreas de Superfície e Captação por Adsorção

A área de superfície global de uma peneira molecular pode ser medida pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET) que usa adsorção-desadsorção de nitrogênio (temperatura de nitrogênio líquido, 77 K). A área
15 de superfície interna pode ser calculada usando plote t da medição de Brunauer-Emmett-Teller (BET). A área de superfície externa é calculada subtraindo a área de superfície interna da área de superfície global medida pela medição de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

A peneira molecular cristalina (depois de calcinação) desta descrição
20 pode ser caracterizada por uma área de superfície total preferida (soma das áreas de superfície externa e interna, como medido pelo método de BET) maior do que 450 m^2/g , mais preferivelmente maior do que 475 m^2/g , mais preferivelmente maior do que 500 m^2/g , e mais preferivelmente maior do que 600 m^2/g .

25 Formulação das Misturas de Reação Hidrotérmicas

As peneiras moleculares sintéticas são freqüentemente preparadas de misturas de reação hidrotérmicas aquosas (misturas de síntese ou géis sintéticos) compreendendo fontes de óxidos apropriados. Os agentes de controle orgânicos também podem ser incluídos na mistura de reação
30 hidrotérmica com a finalidade de influenciar a produção de uma peneira molecular tendo a estrutura desejada. O uso de tais agentes de controle é descrito em um artigo por Lok e outros, intitulado "The Role of Organic Molecu-

les in Molecular Sieve Synthesis" aparecendo em Zeolites, Vol. 3, outubro, 1983, pp. 282-291.

5 Depois que os componentes da mistura de reação hidrotérmica estiverem corretamente misturados um com outro, a mistura de reação hidrotérmica é submetida condições de cristalização apropriadas. Tais condições normalmente envolvem aquecimento da mistura de reação hidrotérmica a uma temperatura elevada possivelmente com agitação. O envelhecimento em temperatura ambiente da mistura de reação hidrotérmica também é desejável em alguns exemplos.

10 Após a cristalização da mistura de reação hidrotérmica está completa, o produto cristalino pode ser recuperado do restante da mistura de reação hidrotérmica, especialmente os conteúdos líquidos desta. Tal recuperação pode envolver filtrar os cristais e lavar estes cristais com água. Porém para remover todo o resíduo indesejado da mistura de reação hidrotérmica dos cristais, é freqüentemente necessário submeter os cristais a uma calcinação de temperatura alta, por exemplo, em 500°C, possivelmente na presença de oxigênio. Um tal tratamento de calcinação não só remove água dos cristais, porém este tratamento também serve para decompor e/ou oxidar o resíduo do agente de controle orgânico que pode estar fechado nos poros dos cristais, possivelmente ocupando sítios de permuta de íons nele.

20 O material de peneira molecular cristalino desta descrição pode ser preparado de uma mistura de reação hidrotérmica que contém fontes de álcali ou metal 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, silicone, um agente de controle orgânico (H) , a seguir mais particularmente descrito, e água, a mistura de reação hidrotérmica tendo uma composição, em termos de relações de mol de óxidos, dentro das seguintes faixas:

Tabela XI

Reagentes	Útil	Preferido
YO_2 / X_2O_3	10 para infinidade	15-55
H_2O / YO_2	1 a 10000	5-40
OH / YO_2^*	0,001-2	0,1-1
M/YO_2	0,001-2	0,1-1
H/YO_2	0,001-2	0,01-0,5
Semente **	0-25% em peso	1-5% em peso
H	HMI	HMI

* O OH/YO_2 é calculado sem correção de fonte de elemento trivalente.

** O percentual em peso (% em peso) de semente é com base no peso do óxido de elemento tetraédrico sólido.

5 As fontes dos vários elementos requeridos no produto final podem ser quaisquer daqueles em uso comercial ou descrito na literatura, como pode o método de preparação da mistura de síntese.

Y é um elemento tetravalente selecionado de Grupos 4-14 da Tabela Periódica dos Elementos, tal como germânio e/ou de silicone, preferivelmente silicone. Em algumas modalidades desta descrição, a fonte de YO_2 compreende YO_2 sólido, preferivelmente cerca de 30% em peso de YO_2 sólido para obter o produto de cristal desta descrição. Quando YO_2 é sílica, o uso de uma fonte de sílica que contém preferivelmente cerca de 30% em peso de sílica sólida, por exemplo, sílica vendida por Degussa sob o nome comercial Aerosil ou Ultrasil (uma sílica precipitada, seca por pulverização que contém cerca de 90 % em peso de sílica), uma suspensão coloidal aquosa de sílica, por exemplo, um vendido por Grace Davison sob o nome comercial Ludox, ou HiSil (um SiO_2 hidratado precipitado que contém cerca de 87% em peso de sílica, cerca de 6% em peso de H_2O grátis e cerca de 15 4,5% em peso de H_2O ligado de hidratação e tendo um tamanho de partícula de cerca de 0,02 micron) favorece a formação de cristal da mistura acima. Então, preferivelmente a fonte de YO_2 , por exemplo, sílica, contém cerca de 20 30% em peso YO_2 sólido, por exemplo, sílica, e mais preferivelmente cerca de 40% em peso de YO_2 sólido, por exemplo, sílica. A fonte de silício tam-

bém pode ser um silicato, por exemplo, um silicato de metal de álcali, ou um ortossilicato de tetraalquila.

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

X é um elemento trivalente selecionado de Grupos 3-13 da Tabela Periódica dos Elementos, tal como alumínio, e/ou boro, e/ou gálio, e/ou ferro, preferivelmente alumínio. A fonte de X_2O_3 , por exemplo, alumínio, é preferivelmente sulfato de alumínio ou alumina hidratada. Outras fontes de alumínio incluem, por exemplo, outros sais de alumínio solúvel em água, aluminato de sódio, ou um alcóxido, por exemplo, isopropóxido de alumínio, ou metal de alumínio, por exemplo, na forma de fatias.

O elemento de metal alcalino-terroso ou álcali é vantajosamente lítio, sódio, potássio, cálcio, ou magnésio. A fonte de elemento de metal alcalino-terroso ou álcali está sendo 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 metal de álcali também pode ser substituído por amônio (NH_4^+) ou seus equivalentes, por exemplo, íon de alquil-amônio.

Em algumas modalidades desta descrição, a relação molar de $M:YO_2$, por exemplo, $M:SiO_2$ varia de um valor baixo de 0,001, preferivelmente 0,01, e opcionalmente 0,1, para um valor alto de 2,0, preferivelmente 1, e opcionalmente 0,5. A relação molar de $M:YO_2$, por exemplo, $M:SiO_2$ idealmente está incluída em uma faixa que compreende qualquer combinação dos valores baixos supracitados e dos valores elevados supracitados.

Em algumas modalidades desta descrição, a relação molar de $H_2O:YO_2$, por exemplo, $H_2O:SiO_2$ varia de um valor baixo de 1, preferivelmente 5, e opcionalmente 10, para um valor elevado de 10000, preferivelmente 5000, e opcionalmente 500. A relação molar de $H_2O:YO_2$, por exemplo, $H_2O:SiO_2$ está idealmente incluída em uma faixa que compreende qualquer combinação dos valores baixos supracitados e dos valores elevados supracitados.

A relação molar de $\text{OH}^-:\text{YO}_2$, por exemplo, $\text{OH}^-:\text{SiO}_2$ como usado nesta descrição não inclui correção de ácido na mistura de reação hidrotérmica. É calculado com base no mole total de hidróxido adicionado à mistura de reação hidrotérmica. A fonte de hidróxido (OH^-) é vantajosamente óxido de metal de álcali, por exemplo, Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O , Fr_2O , ou qualquer combinação destes; hidróxido de metal de álcali, por exemplo, LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , FrOH , ou qualquer combinação deste; hidróxido de amônio, óxido de metal alcalino-terroso, por exemplo, BeO , MgO , CaO , SrO , BaO , RaO , ou qualquer combinação destes; 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 destes; óxido(s) ou hidróxido(s) de qualquer elemento selecionado dos Grupos 3-17; e qualquer combinação destes.

Em algumas modalidades desta descrição, a relação de molar de $\text{OH}^-:\text{YO}_2$, por exemplo, $\text{OH}^-:\text{SiO}_2$ varia de um valor baixo de 0,001, preferivelmente 0,01, e opcionalmente 0,1, para um valor elevado de 2,0, preferivelmente 1, e opcionalmente 0,5. A relação molar $\text{OH}^-:\text{YO}_2$, por exemplo, $\text{OH}^-:\text{SiO}_2$ idealmente se inclui em uma faixa que compreende qualquer combinação dos valores baixos supracitados e dos valores elevados supracitados.

O agente de controle H é selecionado do grupo que consiste em cicloalquilamina, azacicloalcano, diazacicloalcano, e misturas destes, alquila que compreende de 5 a 8 átomos de carbono. Os exemplos não limitantes de H incluem ciclopentilamina, cicloexilamina, cicloeptilamina, hexametilenimina, heptametilenimina, homopiperazina, e combinações 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 controle (representada pela relação molar de $\text{H}:\text{YO}_2$, por exemplo, $\text{H}:\text{SiO}_2$). O agente de controle geralmente é o reagente mais oneroso na mistura de reação hidrotérmica de muitas peneiras moleculares cristalinas. Quanto mais baixa a quantidade do agente de controle na mistura de reação hidrotérmica (relação molar baixa de $\text{H}:\text{YO}_2$, por exemplo, $\text{H}:\text{SiO}_2$), mais econômica a peneira mo-

lecular final produzida.

Em algumas modalidades desta descrição, a relação molar de H:YO₂, por exemplo, H:SiO₂ varia de um valor baixo de 0,001, preferivelmente 0,05, e opcionalmente 0,1, para um valor elevado de 2, preferivelmente 0,5, mais preferivelmente 0,4. A relação molar de H:YO₂, por exemplo, H:SiO₂ idealmente se inclui em uma faixa que compreende qualquer combinação dos valores baixos supracitados e dos valores elevados supracitados.

