

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 807 227**

51 Int. Cl.:

C01B 39/48	(2006.01) B01J 29/80	(2006.01)
C01B 39/02	(2006.01) B01J 35/00	(2006.01)
C01B 39/38	(2006.01)	
C01B 39/40	(2006.01)	
C01B 39/42	(2006.01)	
C01B 39/46	(2006.01)	
B01J 29/44	(2006.01)	
B01J 29/67	(2006.01)	
B01J 29/74	(2006.01)	
B01J 29/12	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.07.2015 PCT/US2015/041579**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.01.2016 WO16014691**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2015 E 15824528 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 3172167**

54 Título: **Transformación interzeolita y encapsulación de metales en ausencia de un SDA**

30 Prioridad:

23.07.2014 US 201462028255 P
11.05.2015 US 201514708833

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.02.2021

73 Titular/es:

THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA (50.0%)
1111 Franklin Street, 12th Floor
Oakland, CA 94607, US y
CHEVRON U.S.A. INC. (50.0%)

72 Inventor/es:

GOEL, SARIKA;
ZONES, STACEY I. y
IGLESIA, ENRIQUE

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 807 227 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Transformación interzeolita y encapsulación de metales en ausencia de un SDA

Campo de la invención

5 La presente invención se relaciona con zeolitas que tienen metales encapsulados en la misma y con métodos para prepararlas. Más específicamente, se preparan las zeolitas por transformación interzeolita a través de síntesis hidrotérmica directa sin un SDA.

Antecedentes

10 Las zeolitas son aluminosilicatos microporosos ordenados con estructuras cristalinas bien definidas. Los vacíos de dimensiones moleculares permiten a las zeolitas catalizar reacciones químicas con reactividades y selectividades únicas. Los protocolos de síntesis para encapsular grupos metálicos dentro de las zeolitas pueden expandir la diversidad de las sustancias químicas catalíticas, posible gracias a la capacidad de los sólidos microporosos para seleccionar reactivos, estados de transición y productos con base en su tamaño y forma molecular, y para proteger sitios activos de especies más grandes que actúan como venenos titulando los sitios activos. Se pueden usar los protocolos generales para encapsular grupos metálicos dentro de zeolitas de diferente tamaño y geometría de vacíos para adaptar o seleccionar estructuras de zeolita para aplicaciones catalíticas específicas; los métodos incluyen intercambio iónico, humedad incipiente e incorporación de precursores metálicos durante la síntesis. Véase, por ejemplo, Gallezot, P., Post-Synthesis Modification I, 2002, p. 257.

20 Las aberturas dentro de las zeolitas de poros pequeños y medianos impiden los protocolos de encapsulación postsintética a través del intercambio iónico desde medios acuosos, que requieren la migración de oligómeros de oxo-metal solvatados que no pueden difundirse a través de las pequeñas aberturas en tales zeolitas. Recientemente, se han desarrollado métodos de encapsulación que explotan el uso de precursores metálicos estabilizados con ligando para evitar la precipitación prematura de precursores metálicos como oxihidróxidos coloidales a pH y temperaturas altos requeridos para la cristalización de zeolita hidrotermal. Estos protocolos han llevado a la encapsulación exitosa de los grupos Pt, Pd, Rh, Ir, Re y Ag dentro de los grupos LTA y Pt, Pd, Ru y Rh dentro de los SIG y SOD. Algunas zeolitas requieren temperaturas de síntesis que descomponen incluso precursores metálicos estabilizados con ligando. En tales casos, la encapsulación se ve obligada a colocar primero grupos de metales dentro de las zeolitas que se forman en condiciones más suaves (estructura principal) y luego someter la muestra a las condiciones que convierten esta zeolita principal en el marco previsto (estructura hija), mientras se preserva la encapsulación. Estos protocolos han llevado a la encapsulación exitosa de grupos de Pt y Ru dentro de ANA.

35 El MFI (ZSM-5) es una zeolita rica en sílice de poro medio que típicamente requiere altas temperaturas de cristalización (423-473 K) y pH (> 11) para su síntesis sin plantilla. La encapsulación en dichos materiales permanece inaccesible a través de procedimientos que implican síntesis hidrotérmica directa usando precursores metálicos estabilizados con ligando, así como el intercambio postsíntesis, excepto en el caso de cationes monovalentes o divalentes.

