

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

(21) **PI1001211-7 A2**



* B R P I 1 0 0 1 2 1 1 A 2 *

(22) Data de Depósito: 19/04/2010
(43) Data da Publicação: 06/12/2011
(RPI 2135)

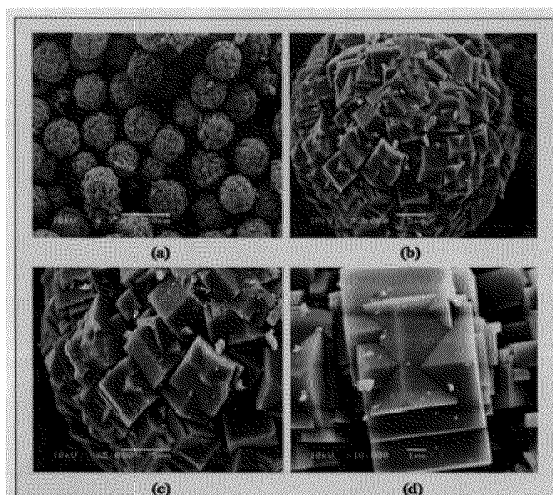
(51) *Int.Cl.:*
B01J 37/04
B01J 29/06
B01J 27/14
B01J 27/24

(54) **Título:** PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE ZEÓLITAS UTILIZANDO LÍQUIDOS IÔNICOS COMO AGENTES DIRECIONADORES DE ESTRUTURA

(73) **Titular(es):** Universidade Federal do Rio Grande do Sul

(72) **Inventor(es):** Kátia Bernardo Gusmão, Marcelo Luis Mignoni, Michele Oberson de Souza, Roberto Fernando de Souza, Sibeles Berenice Castellá Perguer

(57) **Resumo:** PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE ZEOLITAS UTILIZANDO LÍQUIDOS IÔNICOS COMO AGENTES DIRECIONADORES DE ESTRUTURA. A presente invenção refere-se a um processo de síntese de aluminossilicatos com estruturas zeolíticas obtidas utilizando-se líquidos iônicos como direcionadores de estrutura. As zeólitas objeto deste processo são obtidas pela reação hidrotérmica de uma mistura compreendendo uma fonte de silício, uma fonte de alumínio, compensadores de carga da estrutura zeolítica, líquidos iônicos e água. O processo permite a síntese das zeólitas do tipo ZSM-5, Beta, ZSM-35 e outras, através da escolha conveniente de componentes da mistura e das condições reacionais.



PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE ZEÓLITAS UTILIZANDO LÍQUIDOS IÔNICOS COMO AGENTES DIRECIONADORES DE ESTRUTURA

5 Campo da Invenção

Esta invenção refere-se a um processo de síntese de aluminossilicatos com estruturas zeolíticas obtidas utilizando-se líquidos iônicos como direcionadores de estrutura. As zeólitas objeto deste processo são obtidas pela reação hidrotérmica de uma mistura compreendendo uma fonte de silício, uma fonte de alumínio, compensadores de carga da estrutura zeolítica, líquidos iônicos e água. O processo permite a síntese das zeólitas do tipo ZSM-5, Beta, ZSM-35 e outras, através da escolha conveniente de componentes da mistura e das condições reacionais.

15 Estado da Arte

A síntese de materiais zeolíticos é uma arte na qual se manipulam composições, com ampla gama de componentes, aditivos e modificadores, e condições reacionais tais como temperatura, tempo, agitação, etc.

Em função das escolhas realizadas para as reações de síntese dos materiais zeolíticos pode-se obter diferentes materiais, com diferentes estruturas cristalinas, diferentes relações silício/alumínio, diferentes morfologias, a saber: porosidade e formatos de canais característicos das diferentes estruturas zeolíticas.

Um ponto chave na síntese seletiva de zeólitas é a escolha de direcionadores de estrutura, também conhecidos como "*templates*", adequados à síntese desejada. O direcionador de estrutura induz a cristalização de uma estrutura zeolítica específica, que não seria formada em sua ausência, constituindo-se num componente essencial ao sistema de reação. Ele controla, por um efeito de molde, a construção em sua volta da estrutura, a topologia dos

poros, aumenta os limites do espaço de microporos formados e contribui, através de ligações que são criadas, a tornar a cristalização do material zeolítico termodinamicamente possível contribuindo para aumentar a estabilidade do material.