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

Entende-se por uma pessoa versada na técnica que a mistura de síntese tendo uma composição dentro das variações de molar como descrito acima significa que a mistura de síntese é o produto de mistura, adição, reação, ou por qualquer meio de fornecer uma tal mistura, na que tal produto tem uma composição dentro das faixas molares como descrito acima. O produto da mistura, adição, reação, ou de qualquer meio de fornecer uma tal mistura pode ou não conter ingredientes individuais quando a mistura de síntese foi preparada. O produto de mistura, adição, reação, ou de qualquer meio de fornecer uma tal mistura, pode conter produto de reação de ingredientes individuais até mesmo quando a mistura de síntese foi preparada por mistura, adição, reação, ou por qualquer meio para fornecer um tal mistura.

Opcionalmente a mistura de reação hidrotérmica pode conter cristais de semente. Sabe-se bem que a sementeação de uma mistura de síntese de peneira molecular freqüentemente tem efeitos benéficos, por exemplo, no controle do tamanho de partícula do produto, evitando a necessidade de um modelo orgânico, acelerando a síntese, e melhorando a proporção de produto que é do tipo de estrutura pretendido. Em algumas modalidades desta descrição, a síntese da peneira molecular cristalina é facilitada pela presença de 0 a cerca de 25% em peso, preferivelmente cerca de 1 a cerca

de 5% em peso, cristais de semente com base no peso total de óxido de elemento tetraédrico (por exemplo, sílica) da mistura de reação hidrotérmica.

Normalmente os cristais de semente são da síntese/similar àquela em que eles são usados. Em geral qualquer forma do material cristalino pode ser útil para facilitar a síntese na fase nova.

Condições de Cristalização

A cristalização da peneira molecular cristalina desta descrição pode ser realizada em condição estática ou agitada em um recipiente de reator, tal como, por exemplo, autoclaves. A faixa útil total de temperaturas para cristalização é de cerca de 100°C a cerca de 250°C durante um tempo suficiente para cristalização ocorrer à temperatura usada, por exemplo, de cerca de 1 hora a cerca de 400 horas. Preferivelmente, a faixa de temperaturas para cristalização é de cerca de 140°C a cerca de 180°C durante um tempo suficiente para cristalização ocorrer na temperatura usada, por exemplo, de cerca de 1 hora a cerca de 200 horas.

A reação hidrotérmica desta descrição é realizada sem agitação (estática) ou com qualquer tipo de agitação, por exemplo, mexendo ou girando o recipiente sobre um eixo horizontal (turbilhamento). A taxa da agitação é variada de 0 a menos do que cerca de 60 RPM, preferivelmente de 0 a menos do que 35 RPM.

Depois disso, os cristais são separados do líquido e recuperados. O procedimento pode incluir um período de envelhecimento, ou em temperatura ambiente (~25°C) ou, preferivelmente, em uma temperatura moderadamente elevada, antes do tratamento hidrotérmico ("reação hidrotérmica") em temperatura mais elevada. O último pode incluir um período de variação gradual ou em etapas na temperatura.

Em algumas modalidades, a peneira molecular da família de MCM-22 cristalina desta descrição compreende pelo menos um dentre 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.

O produto de peneira molecular da síntese pode também ser

filtrado, lavado com água, e/ou seco. A peneira molecular cristalina formada por cristalização pode ser recuperada e pode ser submetida a tratamento adicional, tal como, permuta íon com sais de amônio (por exemplo, hidróxido de amônio, nitrato de amônio, cloreto de amônio, sulfato de amônio, fosfato de amônio, ou qualquer combinação destes) e/ou calcinação em uma atmosfera oxidativa (por exemplo, ar, gás com uma pressão parcial de oxigênio maior do que 0 kPa-a) em uma temperatura maior do que 200°C, preferivelmente pelo menos 300°C, mais preferivelmente pelo menos 400°C, e preferivelmente pelo menos 500°C.

10 **Catálise e Adsorção**

Um resumo dos zeólitos e/ou peneiras moleculares, em termos de produção, modificação e caracterização de peneiras moleculares, é descrito no livro "Molecular Sieves - Principles of Synthesis and Identification"; (H. Szostak, Blackie Academic & Professional, Londres, 1998, Segunda Edição). Além de peneiras moleculares, materiais amorfos, principalmente sílica, silicato de alumínio e óxido de alumínio, foram usados como adsorventes e suportes de catalisador. Várias técnicas de formação conhecidas há muito tempo, como secagem por pulverização, pastilhamento, peletização e extrusão, foram e estão sendo usadas para produzir macroestruturas na forma de, por exemplo, partículas esféricas, extrusados, pelotas e comprimidos de microporos e outros tipos de materiais porosos para uso em catálise, adsorção e permuta de íons. Um sumário destas técnicas é descrito em "Catalyst Manufacture," A. B. Stiles and T. A. Koch, Marcel Dekker, Nova Iorque, 1995.

Na medida desejada, os cátions de metal originais do material quando sintetizado podem ser substituídos de acordo com técnicas bem conhecidas na técnica, pelo menos em parte, por permuta de íons com outros cátions. Os cátions de substituição preferidos incluem íons de metal, íons de hidrogênio, precursor de hidrogênio, por exemplo, amônio, íons e misturas destes. Os cátions particularmente preferido são aqueles que se adaptam a atividade catalítica para certas reações de conversão de hidrocarboneto. Estes incluem hidrogênio, metais de terra rara e metais dos Gru-

pos 1-17, preferivelmente dos Grupos 2-12 da Tabela Periódica dos Elementos.

A peneira molecular cristalina desta descrição, preferivelmente a peneira molecular da família de MCM-22, quando empregada ou como um adsorvente ou como um catalisador em um processo de conversão de composto orgânico geralmente deveria ser desidratado, pelo menos parcialmente. Isto pode ser feito aquecendo-se a uma temperatura na faixa de, por exemplo, 200°C a 595°C em uma atmosfera tal como ar ou nitrogênio, e em pressões atmosféricas, sub-atmosféricas ou super-atmosféricas para, por exemplo, entre 30 minutos e 48 horas. O grau de desidratação é medido pela porcentagem de perda de peso relativo à perda de peso total de uma amostra de peneira molecular em 595°C sob nitrogênio seco fluente (menos do que 0,001 kPa de pressão parcial de vapor de água) durante 48 horas. A desidratação também pode ser realizada em temperatura ambiente (~25°C) somente colocando-se o silicato em um vácuo, porém um tempo mais longo é exigido para obter uma quantidade suficiente de desidratação.

Quando usada como um catalisador, a peneira molecular cristalina desta descrição, preferivelmente a peneira molecular da família de MCM-22, geralmente deveria ser submetida a tratamento térmico para remover parte ou todo de qualquer componente orgânico. A peneira molecular cristalina desta descrição, preferivelmente a peneira molecular da família de MCM-22, também pode ser usada como um catalisador em combinação íntima com um componente de hidrogenação tal como tungstênio, vanádio, molibdênio, rênio, níquel, cobalto, cromo, manganês, ou um metal nobre tal como platina ou paládio em que uma função de hidrogenação-desidrogenação será realizada. Tal componente pode estar na composição por via de co-cristalização, permutado na composição na medida em que um Elemento do Grupo 13, por exemplo, alumínio, está na estrutura, impregnada na mesma ou íntima fisicamente misturada nela. Tal componente pode ser impregnado em ou sobre ele tal como, por exemplo, por, no caso de platina, tratamento do silicato com uma solução que contém um íon que contém metal de platina. Desse modo, os compostos de platina adequados para este

propósito incluem ácido cloroplátinico, cloreto de platina e vários compostos que contêm o complexo de amina de platina.

A peneira molecular da família de MCM-22 cristalina desta descrição, especialmente em sua forma de metal, hidrogênio e amônio pode ser vantajosamente convertida para outra forma através de tratamento térmico. Este tratamento térmico geralmente é realizado aquecendo-se uma destas formas em uma temperatura de pelo menos 370°C durante pelo menos 1 minuto e geralmente não mais longo do que 1000 horas. Ao mesmo tempo em que a pressão subatmosférica pode ser empregada para o tratamento térmico, a pressão atmosférica é desejada por motivo de conveniência. O tratamento térmico pode ser realizado a uma temperatura até cerca de 925°C. O produto termicamente tratado é particularmente útil na catálise de certas reações de conversão de hidrocarboneto. O produto de modo térmico tratado, especialmente em sua forma de metal, hidrogênio e amônio, é particularmente útil na catálise de certas reações de conversão de orgânico, por exemplo, hidrocarboneto. Os exemplos não limitantes de tais reações incluem aquelas descritas nas Patentes U.S. Nos. 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 5.013.422, cada incorporada aqui por referência como para a descrição das reações catalíticas.

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

A peneira molecular da família de MCM-22 cristalina desta descrição pode ser usada como um adsorvente, tal como para separar pelo menos um componente de uma mistura de componentes na fase de vapor ou líquida tendo características de absorção diferencial com relação às peneiras

moleculares cristalinas desta descrição. Então, pelo menos um componente pode ser parcialmente ou de forma substancial totalmente separado de uma mistura de componentes que têm características de absorção diferencial com relação às peneiras moleculares cristalinas desta descrição contatando-se a mistura com as peneiras moleculares cristalinas desta descrição para seletivamente absorver um componente.