Sería beneficioso para la industria si hubiera métodos más eficientes y fáciles de encapsulación de metal para zeolitas ricas en sílice.

40 Goel et al: " Synthesis and Catalytic Consequences of Metal and Oxide Clusters Encapsulated within Zeolites ", en la 23rd North American Catalysis Society Meeting, 5 June 2013, XP055351999, describe la encapsulación de grupos de metales y óxidos dentro de las zeolitas.

Resumen de la invención

Se proporciona un método para encapsular un metal en una zeolita mediante el método de:

(a) insertar un precursor de metal en una zeolita de densidad de marco inferior (FD), y

45 (b) convertir la zeolita de densidad de marco más baja (FD) en una zeolita que tiene valores de densidad de marco más altos en ausencia de un agente director de estructura orgánica (SDA), en la que se realiza la conversión en una solución básica que tiene una relación NaOH/SiO₂ en el intervalo de 0.25 a 1.0 y una relación H₂O/SiO₂ mayor que 50, y a una temperatura superior a la temperatura de cristalización de la zeolita parental. Se realizar la conversión generalmente por síntesis hidrotérmica directa.

50 En una realización, el metal es Pt, Rh, Ru o Cu. En otra realización, la zeolita que tiene valores de densidad de marco más altos es ZSM-5, SSZ-35, ZSM-12 o chabazita.

En una realización, la zeolita que tiene valores de densidad estructural más altos es una zeolita rica en sílice, que tiene una relación Si/Al de 10 o más.

Entre otros factores, los inventores han descubierto que una estrategia general para la encapsulación de grupos metálicos dentro de zeolitas ricas en sílice como ZSM-5, SSZ-35, ZSM-12 o chabazita es posible explotando las transformaciones interzeolita de estructuras parentales de baja densidad de marco, como las zeolitas BEA o FAU, en estructuras hijas de zeolita, sin la necesidad de agentes directores de estructura orgánica (SDA). También se han descubierto las consecuencias catalíticas de la encapsulación selectiva de grupos metálicos (Pt, Ru, Rh, Cu) dentro de los espacios vacíos de estructuras ricas en sílice como ZSM-5.

Estas transformaciones interzeolita proporcionan una ruta general y conveniente para la encapsulación de grupos dentro de sólidos microporosos en aquellos casos en los que se puede lograr la colocación exitosa de precursores dentro de una estructura de zeolita parental de poro grande a través del intercambio postsíntesis o durante la cristalización hidrotérmica. Esta estructura parental, que contiene grupos metálicos dentro de sus vacíos microporosos, se puede recrystalizar sin pérdida de encapsulación en una estructura hija de mayor densidad de marco, por ejemplo, MFI (ZSM-5), para la cual los métodos más directos de encapsulación no están disponibles o no son prácticos. La transformación también ocurre sin el uso de un SDA. El proceso general es eficiente y fácil.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1A muestra los patrones de difracción de rayos X de los productos sintetizados a partir de BEA (Si/Al = 37.5) a través de (a) directa, (b) asistida por plantilla (usando TPABr), y (c) transformaciones asistidas por semillas (usando semillas MFI). Se llevaron a cabo las síntesis a 423 K, NaOH/SiO₂ = 0.35 (de BEA) y H₂O/SiO₂ = 65 (de BEA). Véase también la Tabla 1. La Figura 1B muestra los patrones de difracción de rayos X de los productos sintetizados a partir de zeolitas parentales FAU (Si/Al = 40) a través de (a) directa, (b) asistida por plantilla (usando TPABr) y (c) transformaciones asistidas por semilla (usando semillas MFI). Las síntesis se llevaron a cabo a 423 K, NaOH/SiO₂ = 0.50 (de FAU) y H₂O/SiO₂ = 95 (de FAU). Véase también la Tabla 1.