5 Diferentes agentes direcionadores de estruturas têm sido utilizados na síntese da zeolita ZSM-5. Lam Yiu Lau descreve na patente BR 8606367-7 a utilização de um direcionador de estrutura e um co-direcionador de estrutura. Os direcionadores de estruturas compreendem bases orgânicas tais como sais de tetrapropilamônio, n-butil amina e etileno diamina. O co-direcionador de
10 estrutura é um álcool de baixo peso molecular, tal como álcool etílico. Kuhl *et al.* descrevem na Patente U.S. 45.65.638 o uso de vários direcionadores de estrutura como metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, dimetilamina, trimetilamina, dietilamina, trietilamina, tripropilamina, etilenodiamina, propanodiamina, butanodiamina, pentanodiamina, hexanodiamina,
15 dipropilamina, benzilamina, anilina, piridina, piperidina, pirrolidina dentre outras. Rolmman *et al.* descrevem a síntese da zeólita ZSM-5 na Patente U.S. 41.39.600 utilizando como direcionador de estrutura um sal de tetraalquilamônio. Dwyer *et al.*, na patente U.S. 45.26.879, utilizam uma mistura de agentes orgânicos sendo brometo de n-propila, metiletilcetona e n-propil-amina.
20 Calvert *et al.* descrevem na Patente U.S. 4.495.166 um procedimento de síntese de zeólitas utilizando brometo de tetrapropilamônio (TPABr) e uma mistura de TPABr e *iso*-propilamina. Hellring *et al.* na Patente U.S. 5.174.981 descrevem a utilização de 2-aminometil-1-etilpirrolidina como agente direcionador de estrutura para a síntese da zeólita ZSM-5. Ácidos orgânico-sulfônicos como N-2-hidroxietilpiperazina-N-2-etanossulfônico descritos por Valyocsik *et al.* na Patente U.S. 4.439.360 são utilizados como agentes direcionadores de estrutura para a síntese da zeólita ZSM-5. Chang *et al.* descrevem na Patente U.S. 5.174.977 a utilização de 1,2-diaminociclo-hexano como agente direcionador de estrutura para a síntese do material zeolítico tipo
30 ZSM-5. Verduij *et al.* descrevem na Patente U.S. 5.783.321 a utilização de 1,6-diamino-hexano como agente direcionador de estrutura. Dwyer *et al.* descrevem na Patente U.S. 5.182.090 a síntese da zeólita ZSM-5 utilizando

uma mistura de tetrametilamônio (TMA) e de tetrapropilamônio (TPA) como agentes direcionadores de estrutura.

Em relação à síntese da zeólita Beta, Rubin *et al.* na Patente U.S. 4.554.145 descrevem a utilização do dibenzil-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano e na Patente U.S. 5.164.169, o uso de compostos derivados de tetraetilamônio como agentes direcionadores de estrutura. Cannan *et al.*, na Patente U.S. 5.139.759 sintetizam a zeólita Beta utilizando uma combinação entre um haleto de tetraetilamônio e dietanolamina como direcionadores de estrutura.

Zones *et al.* descreve na Patente US 5.785.947A a utilização de um sal de imidazólio substituído com grupamentos alquílicos lineares contendo de 1 a 10 átomos de carbono como agentes direcionadores de estrutura na síntese da zeólita ZSM-22.

Davis *et al.*, autores de uma revisão detalhada sobre a síntese de zeólitas em *Chem. Mater.* 1992, 4, 156-768, mostram que os direcionadores de estrutura utilizados nas sínteses das mais diversas zeólitas não incluem a participação do Cloreto de 1-butil-3-metil imidazólio como agente direcionador de estrutura zeolítica na síntese das zeólitas ZSM-5, Beta e ZSM-35. Adicionalmente, até o momento não foram encontrados no estado da técnica nenhum trabalho referindo-se à síntese de zeólitas ZSM-5, Beta e ZSM-35 utilizando como agente direcionador de estrutura o líquido iônico cloreto de 1-butil-3-metil imidazólio.

Sumário da Invenção

A presente invenção descreve a utilização de um líquido iônico doravante denominado de direcionador de estrutura ou agente direcionador de estrutura no processo de síntese de materiais zeolíticos na presença de um sistema contendo fontes de sílica, fontes de alumínio, compensadores de carga e água.