As peneiras moleculares da família de MCM-22 cristalinas desta descrição, são úteis como catalisador em uma ampla faixa de processos, incluindo processos de separação e processos de conversão de hidrocarboneto. Os exemplos específicos de processo de conversão de hidrocarboneto que são efetivamente catalisados pelas peneiras moleculares da família de MCM-22 cristalinas desta descrição, sozinhos ou em combinação com uma ou mais outras substâncias cataliticamente ativas que incluem outros catalisadores cristalinos, incluem o seguinte:

- 15 (i) alquilação de hidrocarbonetos aromáticos, por exemplo, benzeno, com olefinas de cadeia longa, por exemplo, C₁₄ olefina, com condições de reação incluindo, individualmente ou em qualquer combinação, uma temperatura de cerca de 340°C a cerca de 500°C, uma pressão de cerca de 101 a cerca de 20200 kPa-a (absoluto), uma velocidade espacial horária per querada de cerca de 2 h⁻¹ a cerca de 2000 h⁻¹ e uma relação de mole de hidrocarboneto aromático/olefina de cerca de 1/1 a cerca de 20/1, para fornecer aromáticos de alquila de cadeia longa que possam ser subsequente-
- 20 mente sulfonados para fornecer detergentes sintéticos;
- (ii) alquilação de hidrocarbonetos aromáticos com olefinas gasosas
- 25 para fornecer compostos aromáticos de alquila de cadeia curta, por exemplo, a alquilação de benzeno com propileno para fornecer cumeno, com condições de reação incluindo, individualmente ou em qualquer combinação, uma temperatura de cerca de 10°C a cerca de 125°C, uma pressão de cerca de 101 a cerca de 3030 kPa-a, e uma velocidade espacial horária per querada
- 30 de hidrocarboneto aromático (WHSV) de 5 h⁻¹ a cerca de 50 h⁻¹;
- (iii) alquilação de reformato contendo quantidades significativas de benzeno e tolueno com gás de combustível que contém C₅ olefinas para for-

- necer, *inter alia*, mono- e dialquilados com condições de reação incluindo, individualmente ou em qualquer combinação, uma temperatura de cerca de 315°C a cerca de 455°C, uma pressão de cerca de 3000 a cerca de 6000 kPa-a, uma WHSV de olefina de cerca de 0,4 h⁻¹ a cerca de 0,8 h⁻¹, uma
- 5 WHSV de reformato de cerca de 1 h⁻¹ a cerca de 2 h⁻¹ e um reciclo de gás de cerca de 1,5 a 2,5 vol/vol de alimento de gás de combustível;
- (iv) alquilação de hidrocarbonetos aromáticos, por exemplo, benzeno, tolueno, xileno e naftalina, com olefinas de cadeia longa, por exemplo, C₁₄ olefina, para fornecer matéria-prima de base lubrificante aromática alqui-
- 10 lada com condições de reação incluindo, individualmente ou em qualquer combinação, uma temperatura de cerca de 160°C a cerca de 260°C e uma pressão de cerca de 2600 a 3500 kPa-a;
- (v) alquilação de fenóis com olefinas ou álcoois equivalentes para fornecer fenóis de alquila de cadeia longa com condições de reação incluindo,
- 15 do, individualmente ou em qualquer combinação, uma temperatura de cerca de 200°C a cerca de 250°C, uma pressão de cerca de 1500 a 2300 kPa-a e uma WHSV total de cerca de 2 h⁻¹ a cerca de 10 h⁻¹;
- (vi) conversão de parafinas leves para olefinas e aromáticos com condição de reação incluindo, individualmente ou em qualquer combinação,
- 20 uma temperatura de cerca de 425°C a cerca de 760°C e uma pressão de cerca de 170 a cerca de 15000 kPa-a;
- (vii) conversão de olefinas leves para gasolina, destilado e hidrocarbonetos de variação lubrificante com condições de reação incluindo, individualmente ou em qualquer combinação, uma temperatura de cerca de
- 25 175°C a cerca de 375°C e uma pressão de cerca de 800 a cerca de 15000 kPa-a;
- (viii) hidrocraqueamento de dois estágios para aumentar o nível das correntes de hidrocarboneto tendo pontos de ebulição iniciais acima de cerca de 260°C para destilado prêmio e produtos de variação de ebulição de
- 30 gasolina em um primeiro estágio usando a peneira molecular da família de MCM-22 desta descrição em combinação com um metal dos Grupos 8-10 como catalisador com efluente deste estando em reação em um segundo

- estágio usando zeólito Beta , também em combinação com um metal dos Grupos 8-10, como catalisador, as condições de reação incluindo, individualmente ou em qualquer combinação, uma temperatura de cerca de 340°C a cerca de 455°C, uma pressão de cerca de 3000 a cerca de 18000 kPa-a, uma circulação de hidrogênio de cerca de 176 a cerca de 1760 litro/litro e uma velocidade espacial horária líquida (LHSV) de cerca de 0,1 a 10 h⁻¹;
- 5 (ix) um processo de hidrocraqueamento/desengorduramento em combinação na presença da peneira molecular da família de MCM-22 desta descrição e um componente de hidrogenação como catalisador, ou uma mistura de tal catalisador e zeólito Beta, com condições de reação incluindo, individualmente ou em qualquer combinação, uma temperatura de cerca de 350°C a cerca de 400°C, uma pressão de cerca de 10000 a cerca de 11000 kPa-a, uma LHSV de cerca de 0,4 a cerca de 0,6 e uma circulação de hidrogênio de cerca de 528 a cerca de 880 litro/litro;
- 10 (x) reação de álcoois com olefinas para fornecer éteres misturados, por exemplo, a reação de metanol com isopenteno e/ou de isobuteno para fornecer éter de metil-t-butila (MTBE) e/ou éter de metila de t-amila (TAM) com condições de conversão incluindo, individualmente ou em qualquer combinação, uma temperatura de cerca de 20°C a cerca de 200°C, uma pressão de 200 a cerca de 20000 kPa-a, uma WHSV (gram-olefina por gram-zeólito de hora) de cerca de 0,1 h⁻¹ a cerca de 200 h⁻¹ e uma relação de alimento molar de álcool para olefina de cerca de 0,1/1 a cerca de 5/1;
- 15 (xi) desproporção de tolueno com C₉+ aromáticos de como co-alimento com condições de reação incluindo, individualmente ou em qualquer combinação, uma temperatura de cerca de 315°C a cerca de 595°C, uma pressão de cerca de 101 a cerca de 7200 kPa-a, uma relação em mol de hidrogênio/hidrocarboneto de cerca de 0 (nenhum hidrogênio adicionado) a cerca de 10 e uma WHSV de cerca de 0,1 h⁻¹ a cerca de 30 h⁻¹;
- 20 (xii) preparação do composto farmacologicamente ativo ácido 2-(4-isobutilfenil)propiónico, isto é, ibuprofeno, reagindo-se benzeno de isobutila com óxido de propileno para fornecer o intermediário 2-(4-isobutilfenil) propanol seguido por oxidação do álcool ao ácido carboxílico correspondente;
- 25
- 30

- (xiii) use como um agente de ligação de ácido na reação de aminas com componentes reativos de fibra heterocíclica na preparação de tinturas para preparar solução que contém tintura reativa praticamente livre de sal, como na Patente Alemã N° DE 3.625.693, incorporada completamente aqui por referência;
- 5 (xiv) como o adsorvente para separar diisocianato de 2,6-tolueno (2,6-TDI) de isômeros de TDI como na Patente U.S. N° 4.721.807, incorporado completamente aqui por referência, por meio do qual uma mistura de alimento que compreende 2,6-TDI e 2,4-TDI é tratada com a peneira molecular da família de MCM-22 presente que foi permutada por cátion com íons K para adsorver o 2,6-TDI, seguido por recuperação do 2,6-TDI através de desadsorção com material desadsorvente que compreende tolueno;
- 10 (xv) como o adsorvente para separar 2,4-TDI de seus isômeros como na Patente U.S. N° 4.721.806, incorporada completamente aqui por referência, por meio da qual uma mistura de alimento que compreende 2,4-TDI e 2,6-TDI fica em contato com a peneira molecular da família de MCM-22 presente que foi permutada por cátion com íons de Na, Ca Li e/ou Mg para adsorver o 2,4-TDI, seguido recuperando-se o 2,4-TDI através de desadsorção com material de desadsorção que compreende tolueno; e
- 15 (xvi) em um processo por diminuir o conteúdo de durene de uma fração de bases de 90-200°C+ obtida da conversão catalítica de metanol para gasolina que compreende tratar a fração de bases contendo dureno com hidrogênio sobre um catalisador da peneira molecular da família de MCM-22 presente com um metal de hidrogenação, em condições incluindo, individualmente ou em qualquer combinação, uma temperatura de cerca de 230°C a
- 20 25 cerca de 425°C e uma pressão de cerca de 457 a cerca de 22000 kPa-a.

Em uma modalidade, as peneiras moleculares da família de MCM-22 cristalinas desta descrição podem ser usadas em processos que co-produzem fenol e cetonas que prosseguem por alquilação de benzeno, seguido por formação dos hidroperóxidos de alquilbenzeno e clivagem do hidroperóxido de alquilbenzeno em fenol e cetona. Em tais processos, as

30 peneiras moleculares da família de MCM-22 cristalinas desta descrição são

usadas na primeira etapa, isto é, alquilação de benzeno. Os exemplos de tais processos incluem processos nos quais benzeno e propileno são convertidos para fenol e acetona, benzeno e C₄ olefinas são convertidos para cetona de etila de metil e fenol, tal como aquelas descritas, por exemplo, no
5 pedido internacional PCT/EP2005/008557, benzeno, propileno e C₄ olefina são convertidos para fenol, acetona e cetona de etila de metila, que, neste caso pode ser seguido por conversão de fenol e acetona para bisfenol-A como descrito no pedido internacional PCT/EP2005/008554, benzeno é convertido para fenol e cicloexanona, ou benzeno e etileno são convertidos para
10 fenol e cetona de etila de metila, como descrito, por exemplo, em PCT/EP2005/008551.

As peneiras moleculares da família de MCM-22 cristalinas desta descrição, são úteis em reações de alquilação de benzeno em que a seletividade para o monoalquilbenzeno é requerida. Além disso, as peneiras moleculares da família de MCM-22 cristalinas desta descrição são particularmente úteis para produzir seletivamente sec-butilbenzeno de alimentos de benzeno e C₄ olefina que são ricos em butenos lineares, como descrito no
15 pedido internacional PCT/EP2005/008557. Preferivelmente, esta conversão é realizada por co-alimentação de benzeno e o alimento de C₄ olefina com o catalisador da presente invenção, em uma temperatura de cerca de 60°C a cerca de 260°C, por exemplo, de cerca de 100°C a 200°C, uma pressão de 7000 kPa-a ou menos, e uma velocidade espacial horária pem querada de
20 alimento (WHSV) com base em agente de alquilação C₄ de cerca de 0,1 a 50 h⁻¹ e uma relação molar de benzeno para agente de alquilação C₄ de cerca de 1 a cerca de 50.
25

As peneiras moleculares da família de MCM-22 cristalinas desta descrição são também catalisadores úteis para transalquilações, tal como, por exemplo, transalquilações de polialquilbenzeno.