La Figura 2A muestra patrones de difracción de rayos X de productos MFI sintetizados por transformaciones interzeolita de BEA. Se llevaron a cabo las síntesis en la composición molar 0.35 NaOH:1.0 SiO₂:0.0133 Al₂O₃:65.0 H₂O de BEA sin semillas a 423 K. Véase también la Tabla 1. La Figura 2B muestra patrones de difracción de rayos X de productos MFI sintetizados por transformaciones interzeolita de grupos de metales que contienen FAU como zeolitas parentales. Se llevaron a cabo las síntesis en la composición molar 0.50NaOH:1.0 SiO₂:0.0125 Al₂O₃:95.0 H₂O de FAU con 10% en peso. Semillas MFI a 423 K. Véase también la Tabla 1. Revisar en todo el texto.

La Figura 3A muestra imágenes TEM y la Figura 3B muestra distribuciones de tamaño de grupos de metales de BEA parental. La Figura 3C muestra imágenes TEM y la Figura 3D muestra distribuciones de tamaño de grupos de metales de zeolitas FAU que contienen grupos de Pt, sintetizados por métodos de intercambio iónico. La Figura 3E muestra imágenes TEM y la Figura 3F muestra distribuciones de tamaño de grupos metálicos de grupos de Pt dispersos en SiO₂, sintetizados por el método de impregnación de humedad incipiente.

La Figura 4A muestra imágenes TEM y la Figura 4B muestra distribuciones de tamaño de grupos de metales de muestras de Mt que contienen Pt sintetizadas por transformaciones interzeolita de BEA. La Figura 4C muestra imágenes TEM y la Figura 4D muestra distribuciones de tamaño de grupos de metales de muestras de MFI que contienen Pt sintetizadas por transformaciones interzeolita de zeolitas FAU que contienen grupos de Pt como materiales parentales.

La Figura 5A muestra imágenes TEM de Ru que contienen MFI sintetizadas por transformación interzeolita de Ru/BEA. La Figura 5B muestra imágenes TEM de Ru que contiene MFI sintetizadas por transformaciones interzeolita de Ru que contiene FAU como zeolitas parentales. La Figura 5C muestra imágenes TEM de Rh que contiene MFI sintetizadas por transformaciones interzeolita de Rh que contiene FAU como zeolitas parentales.

Las Figuras 6A - 6D muestran representaciones esquemáticas de los factores de síntesis que limitan la encapsulación de grupos de metales dentro de MFI en una amplia gama de condiciones de síntesis. Mi representa el método de síntesis utilizado (véase Tabla 5).

Descripción detallada

La presente invención proporciona uno con un método para encapsular un metal dentro de una zeolita. El producto de zeolita es una zeolita que tiene un valor de densidad de marco más alto que la zeolita que se convierte. Por ejemplo, se puede convertir una zeolita BEA (FD 15.3) o FAU (FD 13.3) que contiene un metal o precursor metálico en una zeolita MFI (FD 18.4), STF (FD 16.9) MTW (FD 18.2) o CHA (FD 15.1) preservando la encapsulación de metal. La densidad de marco (FD) se define como T átomos/nm³, donde T representa los átomos de Si o Al en el marco de la zeolita. El valor de la densidad de marco (FD) puede ser un valor absoluto o un valor normalizado sobre la base de una estructura marco teórica totalmente de sílice. Cualquiera de los dos puede usarse, ya que los valores relativos serán consistentes al reflejar valores de densidad de marco más altos o más bajos. La conversión ocurre sin la necesidad de un SDA orgánico, mientras se conserva la encapsulación de metal. Se encuentra una aplicación particular en la conversión de estructuras de 12 anillos como BEA y FAU en estructuras de ocho o diez anillos como MFI, MTW, STF y CHA. Sin embargo, la conversión es de una zeolita de densidad de marco más baja a una zeolita de densidad de marco más alta, independientemente de la estructura del anillo.

De aplicación particular son las conversiones a zeolitas ricas en sílice que encapsulan un metal donde la relación Si/Al es 10 o superior, y preferiblemente 22, o incluso 25 o superior. Además, el precursor metálico en solución acuosa con su doble capa hidratada es a menudo más grande que el tamaño de poro del producto o la zeolita hija, por lo que el metal o el grupo de metales no se pueden insertar en la zeolita del producto utilizando métodos convencionales como el intercambio o impregnación de iones.