Uma ampla gama de direcionadores iônicos podem ser empregados. Dentre estes se pode destacar os sais de amônio quaternários, os sais de fosfônio e os sais de 1,3-dialquilimidazólio, combinados a ânions mais ou

menos coordenantes, também conhecidos como sais fundidos à temperatura ambiente ou líquidos iônicos. Muitos destes compostos são disponíveis comercialmente, como a maior parte dos sais de amônio quaternário e os sais de fosfônio, enquanto os sais de imidazólio, cujo acesso comercial é mais limitado, podem ser obtidos pela reação entre um composto alquil-imidazol apropriado e um haleto de alquila conforme descrito em Organic Synthesis 79, 234-243 (2002).

Dependendo das condições reacionais escolhidas para as sínteses dos aluminossilicatos podem ser obtidas diferentes estruturas zeolíticas. Dentre estas estruturas pode-se citar a zeólita ZSM-5, a zeólita Beta, a zeólita ZSM-35 e outras estruturas que contém sistemas cristalinos bem definidos e diferenciados.

Descrição detalhada da invenção

Misturam-se os reagentes, em proporções molares adequadas para a síntese do material zeolítico desejado, em que a relação Si/Al pode variar entre 5 e 500 dependendo do material de interesse. Adiciona-se água na quantidade desejada, preferencialmente entre 100 e 200g, compensadores de carga do tipo H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2} entre outros. Posteriormente adiciona-se o direcionador de estrutura adequado, podendo-se utilizar sais de fosfônio do tipo $(R_1)_3PCH-R_2R_3$ onde R_1, R_2 e R_3 podem ser fragmentos do tipo C_n , onde n varia de 1 a 20, ramificado, ou não. Sais de imidazólio do tipo 1,3-dialquilimidazólio combinados a ânions $[A]^-$ pouco coordenantes, como por exemplo, tetrafluoroborato $[BF_4]^-$, hexafluorofosfato $[PF_6]^-$, tetracloroaluminato $[AlCl_4]^-$ ou seus congêneres, e halogênios como por exemplo F^- , Cl^- , Br^- e I^- , e transferido para a mistura reacional previamente preparada, sob agitação, durante 5 a 60 minutos, ou até a homogeneização total dos reagentes preferencialmente entre 10 e 50 minutos, apresentando um pH básico, preferencialmente entre 10 e 13,5.

A mistura reacional é então colocada em autoclave de metal revestido, no seu interior, com teflon. A autoclave é colocada em estufa sob aquecimento.

O processo de síntese é realizado em temperaturas que vão desde a temperatura ambiente até 300°C, sendo preferencialmente utilizadas temperaturas entre 140 a 200 °C. A cristalização da fase zeolítica pode ocorrer em método estático ou sob agitação mecânica, dependendo da estrutura zeolítica desejada, e os tempos de cristalização podem variar de horas a 5 semanas, preferencialmente entre 24 horas a 14 dias.

Após o término do tempo de síntese, as zeólitas sintetizadas são filtradas e lavadas com uma quantidade de solventes adequados e então secas em estufa durante o tempo necessário para evaporação total dos solventes 10 utilizados.

O material seco é submetido a calcinação: a amostra é aquecida lentamente sob atmosfera oxidante (oxigênio ou ar) até a temperatura de decomposição do agente direcionador. A calcinação é mantida até total remoção do agente direcionador.

15 O processo apresenta como principal característica a formação seletiva da fase zeolítica modulada pelos parâmetros reacionais. Uma melhor compreensão da presente invenção e de seus fatores de modulação pode ser obtida através dos seguintes exemplos, que não são limitativos.

20 Exemplo 1

Prepara-se o gel de síntese misturando-se 18,5 g de SiO₂ aerosil 200, 0,578 g de Na₂AlO₄, numa relação molar Si/Al de 50, 8,16 g de metilbutilimidazólio (BMI.Cl), 2,44 g de NaOH e 130 g de H₂O.

25 A mistura é colocada sob agitação mecânica durante 15 minutos e logo após o gel formado é transferido para uma autoclave mantida sob aquecimento, a 180°C, em modo estático de 16h a 14 dias. Ao término da reação, o sólido resultante é lavado com 50 mL de H₂O e 50 mL de acetona e seco em estufa por 5h a 105°C.

O sólido obtido, após calcinação a 600°C ao ar, caracterizado por Difração de raios-X, mostrado na Figura 1, e por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostrado na Figura 2.