No caso de muitos catalisadores, é desejado incorporar o cristal novo com outro material resistente às temperaturas e outras condições empregadas em processos de conversão orgânica. Tais materiais incluem materiais ativos e inativos e zeólitos sintéticos ou de ocorrência natural como
30

também materiais inorgânicos tais como argilas, sílica e/ou óxidos de metal tal como alumínio. O último pode ser ou de ocorrência natural ou na forma de precipitados gelatinosos ou géis incluindo misturas de sílica e óxidos de metal. Uso de um material junto com o cristal novo, isto é, combinado com ele ou presente durante a síntese do cristal novo, que é ativo, tende a mudar a seletividade e/ou conversão do catalisador em certos processos de conversão orgânica. Os materiais inativos adequadamente servem como diluentes para controlar a quantidade de conversão em um determinado processo de forma que os produtos possam ser obtidos economicamente e ordenadamente sem empregar outros meios para controlar a taxa de reação. Estes materiais podem ser incorporados em argilas de ocorrência natural, por exemplo, bentonita e caulim, para melhorar a força de esmagamento do catalisador sob condições de operação comerciais. Os materiais, isto é, argilas, óxidos, etc., funcionam como aglutinantes para o catalisador. É desejável fornecer um catalisador tendo boa força de esmagamento porque em uso comercial é desejável impedir o catalisador de quebrar em materiais tipo pó. Estes aglutinantes de argila normalmente foram empregados somente com a finalidade de melhorar a força de esmagamento do catalisador.

As argilas de ocorrência natural que podem ser compostas com o cristal novo incluem a família de montmorillonita e caulim, cujas famílias incluem as sub-bentonitas, e os caulins geralmente conhecidos como argilas de Dixie, McNamee, Georgia e Flórida ou outras nas quais o componente mineral principal é haloisita, caolinita, dictita, narcita, ou anauxita. Tais argilas podem ser usadas no estado bruto como originalmente extraídas ou inicialmente submetidas a calcinação, tratamento de ácido ou modificação química. Os aglutinantes úteis para composição com o cristal presente também inclui óxidos inorgânicos, notavelmente alumina.

Além dos materiais precedentes, o cristal novo pode ser composto com um material de matriz poroso tal como sílica-alumina, sílica-magnésio, sílica-zircônia, sílica-tória, sílica-berília, sílica-titânio como também composições ternárias tais como sílica-alumina-tória, sílica-alumina-zircônia, sílica-alumina-magnésio e sílica-magnésia-zircônia.

As proporções relativas de peneira molecular cristalina finamente dividida e matriz de óxido inorgânica variam amplamente, com o conteúdo de cristal variando de cerca de 1 a cerca de 99 por cento em peso e mais normalmente, particularmente quando o compósito é preparado na forma de
5 contas, na faixa de cerca de 20 a cerca de 80% em peso do compósito.

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

Exemplos

Nos Exemplos, os padrões de difração de XRD dos materiais
10 quando sintetizados foram registrados em um Difratorômetro de Pó de Raios X Bruker D4 que usa radiação de $K\alpha$ de cobre na faixa de 2θ de 2 a 40 graus.

As imagens de SEM foram obtidas em uma Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) de Emissão de Campo HITACHI S4800. O tamanho do cristal foi medido calculando a média do tamanho de cristais múltiplos como mostrado no SEM.
15

A cristalinidade é definida como a relação da soma dos dois picos principais, 7,1 e 26 (2θ), para a relação da soma dos mesmos picos no padrão (Exemplo de referência), multiplicado por 100.

A área de superfície de BET foi medida por Micromeritics TriStar
20 3000 V6.05A (Micromeritics Corporation, Norcross, GA) usando procedimentos padrões com pré-tratamento térmico em 350°C

A relação da área de superfície externa sobre a área de superfície BET total foi calculada plotado como parte da determinação de BET por absorção de nitrogênio.

25 Os seguintes exemplos ilustram modalidades preferidas exemplares:

Exemplo A

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

30 Uma mistura de reação hidrotérmica foi preparada de água, hexametilenoimina (HMI) (Sigma-Aldrich Company), sílica (Ultrasil®, Degussa Corp.), 45% em peso de solução de aluminato de sódio (25,5% de Al_2O_3 ,

19,5% de Na₂O; USALCO), e 50% em peso de solução de hidróxido de sódio. A mistura teve a seguinte composição molar como mostrado na Tabela XII :

Tabela XII

	Exemplo A
<u>Composição molar</u>	
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	30
H ₂ O/SiO ₂	19,8
OH/SiO ₂	0,17
Na ⁺ /SiO ₂	0,17
HMI/SiO ₂	0,35
<u>Condições de cristalização</u>	
Temperatura (°C)	150
Velocidade de agitação (RPM)	250
Tempo (h)	72
Resultado de XRD	MCM-22 de Fase Pura
Cristalinidade (%)	100
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (relação molar)	23
Área de Superfície total (m ² /g)	653
Área de Superfície de Microporo (m ² /g)	530
Área de Superfície Externa (m ² /g)	123
Captção de Mesitileno (mg/g)	29,8
Taxa de Absorção de Mesitileno (mg/g/min)	68

- 5 A mistura foi cristalizada em 150°C em uma autoclave com agitação em 250 rotação por minuto (RPM) durante 72 horas. Após cristalização, a suspensão de mistura de reação hidrotérmica foi filtrada, lavada com água deionizada (DI) e seca em 120°C. O material quando sintetizado teve um padrão de XRD (FIGURA 1) substancialmente como mostrado na Tabela I e Tabela II. Os cristais de MCM-22 resultantes tiveram uma relação molar de SiO₂/Al₂O₃ de ~23/1. Os cristais de MCM-22 calcinados tiveram uma área de superfície de 653 m²/g (área de superfície de microporo de 530 e área de
- 10

superfície externa de $123 \text{ m}^2/\text{g}$). A imagem de SEM (FIGURA 2) do cristal de produto quando sintetizado mostrou uma morfologia de plaqueta com uma espessura de cristal média de cerca de 200 a cerca de 300 \AA . O diâmetro de plaqueta médio estimado foi menor do que cerca de $1 \text{ }\mu\text{m}$. O material calcinado teve uma captação de mesitileno de cerca de $29,8 \text{ mg/g}$ e uma taxa de absorção de mesitileno de cerca de 68 mg/g/min . Após a calcinação, o material exibiu um XRD de acordo com aquele informado na Patente U.S. Nº 4.954.325.

Exemplos 1-2

10 Duas misturas de reação hidrotérmica foram preparadas de água, hexametilenoimina (HMI) (Sigma-Aldrich Company), ácido silícico (Sigma-Aldrich Company.), 45% em peso de solução de aluminato de sódio, e 50% em peso de solução de hidróxido de sódio. As misturas tiveram as seguintes composições molar como mostrado na Tabela XIII seguinte:

15 Tabela XIII

	Exemplo 1	Exemplo 2
<u>Composição molar</u>		
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	30	30
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	19,5	19,5
OH^-/SiO^2	0,18	0,18
Na^+/SiO^2	0,18	0,18
H/SiO^2	0,35	0,35
<u>Condições de cristalização</u>		
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	149	149
Velocidade de Agitação (RPM)	30	0
Tempo (h)	168	216
<u>Caracterizações</u>		
Resultado de XRD	Vide Figura 3	Veja Figura 5
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (relação molar)	23,2	23,2
Área de BET (m^2/g)	629	Não medido
Tamanho de Cristal (SEM)	$>1\mu\text{m} \times 0,025 \mu\text{m}$	$>1 \mu\text{m}$ de largura
Morfologia (SEM)	(Figura 4)	(Figura 6)

As misturas acima foram bem-misturadas sob agitação vigorosa durante 20 minutos para obter pastas homogêneas uniformes. As misturas foram primeiro envelhecidas em 45°C a 30 rpm durante 24 h, então cristalizadas em 149°C (300°F) em uma autoclave de 2 litros com agitação em 30 RPM (Exemplo 1) e sem agitar (Exemplo 2) durante 168 horas (Exemplo 1) ou 216 horas (Exemplo 2). Após cristalização, as suspensões da mistura de reação hidrotérmica dos Exemplos 1 e 2 foram filtradas, lavadas com água deionizada (DI) e secas em 120°C (250°F). Os padrões de XRD dos materiais quando sintetizados (FIGURA 3A: Exemplo 1 em 120 h; FIGURA 3B: Exemplo 1 em 168 h, e FIGURA 5 para o Exemplo 2) mostraram MCM-22 de fase pura. Os cristais de MCM-22 resultantes (Exemplos 1 e 2) tiveram uma relação molar de SiO₂/Al₂O₃ de cerca de 23,2.

Os cristais de MCM-22 calcinados (Exemplo 1) tiveram uma área de superfície de 629 m²/g. A imagem de SEM (FIGURA 4) do cristal de produto quando sintetizado (Exemplo 1) mostrou uma morfologia de agregados de plaqueta com um diâmetro de plaqueta médio estimado maior do que cerca de 2 µm e espessura de 400 -500 Å que é maior como o Exemplo de referência A.

A imagem de SEM (FIGURA 6A & 6B) dos cristais de produto quando sintetizado (Exemplo 2) mostrou uma morfologia de hábito de roseta com placa de camada múltipla com um diâmetro de cristal médio estimado maior do que cerca de 5 µm e espessuras de 400-500 Å, que é maior como o Exemplo de referência A.