El presente método comprende insertar un precursor metálico en una zeolita de menor densidad de marco. Se convierte después la zeolita de densidad de marco inferior en la zeolita de marco superior en la ausencia de un agente director de estructuración (SDA). La presencia de un SDA orgánico no se requiere en el presente proceso. Típicamente, se añaden los cristales semilla de la zeolita hija o producto a la zeolita FD parental o inferior antes o durante la conversión. Sin embargo, si la zeolita FD inferior y la zeolita FD superior tienen un motivo estructural común, ni siquiera se necesitan cristales de semillas. A partir de entonces, las unidades de construcción compuestas son sustancialmente similares y los marcos secundarios de mayor densidad se pueden lograr fácilmente.

Por ausencia de un agente director de estructura (SDA) se entiende que la síntesis está libre de SDA soluble. La presente síntesis no necesita usar un reactivo SDA como en la síntesis convencional. Por lo tanto, no hay SDA soluble en la síntesis. Si bien se pueden usar semillas de una zeolita, es decir, tales semillas siendo materiales hechos como, añadidos externamente, se ha descubierto que el SDA que puede estar asociado con las semillas está atrapado en el interior de las zeolitas y no puede salir de la zeolita para impactar la síntesis. En otras palabras, la nueva zeolita no está nucleada por SDA liberada de las semillas. No hay SDA liberado de las semillas, y la síntesis permanece libre de SDA soluble.

Se ha encontrado que la conversión se produce mediante síntesis hidrotérmica directa. Se realiza generalmente la conversión en una solución básica, por ejemplo, $\text{pH} > 7$, hasta 13. La temperatura de la síntesis hidrotérmica puede ser cualquier temperatura adecuada, y puede estar por encima de la temperatura de cristalización de la zeolita FD inferior.

En la práctica del presente método, un equilibrio de las condiciones y componentes puede proporcionar resultados mejorados. Por ejemplo, se equilibra el contenido de NaOH con el tiempo y la temperatura utilizados en el método de conversión. En la conversión, en general, la sílice y la alúmina son aportadas por la fuente de zeolita (por ejemplo, FAU) y cualquier semilla. La relación NaOH/SiO_2 varía de 0.25 a 1.00, y la relación $\text{H}_2\text{O/SiO}_2$ es mayor de 50. El tiempo para la conversión en una realización varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 80 horas, y en una realización, la temperatura es superior a la temperatura de cristalización de la zeolita FD inferior, que en general puede ser mayor que $85\text{ }^\circ\text{C}$, en el intervalo de $85\text{-}130\text{ }^\circ\text{C}$, o incluso mayor, por ejemplo, mayor que $130\text{ }^\circ\text{C}$, como en el intervalo de $130\text{-}160\text{ }^\circ\text{C}$.

Entre los ejemplos de zeolitas de baja densidad de marco adecuadas se incluyen zeolitas Y, BEA y FAU. Los ejemplos de zeolitas adecuadas de mayor densidad estructural incluyen MFI (ZSM-5), CHA (chabazita), STF (SSZ-35) y MTW (ZSM-12).

Se puede aplicar el presente método a la encapsulación de cualquier metal que no pueda intercambiarse con iones o impregnarse directamente en los poros de la zeolita hija. Ejemplos de los muchos metales que pueden encapsularse con éxito mediante la presente invención, sin usar un SDA, son Pt, Rh, Ru o Cu, así como Co, Fe, V, IR, Pd, Re, Ag y Au. Se agrega generalmente el metal generalmente a la zeolita FD inferior como precursor de metal. El precursor metálico puede ser un complejo de amina o etilendiamina. El precursor metálico también puede ser un metal ligado.

En una realización del presente proceso, la zeolita FD inferior utilizada es BEA o FAU, el metal es Pt, Rh o Ru y la zeolita FD superior es ZSM-5 (MFI).

En una realización del presente proceso, la zeolita con FD inferior utilizada es una zeolita Y. También puede ser FAU. El metal es cobre encapsulado y la zeolita FD superior es chabazita, SSZ-35 o ZSM-12. El encapsulado de cobre en chabazita por el presente proceso tiene ventajas particulares con respecto a aplicaciones útiles y simplicidad.