Os resultados de MEV, apresentados na Figura 2 são surpreendentes, pois se pode observar que o material apresenta esferas de morfologia e tamanho uniformes (cerca de 35 µm de diâmetro) (Figura 2a). As imagens das microesferas apresentadas com ampliações crescentes Figuras 2 (2b a 2d) permitem evidenciar que elas estão formadas a partir de aglomerados de formato de prismas hexagonais. As estruturas são observadas independentemente do tempo de cristalização.

Exemplo 2

Prepara-se o gel de síntese misturando-se 18,5 g de SiO₂ aerosil 200, 0,578 g de Na₂AlO₄, numa relação molar Si/Al de 50, 8,16 g de metilbutilimidazólio (BMI.Cl), 2,44 g de NaOH e 130 g de H₂O.

A mistura é colocada sob agitação mecânica durante 15 minutos e logo após o gel formado é transferido para uma autoclave mantida sob aquecimento, a 180°C, em agitação mecânica de 16h a 14 dias. Ao término da reação, o sólido resultante é lavado com 50 mL de H₂O e 50 mL de acetona e seco em estufa por 5h a 105°C.

O sólido obtido, após calcinação a 600°C ao ar, caracterizado por Difração de raios-X, mostrado na Figura 3.

Exemplo 3

25

Prepara-se o gel de síntese misturando-se 7,23 g de SiO₂ aerosil 200, 0,578 g de Na₂AlO₄, numa relação molar Si/Al de 20, 8,16 g de metilbutilimidazólio (BMI.Cl), 2,46 g de NaOH e 120 g de H₂O.

A mistura é colocada sob agitação mecânica durante 15 minutos e logo após o gel formado é transferido para uma autoclave mantida sob aquecimento, a 150°C, em agitação mecânica de 3 dias a 14 dias. Ao término da reação, o sólido resultante é lavado com 50 mL de H₂O e 50 mL de acetona e seco em estufa por 5h a 105°C.

O sólido obtido, após calcinação a 600°C ao ar, caracterizado por Difração de raios-X, mostrado na Figura 4.

Exemplo 4

10 Prepara-se o gel de síntese misturando-se 7,24 g de SiO₂ aerosil 200, 1,47 g de Na₂AlO₄, numa relação molar Si/Al de 8, 8,18 g de metilbutilimidazólio (BMI.Cl), 2,46 g de NaOH e 120 g de H₂O.

15 A mistura é colocada sob agitação mecânica durante 15 minutos e logo após o gel formado é transferido para uma autoclave mantida sob aquecimento, a 150°C, em modo estático de 16h até 14 dias. Ao término da reação, o sólido resultante é lavado com 50 mL de H₂O e 50 mL de acetona e seco em estufa por 5h a 105°C.

O sólido obtido, após calcinação a 600°C ao ar, caracterizado por Difração de raios-X, mostrado na Figura 5.

20

Descrição detalhada das Figuras.

Figura 1. Difratoograma de DRX da zeólita ZSM-5 obtida na presença de BMI.Cl
5 com tempos de reação de (a) 16 h, (b) 1 dia, (c) 2 dias, (d) 3 dias, (e) 7 dias, e
(f) 14 dias a 180°C com relação Si/Al de 50.

Figura 2. Análise morfológica (microscopia eletrônica de varredura, MEV) das
amostras de zeólita ZSM-5 sintetizadas utilizando-se líquido iônico BMI.Cl
10 como direcionador de estrutura (amostra correspondente à análise de DRX de
3 dias, Figura 1d).

Figura 3. Difratoograma de DRX da zeólita ZSM-5 obtida na presença de BMI.Cl
com tempos de reação de (a) 16 h, (b) 1 dia, (c) 2 dias, (d) 3 dias, (e) 7 dias, e
15 (f) 14 dias a 180°C com relação Si/Al de 50.

Figura 4. Difratoograma de DRX da zeólita Beta obtida na presença de BMI.Cl
com tempos de reação de (a) 3 dias, (b) 7 dias, e (c) 14 dias a 150°C com
relação Si/Al de 20.

20

Figura 5. Difratoograma de DRX da zeólita ZSM-35 obtida na presença de
BMI.Cl com tempos de reação de (a) 3 dias, (b) 7 dias, e (c) 14 dias a 150°C
com relação Si/Al de 8.