Exemplos 3-4

Duas misturas de reação hidrotérmicas foram preparadas de água, hexametilenimina (HMI) (Sigma-Aldrich Company), sílica (Ultrasil™, Degussa Corp.), 45% em peso de solução de aluminato de sódio, e 50% em peso de solução de hidróxido de sódio. As misturas tiveram as seguintes composições molares como mostrado na Tabela IXV seguinte:

Tabela IXV

	Exemplo 3	Exemplo 4
<u>Composição de molar</u>		
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	32	30
H ₂ O/SiO ₂	34	21
OH ⁻ /SiO ₂	0,66	0,48
Na ⁺ /SiO ₂	0,66	0,48
H/SiO ₂	0,15	0,15
<u>Condições de cristalização</u>		
Temperatura (°C)	160	160
Velocidade de Agitação (RPM)	30	0
Tempo (h)	48, 72	72
<u>Caracterizações</u>		
Resultado de XRD	Veja Figura 7	Veja Figura 9
Tamanho do Cristal (SEM)	>1 μ m x 0,025 μ m	>1 μ m de largura
Morfologia (SEM)	(Figura 4)	(Figura 6)

As misturas acima foram bem-misturadas sob agitação vigorosa durante 20 minutos para obter pastas homogêneas uniformes. As misturas foram primeiro envelhecidas em 45°C em 30 rpm durante 24 h, em seguida

5 cristalizadas em 300 °F (149°C) em uma autoclave de 2 litros com agitação em 30 RPM (Exemplo 3) e sem agitação (Exemplo 4) durante 168 horas (Exemplo 3) ou 216 horas (Exemplo 4). Depois de cristalização, as suspensões de mistura de reação hidrotérmica dos Exemplos 3 e 4 foram filtradas, lavadas com água deionizada (DI) e secas em 250°F (120°C). Os padrões de

10 XRD dos materiais quando sintetizados (Figura 7A: Exemplo 3 em 48 h e FIGURA 9 para o Exemplo 4) mostraram MCM-22 de fase pura. Os padrões de XRD do material quando sintetizado do Exemplo 3 em 72 h (FIGURA 7B) mostraram topologia de MCM-22 com impurezas de ZSM-35.

A imagem de SEM (FIGURA 8) do cristal de produto quando sintetizado (Exemplo 3) mostrou uma morfologia de agregado de plaqueta com

15 um diâmetro de plaqueta médio estimado maior do que cerca de 2 μ m e

densidade de 400 -500 Å que é maior como o Exemplo de referência A.

A imagem de SEM (FIGURA 10) dos cristais de produto quando sintetizados (Exemplo 4) mostrou uma morfologia de agregados de plaqueta com um diâmetro de cristal médio estimado maior do que cerca de 5 µm, que é maior como o Exemplo de referência A.

Exemplo 5

Um catalisador de MCM-22/alumina foi preparado de 80 partes em peso do produto do Exemplo 1 misturado com 20 partes em peso de alumina (Cem quea SB3) na base seca. Água foi adicionado à mistura para permitir o catalisador resultante ser formado em extrusados "quadrolobe" de 1/20". Os extrusados preparados foram secos em 120°C antes do uso. O catalisador foi ativado por calcinação em nitrogênio em 540°C, seguiu por permuta de nitrato de amônio aquoso e por calcinação em ar em 540°C.

Exemplo 6 (Catalisador de Referência)

Um catalisador foi preparado de 80 partes em peso de produto do Exemplo A misturado com 20 partes em peso de alumina (LaRoche Versal 300) em uma base seca. O catalisador era suspenso em nitrato de amônio, filtrado e seco em 120°C antes de uso. O catalisador foi ativado calcinando-se em nitrogênio em 540°C, seguido por permuta de nitrato de amônio aquoso e calcinando-se em ar em 540°C.

Exemplo 7

O catalisador do Exemplo 5 foi testado na autoclave de batelada para alquilação de cumeno de fase líquida. 0,5 gramas do catalisador do Exemplo 5 foram carregados em uma basqueta de catalisador entre duas camadas de seis gramas de quartzo inerte. Benzeno (156,1 gramas) e propileno (28,1 gramas) foram então adicionados em uma relação molar de 3:1 de Benzeno:propileno. As condições de reação foram 130°C em 2183 kPa-a (300 psig) e a reação foi realizada durante 4 horas. CG off-line foi usada para monitorar a reação durante as 4 horas. A atividade e seletividade referenciadas para o catalisador de referência são fornecidas na Tabela XV abaixo.

Tabela XV

Catalisador	Atividade	Seletividade, normalizada [DIPB/Cumeno (%)]
Exemplo 5	97	119

O catalisador mostrou tanto atividade quanto seletividade para a reação de alquilação de benzeno.

Ao mesmo tempo em que as modalidades ilustrativas desta descrição foram descritas com particularidade, estende-se que várias outras modificações serão evidentes e podem ser facilmente feitas por aqueles versados na técnica sem afastar-se do espírito e escopo desta descrição. Consequentemente, não se pretende que o escopo das reivindicações anexas aqui seja limitado aos Exemplos e descrições apresentados aqui porém de preferência que as reivindicações sejam interpretadas como abrangendo todas as características de novidade patenteável que reside na invenção presente, incluindo todas as características que seriam tratadas como equivalentes destes por aqueles versados na técnica a qual esta descrição pertence.

REIVINDICAÇÕES

1. Peneira molecular da família de MCM-22 cristalina, caracterizada pelo fato de que tem, em sua forma quando sintetizada, uma morfologia de agregados de plaqueta em que mais do que 50% em peso da peneira molecular tem um diâmetro de cristal maior do que 1 μm e uma espessura de cristal de cerca de 0,04 μm como medido pelo SEM.

2. Peneira molecular da família de MCM-22 cristalina, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a morfologia de agregados de plaqueta é morfologia de hábito de roseta.

3. Peneira molecular da família de MCM-22 cristalina, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o cristal do tipo placa da peneira molecular compreende camadas de placa múltiplas.

4. Peneira molecular da família de MCM-22 cristalina, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que o cristal do tipo placa da peneira molecular compreende múltiplas placas de sub-cristais.

5. Peneira molecular da família de MCM-22 cristalina, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que mais do que 50% em peso da peneira molecular têm um diâmetro de cristal maior do que 2 μm como medido pelo SEM.

6. Peneira molecular da família de MCM-22 cristalina, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que mais do que 50% em peso da peneira molecular tem um diâmetro de cristal maior do que 5 μm como medido pelo SEM.

7. Peneira molecular cristalina, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que tendo uma área de superfície total maior do que 450 m^2/g como medido pelo método de BET de N_2 .

8. Método para fabricar uma peneira molecular da família de MCM-22 cristalina, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) fornecer 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 álcali ou metal alcalino-terroso, pelo menos um

agente de controle (H), água, e opcionalmente pelo menos uma fonte de pelo menos um elemento trivalente (X), a referida mistura tendo a seguinte composição molar:

$$\begin{array}{rcl}
 & Y:X_2 & = & 10 \text{ para infinidade} \\
 5 & H_2O:Y & = & 1 \text{ a } 10000 \\
 & OH^-:Y & = & 0,001 \text{ a } 2 \\
 & M^+:Y & = & 0,001 \text{ a } 2 \\
 & H:Y & = & 0,001 \text{ a } 2
 \end{array}$$

em que M é um metal de álcali e H é selecionado do grupo que
 10 consiste em cicloalquilamina, azacicloalcano, diazacicloalcano, e misturas destes, em que a referida alquilamina ou alcano compreende de 5 a 8 átomos de carbono;

(b) submeter a mistura a condições de cristalização para
 formar um produto que compreende a peneira molecular cristalina desejada,
 15 em que as condições de cristalização compreendem uma temperatura na faixa de 100°C a 250°C, um tempo de cristalização de cerca de 1 hora a 200 horas; e opcionalmente uma velocidade de agitação na faixa de 0 a menos do que cerca de 60 RPM; e

(c) recuperar a peneira molecular.

20 9. Método, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o elemento tetravalente é silicônio.

10. Método, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o elemento trivalente é alumínio.

25 11. Método, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o H inclui ciclopentilamina, cicloexilamina, cicloeptilamina, hexametilenoimina, heptametilenoimina, homopiperazina, e combinações dos mesmos.

12. Método, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o H é hexametilenoimina.

30 13. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a temperatura está na faixa de cerca de 150 a 180°C.

14. Método, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo

fato de que a velocidade de agitação é menor do que 30 RPM.

15. Método, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que a peneira molecular da família de MCM-22 cristalina têm uma morfologia de agregados de plaqueta em que mais do que 50% em peso da peneira molecular da família de MCM-22 cristalina tem um diâmetro de cristal maior do que 1 μm como medido pelo SEM.

16. Método, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que a fonte de elemento tetravalente é ácido silícico.

17. Método, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que a fonte de elemento tetravalente é sílica.

18. Método, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que compreende ainda uma etapa para formar particulados de catalisador por pelo menos uma secagem por pulverização, pastilhamento, pelotização, e/ou extrusão.

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

(a) contatar uma matéria-prima de hidrocarboneto com a peneira molecular cristalina como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 7 ou fabricada pelo método como definido em qualquer uma das reivindicações 8 a 18, sob condições de conversão para formar um produto de conversão.