También se ha descubierto que mediante el presente proceso de no usar un SDA, se puede controlar mejor la posición del metal dentro de la zeolita hija o producto, por ejemplo, chabazita, SSZ-35 y ZSM-12, en una posición ventajosa. Tal posicionamiento permite excelentes ventajas catalíticas. El presente proceso permite un mejor control sobre la colocación del metal. Esto es de particular utilidad cuando se crea una zeolita chabazita encapsulando cobre.

En general, por lo tanto, se puede lograr la encapsulación de grupos metálicos, por ejemplo Pt, Ru, Rh, Cu, dentro de las zeolitas FD más altas en sílice, tales como ZSM-5, SSZ-35, ZSM-12 o chabazita, mediante el proceso simple de la presente invención que implica el intercambio de precursores de metales catiónicos en una zeolita parental (BEA, FAU), reduciéndolas con H_2 para formar grupos de metales y transformando estas zeolitas en marcos hijas de mayor densidad en condiciones hidrotermales. Estas transformaciones pueden requerir semillas de la zeolita FD más alta para convertir las zeolitas parentales FAU, y pueden ocurrir con la retención de grupos encapsulados. Las semillas también se pueden usar con BEA como la zeolita parental o baja en FD, pero pueden no ser necesarias

cuando se convierte a MFI (ZSM-5). Los grupos de tamaño uniforme (por ejemplo, 1.3-1.7 nm) y que exponen superficies limpias y accesibles generalmente se forman en zeolitas BEA y FAU, permaneciendo su tamaño esencialmente sin cambios tras la transformación en el ZSM-5. Se encontró que la encapsulación en ZSM-5 mediante síntesis hidrotérmica directa no tuvo éxito porque los precursores metálicos se precipitaron prematuramente al pH y a las temperaturas requeridas para la síntesis de MFI. La introducción retrasada de precursores metálicos y F⁻ (en lugar de OH⁻) como agente mineralizante en síntesis hidrotérmicas aumentó las selectividades de encapsulación, pero permanecieron más bajas que las logradas mediante la presente invención (transformaciones interzeolita).

Estas interconversiones de la presente invención proporcionan una estrategia general y robusta para la encapsulación de metales cuando se pueden introducir precursores mediante intercambio en una zeolita que se puede transformar en zeolitas hijas objetivo con densidades de marco más altas, ya sea espontáneamente o usando semillas.

Se proporcionan los siguientes ejemplos con el fin de ilustrar adicionalmente la presente invención. Los ejemplos son solo ilustrativos y no pretenden ser limitantes.

15 Ejemplos 1-4

Los materiales usados en los Ejemplos 1-4 incluyen SiO₂ ahumado (Cab-O-Sil, HS-5, 310 m² g⁻¹), NaOH (99.995%, Sigma Aldrich), FAU (CBV780, Zeolyst, H-FAU, Si/Al = 40), BEA (CP811E-75, Zeolyst, H-BEA, Si/Al = 37.5), bromuro de tetrapropilamonio (TPABr; 98%, Sigma Aldrich), NaAlO₂ (anhidro, Riedel-de Haen, técnico), Al(NO₃)₃·9H₂O (> 98%, Strem Chemical), NH₄F (> 98%, Fluka), ortosilicato de tetraetilo (TEOS; 98%, Sigma Aldrich), [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂ (99.99%, Alfa Aesar), Rh(NH₂CH₂CH₂NH₂)₃Cl₃·3H₂O (≥ 99.5%, Aldrich), RuCl₃ (45-55% en peso Ru, Sigma Aldrich), sílice coloidal Ludox AS-30 (30% en peso de suspensión en H₂O, Sigma Aldrich), [Ru(NH₃)₆]Cl₃ (98%, Aldrich), tolueno (≥ 99.9%, Aldrich), 1,3,5-trimetilbenceno (98%, Aldrich), 1,3,5-triisopropilbenceno (98%, Aldrich), He (99.999%, Praxair), Aire (99.999%, Praxair), 0.5% de O₂/He (99.999%, Praxair), 9% de H₂/He (99.999%, Praxair) y H₂ (99.999%, Praxair) que se usaron tal como se recibieron.