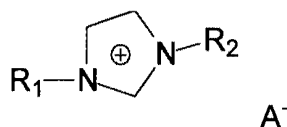
Reivindicações

1- Processo de preparação de zeólitas utilizando líquidos iônicos como agentes direcionadores de estrutura caracterizado por incluir na síntese de cristalização do material cristalino uma mistura contendo: (i) uma fonte de sílica, (ii) uma fonte de alumínio, (iii) uma fonte de sódio e (iv) um agente direcionador de estrutura, obtendo-se diferentes materiais aluminosilicatos cristalinos denominados zeólitas do tipo ZSM-5, Beta e ZSM-35.

2- Processo de preparação de zeólitas utilizando líquidos iônicos como agentes direcionadores de estrutura de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelos agentes direcionadores de estrutura poderem ser do tipo sais de fosfônio e/ou sais de dialquilimidazólio utilizados quando combinados em quaisquer proporções ou utilizados individualmente.

3- Processo de preparação de zeólitas utilizando líquidos iônicos como agentes direcionadores de estrutura de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelos ditos sais de fosfônio poderem ser do tipo $(R_1)_3PCH-R_2R_3$ onde R_1, R_2 e R_3 podem ser fragmentos do tipo C_n , em que n varia de 1 a 20, ramificado, ou não.

4- Processo de preparação de zeólitas utilizando líquidos iônicos como agentes direcionadores de estrutura de acordo com a reivindicação 2, caracterizados pelos ditos sais de dialquilimidazólio ser do tipo



onde R_1 e R_2 podem ser fragmentos do tipo C_nH_{2n+1} onde n varia de 1 a 18. Mais especificamente sais do tipo 1,3-dialquilimidazólio combinados a ânions $[A]^-$ pouco coordenantes, como por exemplo, tetrafluoroborato $[BF_4]^-$, hexafluorofosfato $[PF_6]^-$, tetracloroaluminato $[AlCl_4]^-$ ou seus congêneres.

5- Processo de preparação de zeólitas utilizando líquidos iônicos como agentes direcionadores de estrutura de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por apresentar diferentes razões Si/Al, podendo ser de 5 a 500 dependendo do material zeolítico que se queira obter, sendo preferencialmente

a razão Si/Al compreendida entre 5 a 10 para a zeólita ZSM-35, a razão Si/Al de 10 a 40 para a zeólita Beta e a razão Si/Al acima de 45 para a zeólita ZSM-5.

5 **6- Processo de preparação de zeólitas utilizando líquidos iônicos como agentes direcionadores de estrutura** de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por apresentar compensadores de carga do tipo H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2} entre outros.

10 **7- Processo de preparação de zeólitas utilizando líquidos iônicos como agentes direcionadores de estrutura** de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por apresentar uma faixa de pH básico, compreendida entre 9 e 14, sendo preferencialmente entre 10 e 13,5.

15 **8- Processo de preparação de zeólitas utilizando líquidos iônicos como agentes direcionadores de estrutura** de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por utilizar temperaturas de síntese que compreendem desde a temperatura ambiente até 300, sendo preferencialmente utilizada a temperatura compreendida entre 140 a 200°C.

20 **9- Processo de preparação de zeólitas utilizando líquidos iônicos como agentes direcionadores de estrutura** de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por apresentar tempos de sínteses compreendidos desde horas a semanas, preferencialmente de 24 horas a 14 dias.

Lista de Figuras.

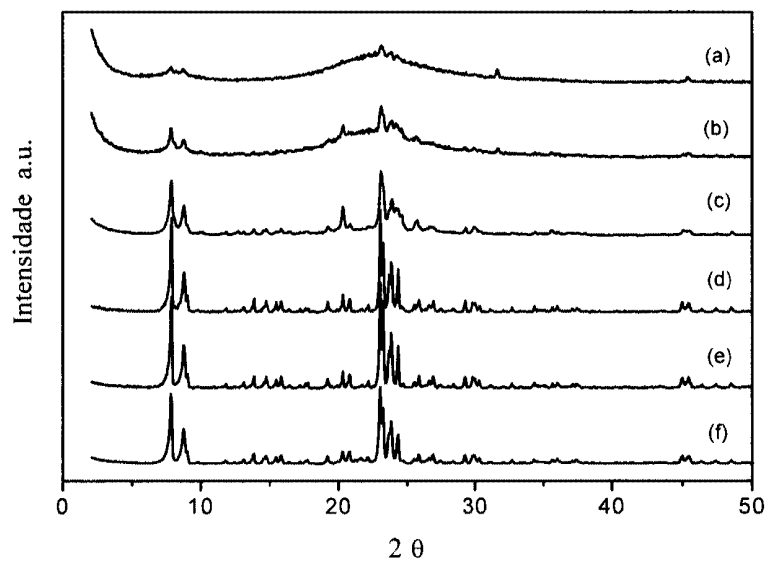


Figura 1.