FIG. 1

XRD de Produtos quando sintetizados do Exemplo A (Comparativo)

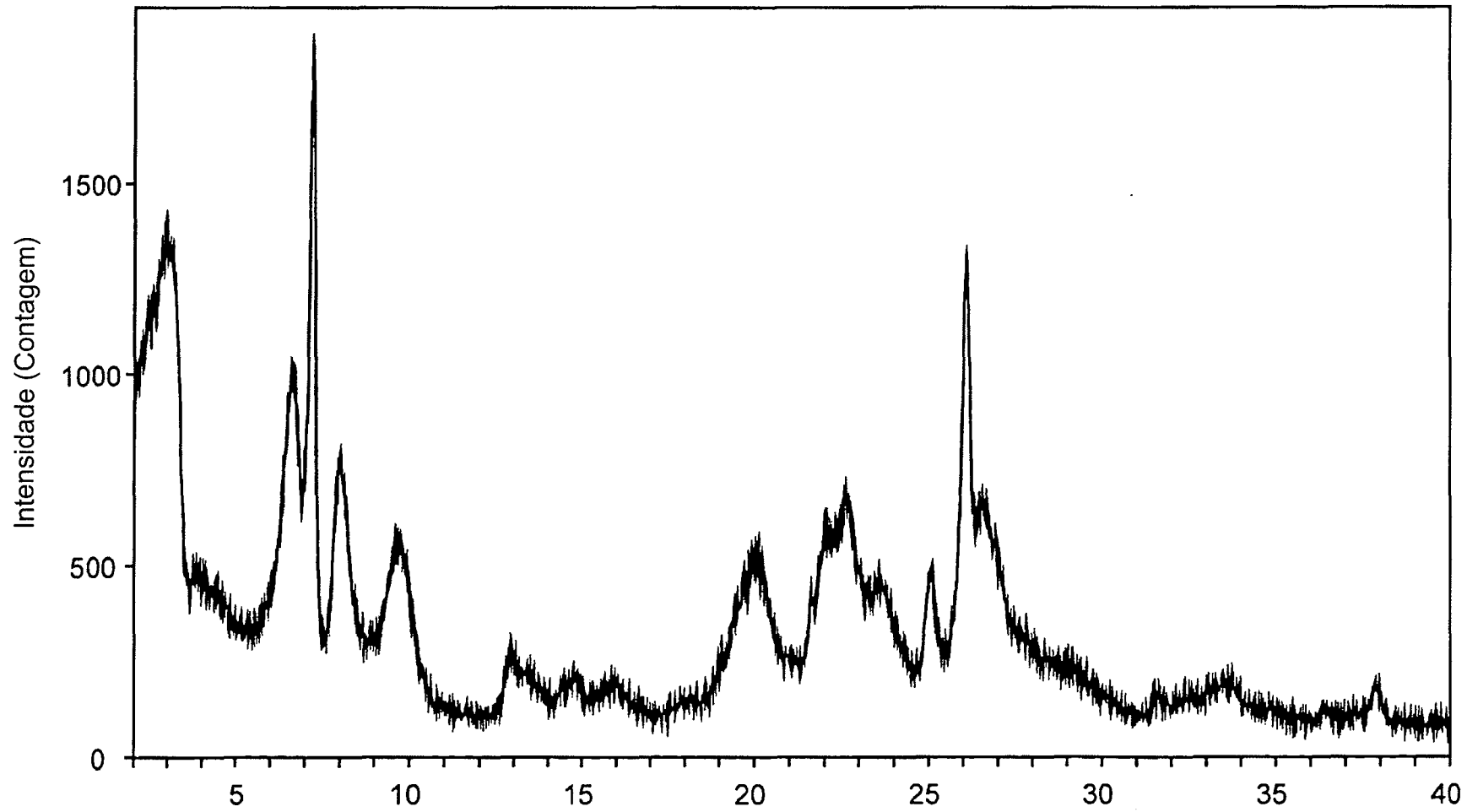


FIG. 2
SEM do Exemplo A (Comparativo)