25 Cristales de semillas ZSM-5

En una síntesis típica, se añadieron 649 g de agua, 740 g de 1 mol L⁻¹ NaOH (reactivo Baker), 98 g de bromuro de tetrapropilamonio (Kodak Chemicals) a 872 g de SiO₂ coloidal de Ludox AS-30 (Dupont). Se transfirió la mezcla de síntesis luego a un autoclave de acero inoxidable revestido con Hastelloy (3.8 L), se sometió a prueba de presión y se mantuvo a 423 K durante 4 días en un horno de convección bajo rotación (78 rpm). Después de 4 días, se enfrió el autoclave y se recogió el sólido resultante por filtración y se lavó con agua desionizada hasta que los líquidos de enjuague alcanzaron un pH de 7-8. El producto resultante fue MFI cristalino (Si/Al ~ 300), confirmado por difracción de rayos X en polvo.

Ejemplo 1

En una síntesis típica, se añadió zeolita BEA (Si/Al = 37.5) o FAU (Si/Al = 40) (0.5-1.0 g) a una solución acuosa de NaOH, en la que se agregaron los cristales semilla MFI o los agentes de dirección de estructura (TPABr) para preparar mezclas finales con las composiciones molares enumeradas en la Tabla 1 a continuación. Se colocaron estas mezclas dentro de recipientes de polipropileno sellados (Nalgene, 125 cm³) y se homogeneizaron por agitación magnética vigorosa (400 rpm) durante 1 hora a temperatura ambiente. Después se transfirió la mezcla a un autoclave de acero inoxidable con revestimiento de Teflón y se mantuvo a 423 K durante 24-40 h bajo condiciones estáticas. Se recogieron los sólidos resultantes por filtración a través de un embudo de filtro Buchner de disco sinterizado (Chemglass, 150 ml, F) y se lavaron con agua desionizada (resistividad de 17,9 MΩ) hasta que los líquidos de enjuague alcanzaron un pH de 7-8. La muestra se trató en un horno de convección a 373 K durante la noche y se definió el rendimiento sólido del producto resultante como

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{\text{Producto (g)}}{\text{Zeolita parental (g)}} \times 100 \quad (1)$$

Después se calentó el producto resultante en aire (1.67 cm³ g⁻¹ s⁻¹) a 623 K a 0.03 K s⁻¹ y se mantuvo a esta temperatura durante 3 horas. Se indicaron las muestras después del tratamiento como MFIB, MFIB-T, MFIB-S, cuando se sintetizaron a partir de BEA, y MFI_F, MFI_{F-T}, MFI_{F-S}, cuando se sintetizaron a partir de FAU, en la interzeolita directa, asistida por plantilla y transformaciones asistidas por semillas, respectivamente.

Tabla 1 Composiciones molares de síntesis inicial, fase del producto y rendimiento de las muestras^a

^aNaOH/SiO₂ = 0.35, H₂O/SiO₂ = 65 para transformaciones de BEA y NaOH/SiO₂ = 0.5, H₂O/SiO₂ = 95

Nombre de Muestra	Zeolita parental (Si/Al)	% en peso de semillas MFI ^b	Tiempo de síntesis (h)	(SDA/Semilla) Adicional b	Fase de Producto	Rendimiento d (%)	Producto (Si/Al)
MFIB	BEA(37.5)	0	24	-	MFI	51.0	13
MFI _B -T	BEA(37.5)	0	24	TPABr	MFI	52.0	35
MFI _B -S	BEA(37.5)	10	24	Semillas	MFI	51.8	23
Pt/MFI _B	Pt/BEA (37.5)	10	30	Semillas	MFI	52.5	26
Ru/MFI _B	Ru/BEA (37.5)	10	30	Semillas	MFI	52.0	29
MFI _F	FAU(40)	0	40	-	Amor.	83.0	-
MFI _F -T	FAU(40)	0	40	TPABr	MFI	63.7	33
MFI _F -S	FAU(40)	10	40	Semillas	MFI	51.8	21
Pt/MFI _F	Pt/FAU(40)	10	40	Semillas	MFI	53.4	29
Ru/MFI _F	Ru/FAU(40)	10	40	Semillas	MFI	62.5	25
Rh/MFI _F	Rh/FAU(40)	10	40	Semillas	MFI	61.8	28

para FAU a 423 K.

b

$$\text{Semilla (\% en peso)} = \frac{\text{material semilla (g)}}{\text{Zeolita parental (g)}} \times 100$$

c La composición molar de síntesis inicial excluye la cantidad de SiO₂ de material de semilla.