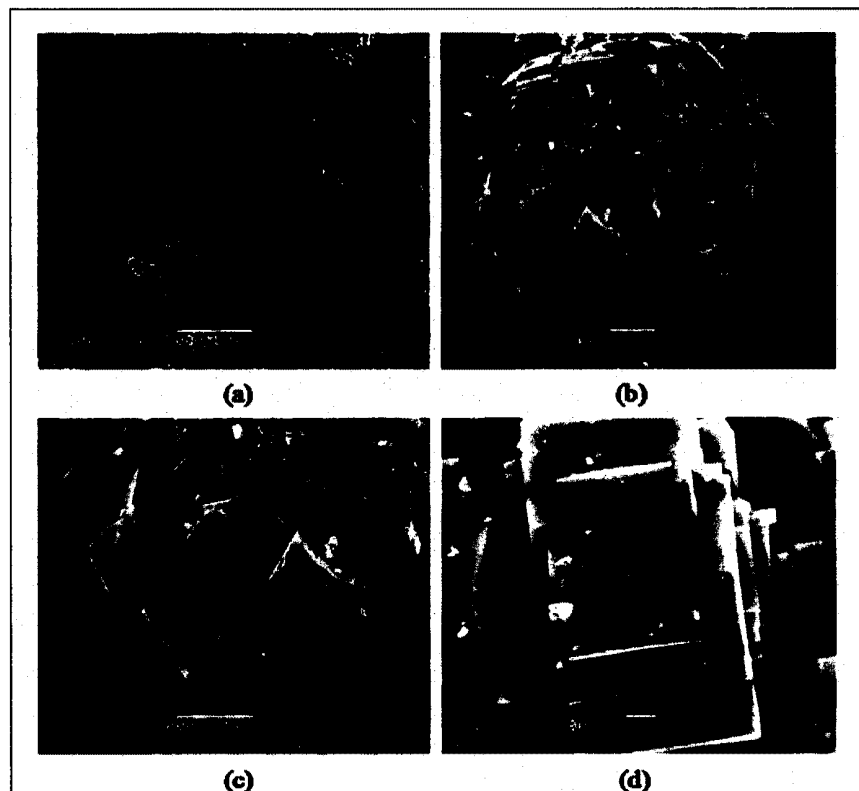


Figura 2.

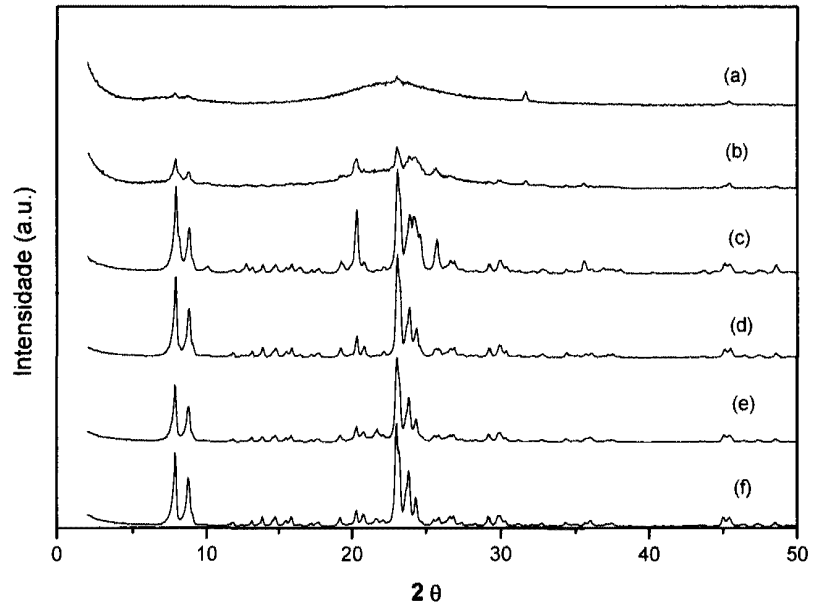


Figura 3.