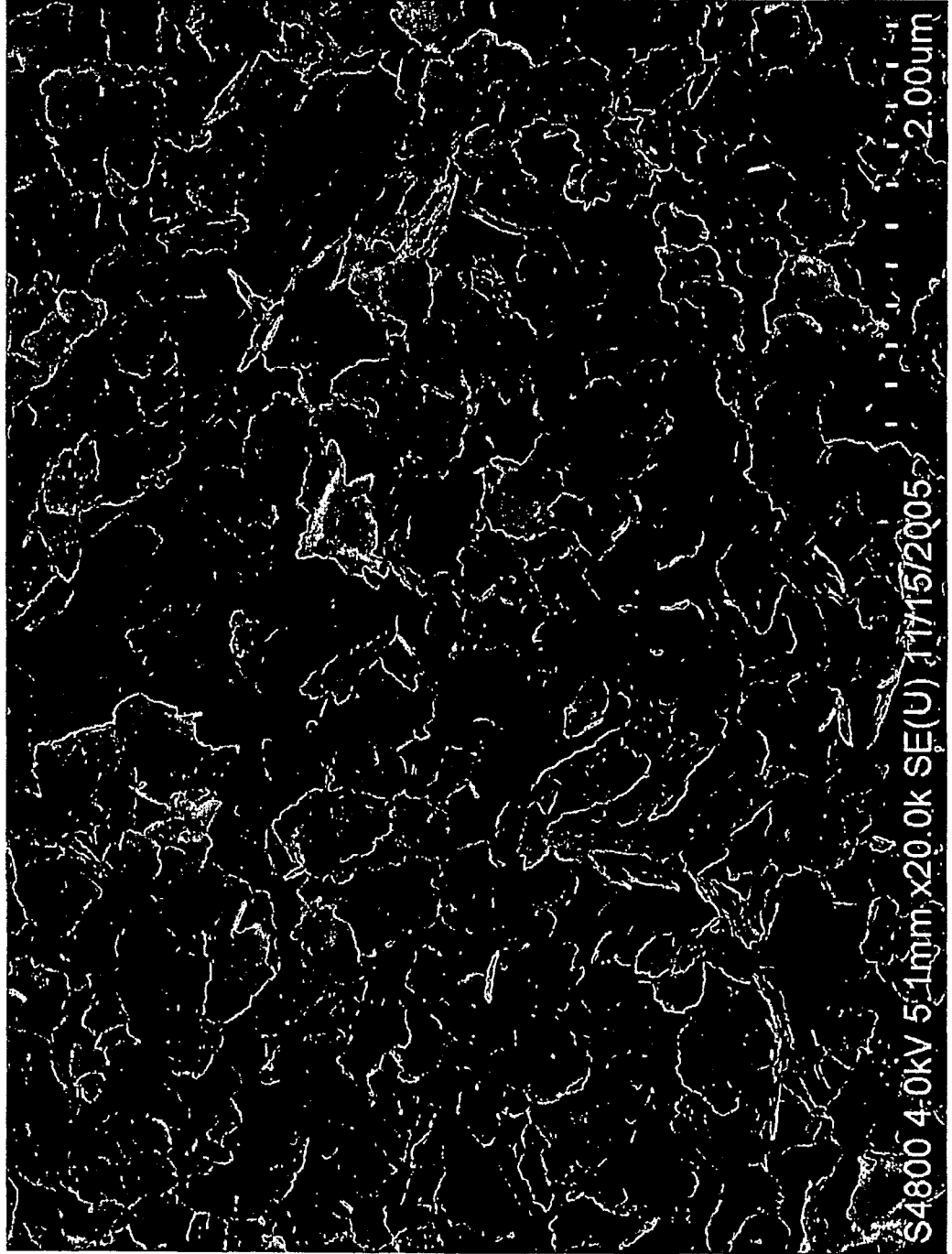


FIG. 3A

XRD do produto quando sintetizado do Exemplo 1 após 120 horas de cristalização

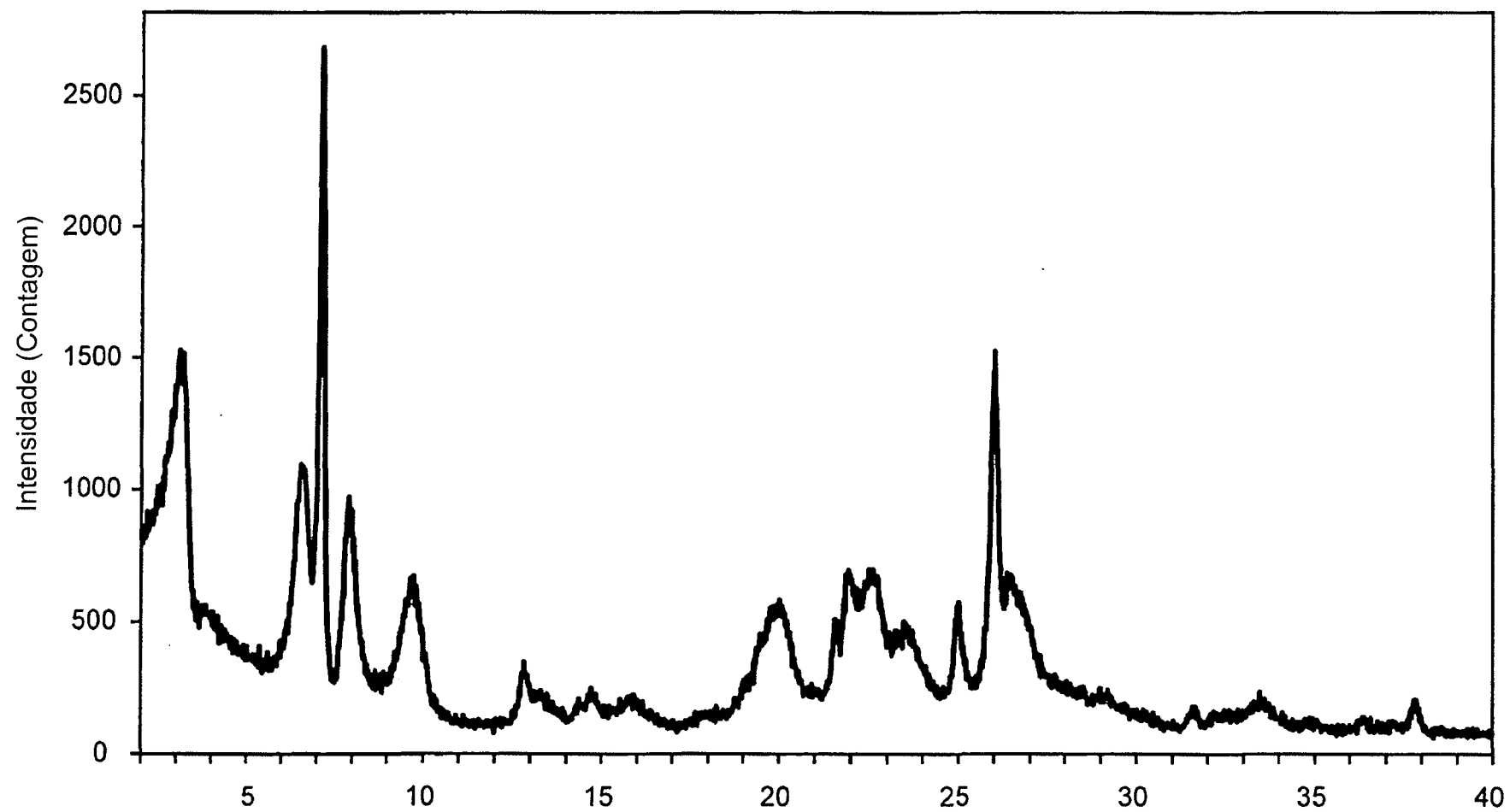


FIG. 3B

XRD do produto quando sintetizado do Exemplo 1 após 168 horas de cristalização

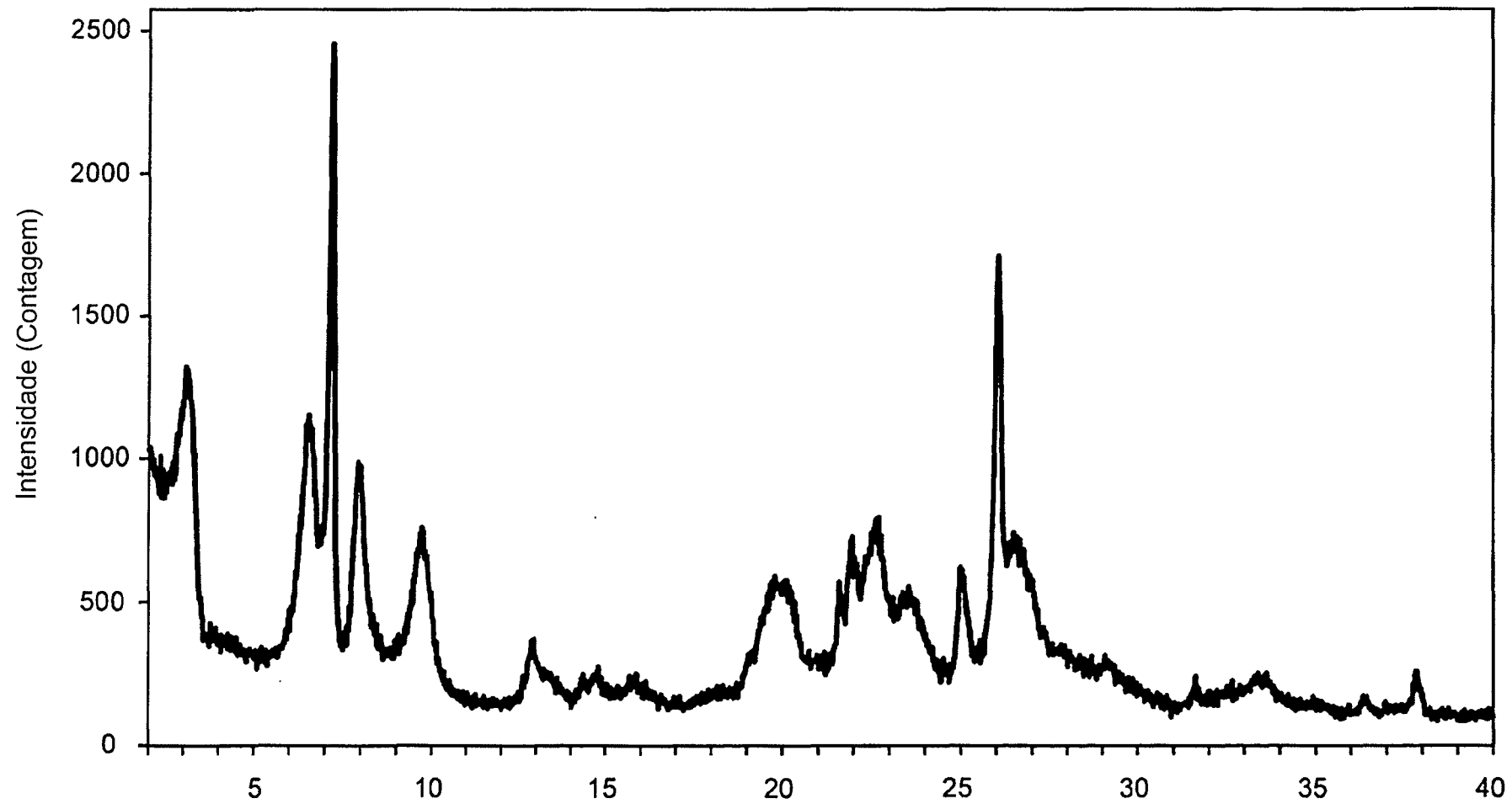


FIG. 4

SEM do produto quando sintetizado do Exemplo 1 após 168 horas de cristalização

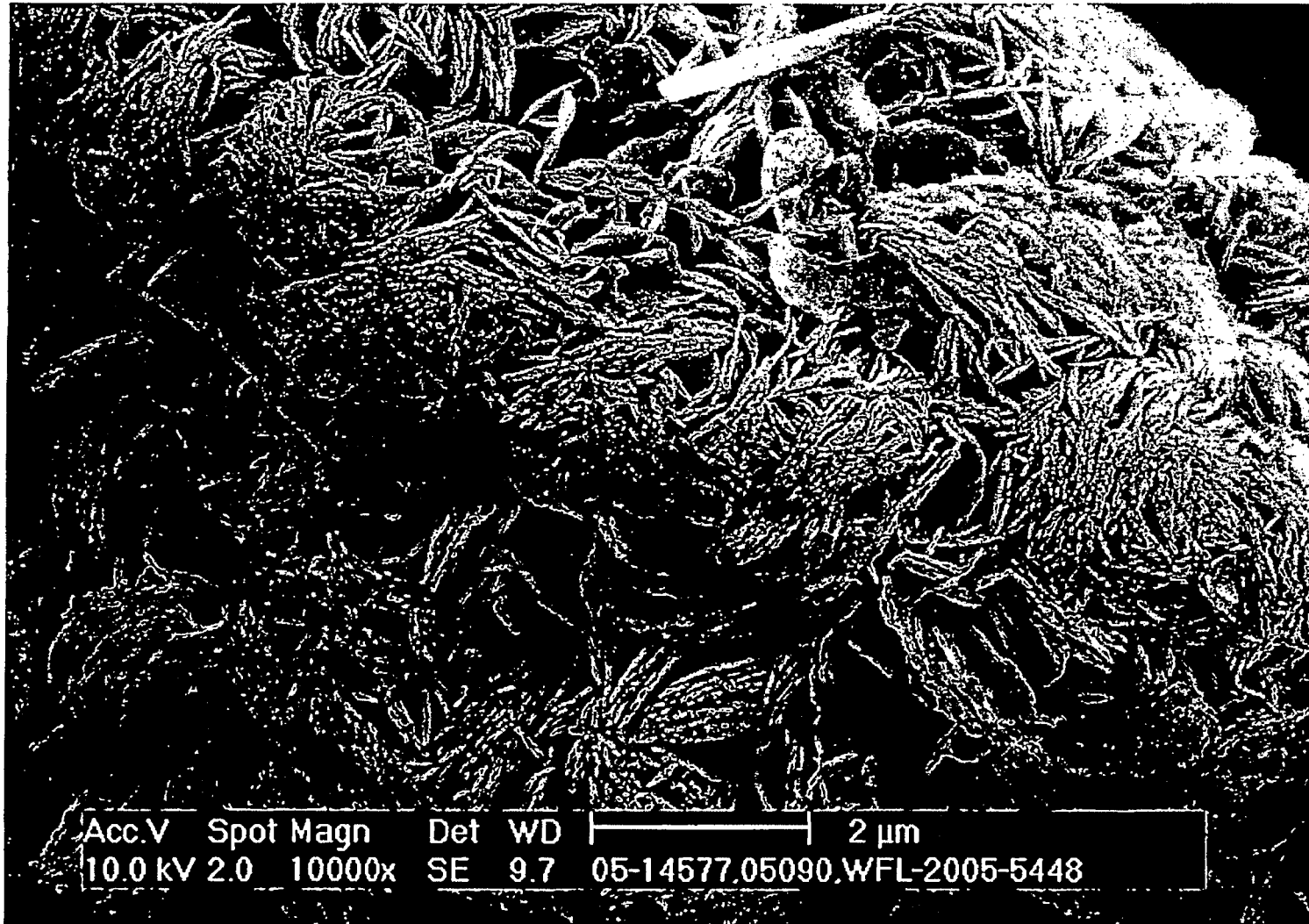


FIG. 5

XRD do produto quando sintetizado do Exemplo 2 após 216 horas de cristalização

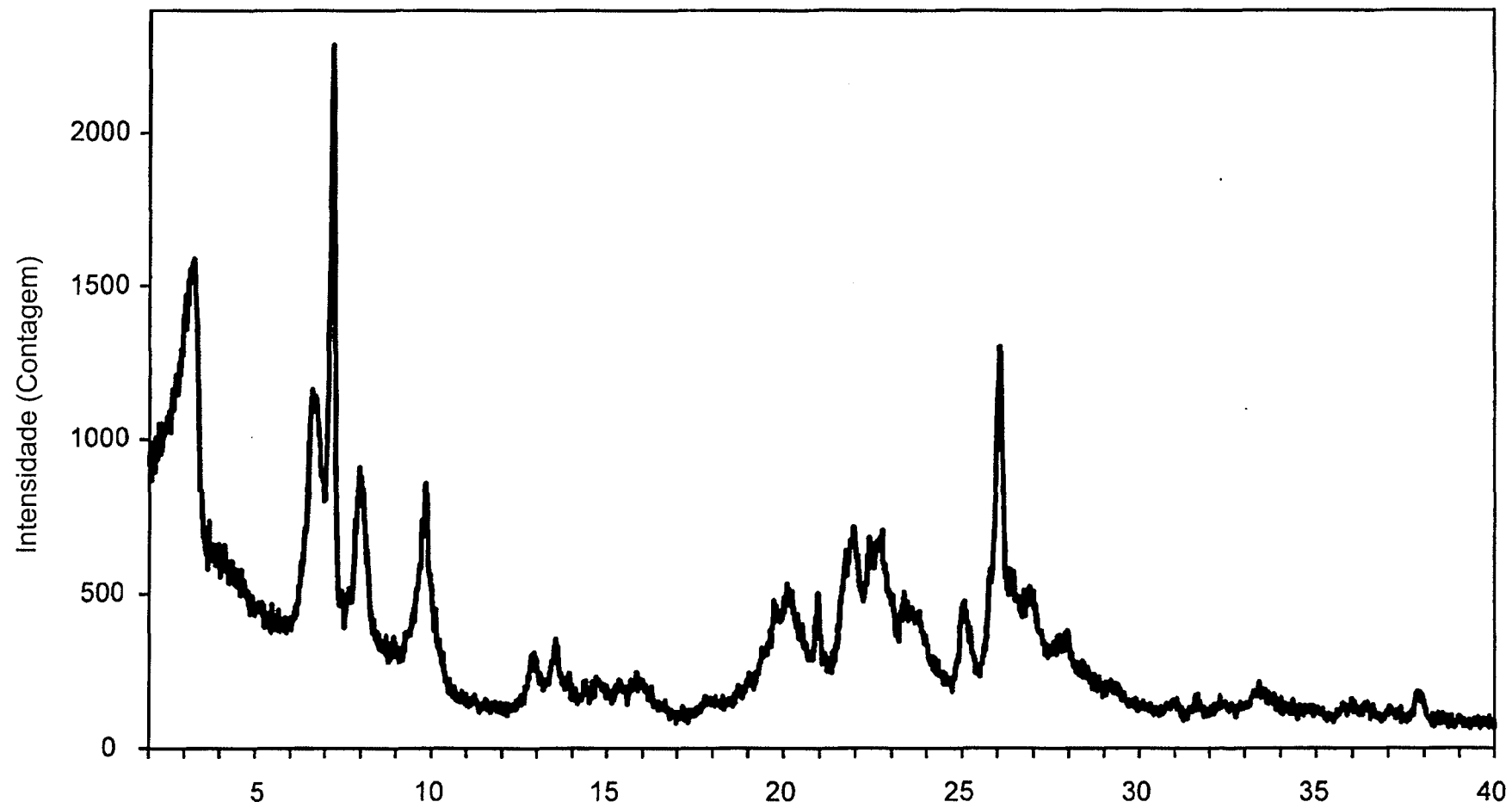


FIG. 6A