d

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{\text{Producto (g)}}{\text{Zeolita parental (g)}} \times 100$$

Ejemplo 2

Se prepararon los metales (M = Pt, Ru, Rh) encapsulados dentro de BEA o FAU por intercambio iónico a partir de soluciones acuosas de Pt(NH₃)₄(NO₃)₂, [Rh(NH₂CH₂CH₂NH₂)₃]Cl₃·3H₂O o [Ru(NH₃)₆]Cl₃ (relación de masa 10:1 de H₂O:zeolita, para lograr ~ 1% en peso de contenido de metal) a 353 K por agitación magnética (400 rpm) durante 8 h. Se recogieron los sólidos obtenidos por filtración a través de un embudo de filtro Buchner de disco sinterizado (Chemglass, 150 ml, F) y se lavaron con agua desionizada hasta que los líquidos de enjuague alcanzaron un pH de 7-8. Después se trataron estas muestras en un horno de convección a 373 K durante la noche y se calentaron en aire (1.67 cm³ g⁻¹ s⁻¹) a 623 K a 0.03 K s⁻¹ y se mantuvieron durante 3 horas; se expusieron los precursores metálicos luego a un flujo de 9% de H₂/He (1.67 cm³ g⁻¹ s⁻¹) y se calentaron a 573 K a 0.03 K s⁻¹ y se mantuvieron durante 2 horas. Después de este tratamiento, se pasivaron las muestras en flujo de 0.5% de O₂/He (1.67 cm³ g⁻¹ s⁻¹) durante 1 hora a temperatura ambiente antes de la exposición al aire ambiente. Se indicaron las muestras resultantes después del tratamiento como M/BEA y M/FAU (M = Pt, Ru, Rh), sintetizadas a partir de BEA y FAU, respectivamente.

15 Ejemplo 3

Se logro la encapsulación de grupos metálicos dentro de MFI mediante transformaciones interzeolita, consistentes con la presente invención, de M/BEA (M=Pt, Ru), usando muestras de M/BEA como zeolitas parentales. Se agregaron muestras de M/BEA (M=Pt, Ru) (0.5-1.0 g) a una solución acuosa de NaOH para preparar mezclas con las composiciones molares enumeradas en la Tabla 1. Estas mezclas se colocaron en recipientes de polipropileno

5 sellados (Nalgene, 125 cm³) y se homogenizaron por agitación magnética vigorosa (400 rpm) durante 1 hora a temperatura ambiente. La mezcla se transfirió luego a un autoclave de acero inoxidable con revestimiento de Teflón y se mantuvo a 423 K bajo condiciones estáticas durante 30 horas. Se recogieron los sólidos resultantes por filtración a través de un embudo de filtro Buchner de disco sinterizado (Chemglass, 150 ml, F) y se lavaron con agua desionizada hasta que los líquidos de enjuague alcanzaron un pH de 7-8. Después se trataron las muestras en aire ambiente a 373 K durante la noche y se calentaron en aire (1.67 cm³ g⁻¹ s⁻¹) a 673 K a 0,03 K s⁻¹ y se mantuvieron durante 3 horas; se expusieron después los precursores metálicos a un flujo de 9% de H₂/He (1.67 cm³ g⁻¹ s⁻¹) y se calentaron a 623 K a 0.03 K s⁻¹ y se mantuvieron durante 2 horas. Después de este tratamiento, las muestras se pasivaron en flujo de 0.5% de O₂/He (1.67 cm³ g⁻¹ s⁻¹) durante 1 hora a temperatura ambiente antes de la exposición al aire ambiente. Se indicaron las muestras resultantes después del tratamiento como M/MFI_B (M = Pt, Ru), sintetizadas mediante transformaciones interzeolita de zeolitas parentales M/BEA.