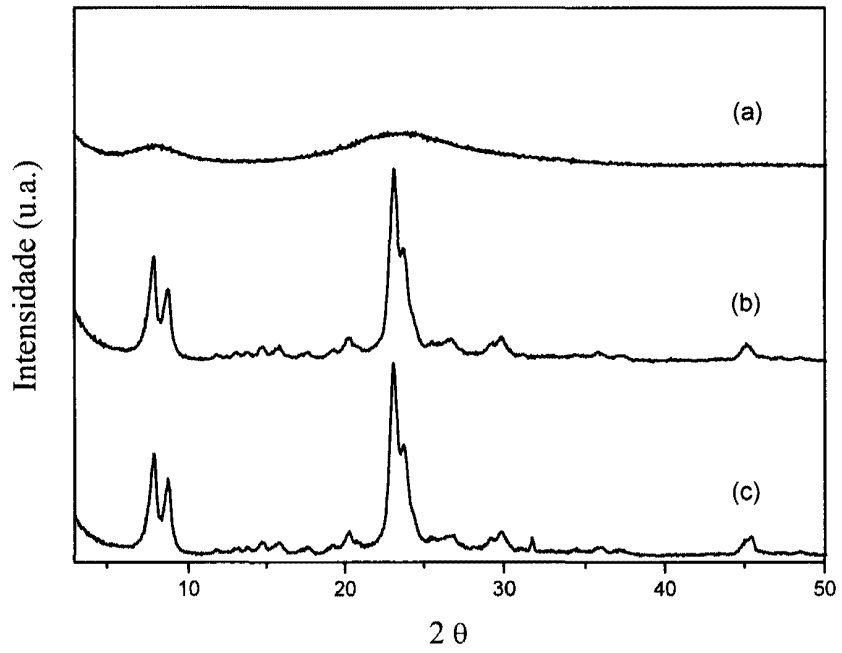


Figura 4.

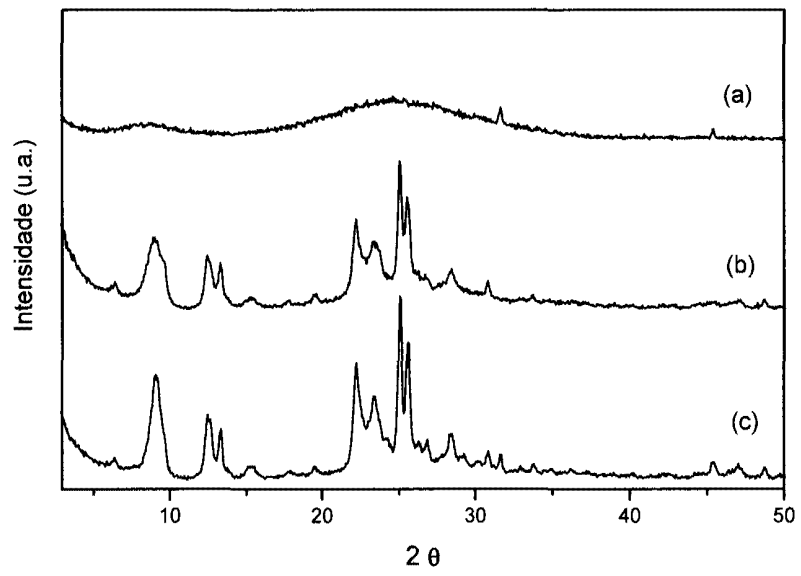


Figura 5.

RESUMO

PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE ZEÓLITAS UTILIZANDO LÍQUIDOS IÔNICOS COMO AGENTES DIRECIONADORES DE ESTRUTURA

5

A presente invenção refere-se a um processo de síntese de aluminossilicatos com estruturas zeolíticas obtidas utilizando-se líquidos iônicos como direcionadores de estrutura. As zeólitas objeto deste processo são obtidas pela reação hidrotérmica de uma mistura compreendendo uma fonte de silício, uma fonte de alumínio, compensadores de carga da estrutura zeolítica, líquidos iônicos e água. O processo permite a síntese das zeólitas do tipo ZSM-5, Beta, ZSM-35 e outras, através da escolha conveniente de componentes da mistura e das condições reacionais.