SEM do produto quando sintetizado do Exemplo 2 após 216 horas de cristalização



FIG. 6B

SEM do produto quando sintetizado do Exemplo 2 após 216 horas de cristalização



FIG. 7

XRD do produto quando sintetizado do Exemplo 3 após 48 horas de cristalização

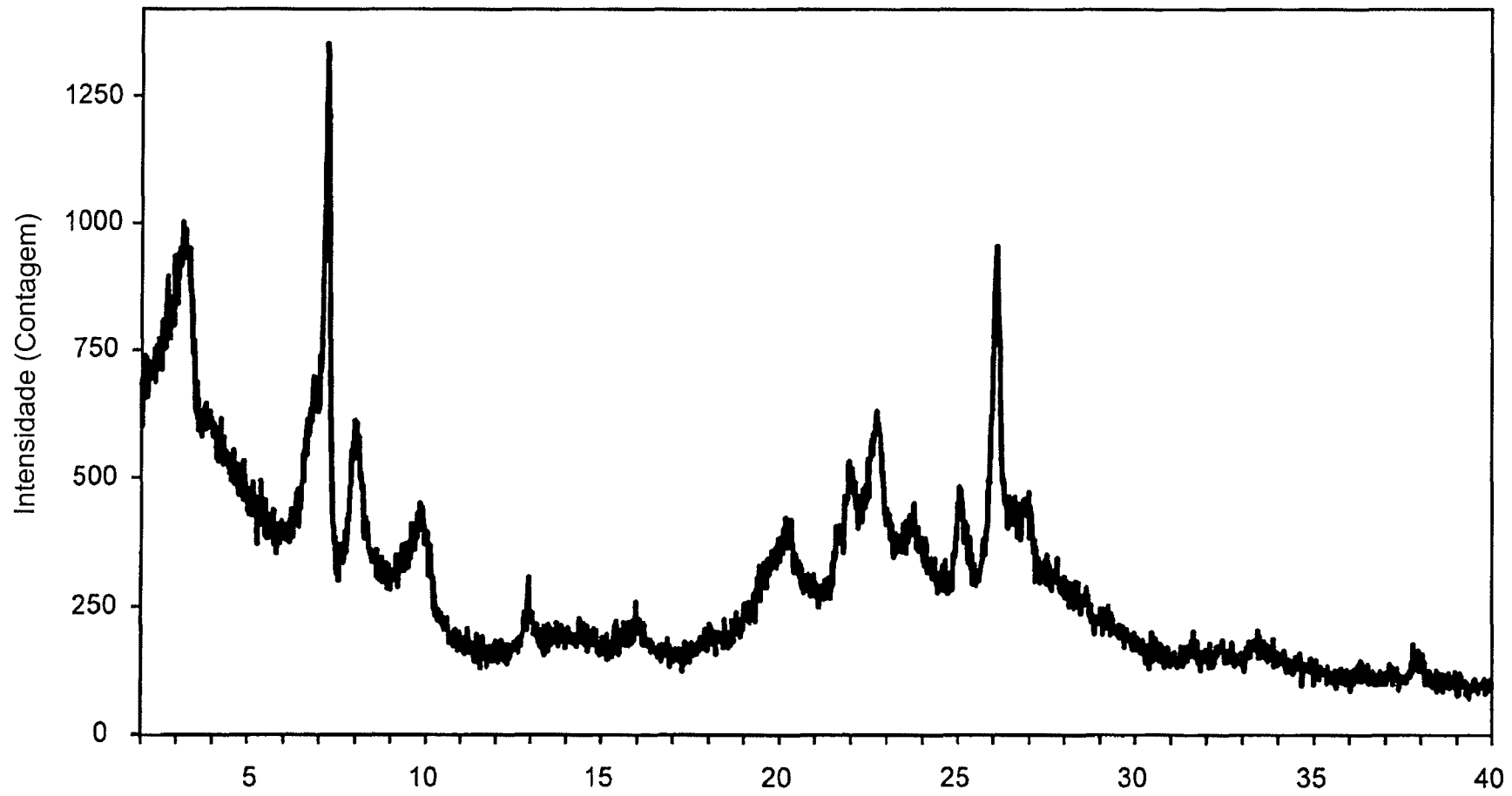


FIG. 8

SEM do produto quando sintetizado do Exemplo 3 após 48 horas de cristalização



FIG. 9

XRD do produto quando sintetizado do Exemplo 4 após 48 horas de cristalização

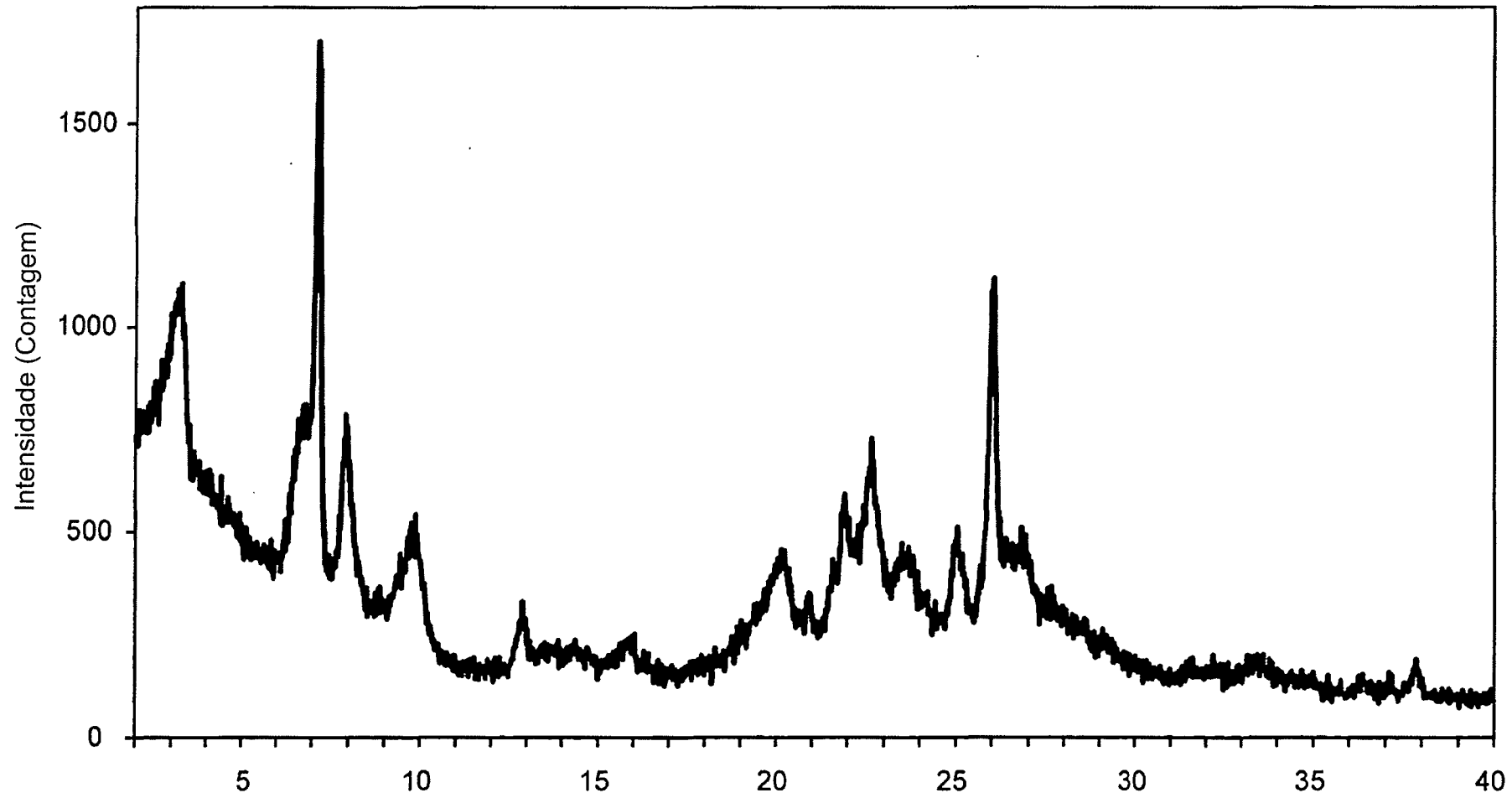


FIG. 10

XRD do produto quando sintetizado do Exemplo 4 após 48 horas de cristalização