Ejemplo 4

15 También se puede realizar la encapsulación de grupos de metal dentro de MFI mediante transformaciones interzeolita de M/FAU (M=Pt, Ru, Rh), usando muestras de M/FAU como zeolitas parentales. Se agregaron muestras de M/FAU (M = Pt, Ru, Rh) (0.5-1.0 g) a una solución acuosa de NaOH junto con 10% en peso de semillas MFI (% en peso con base en FAU parental) para preparar mezclas con las composiciones molares enumeradas en la Tabla 1. Todos los pasos de síntesis y tratamiento posteriores fueron idénticos a los descritos para las muestras M/MFI_B sintetizadas mediante la transformación interzeolita de muestras M/BEA. Se indicaron las muestras resultantes después del tratamiento como M/MFI_F (M=Pt, Ru, Rh), sintetizadas mediante transformaciones interzeolita de zeolitas parentales de M/FAU.

Caracterización estructural para los Ejemplos 1-4

25 Se demostraron la identidad y la pureza de fase de las zeolitas del producto, así como la ausencia de grandes grupos de metales por difracción de rayos X en polvo (radiación Cu K α λ = 0.15418 nm, 40 kV, 40 mA, Bruker D8 Advance). Se midieron los difractogramas para valores de 2 θ de 5-50° a intervalos de 0.02° con un tiempo de exploración de 2s. Se midieron los contenidos de Si, Al, Na y metal (Pt, Ru o Rh) mediante espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (espectrómetro IRIS Intrepid; Galbraith Laboratories). Se determino la dispersión de los grupos metálicos mediante captaciones de quimisorción de H₂ usando métodos volumétricos. Se calentaron las muestras a 623 K a 0.03 K s⁻¹ en flujo de H₂ (1.67 cm³ s⁻¹ g⁻¹) y se mantuvieron durante 1 hora y luego se evacuaron durante 1 hora a 623 K para eliminar el hidrógeno débilmente adsorbido antes de enfriarse a 298 K. Se midieron las absorciones de quimisorción de hidrógeno a 298 K y 5-50 kPa de H₂ en muestras que contienen metal. Se determinaron las dispersiones a partir de la diferencia entre las captaciones de H₂ totales e irreversibles, extrapoladas a presión cero, usando una estequiometría de adsorción 1:1 H: M_{superficie} (M = Pt, Ru, Rh). Se tomaron imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) con el microscopio Philips/FEI Tecnai 12 operado a 120 kV. Antes del análisis TEM, se suspendieron las muestras en etanol y se dispersaron en películas de carbono ultradelgado/carbono Holey soportadas en rejillas de Cu de malla 400 (Ted Pella Inc.). Se determinaron las distribuciones de tamaño de los grupos de metales midiendo más de 300 grupos para cada muestra. Se calcularon los diámetros del grupo promediados en superficie, d_{TEM}, usando

$$d_{TEM} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (2)$$

40 donde n_i es el número de cristalitos que tienen un diámetro d_i. Se usaron también las distribuciones de tamaño derivadas de TEM para calcular el índice de dispersión (DI) de los grupos de metales. El valor DI está dado por el diámetro promedio de superficie (d_{TEM}; Ec. 2) dividido por el diámetro promedio nominal (d_n = $\sum n_i d_i / \sum n_i$) [30].

$$\text{Índice de Dispersión (DI)} = \frac{d_{TEM}}{d_n} = \frac{\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}}{\frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}} \quad (3)$$

45 Este parámetro es una medida de la heterogeneidad del tamaño del grupo de grupos de metales, con un valor de unidad que refleja grupos unimodales y valores menores de 1.5 que indican distribuciones de tamaño relativamente uniformes.

Mediciones de rata catalítica para los ejemplos 2-4

50 Se midieron las ratas de hidrogenación de tolueno, 1,3,5-trimetilbenceno (1,3,5-TMB) y 1,3,5-triisopropilbenceno (1,3,5-TIPB) en muestras de catalizador diluidas con SiO₂ ahumado (Cab-O-Sil, HS-5, 310 m² g⁻¹) utilizando un reactor tubular de cuarzo con dinámica de flujo de tapón. Se logró la dilución mezclando íntimamente a una proporción de masa diluyente/catalizador de 10, convirtiendo en pellas y tamizando los gránulos para retener agregados de 0.18-0.25 mm de diámetro. Se mezclaron estos gránulos (5-25 mg) con gránulos de cuarzo lavados con ácido de tamaño similar (Fluka, purificado con ácido, 1.0 g, 0.18-0,25 mm). Se usó dicha dilución para evitar la concentración de intrapellas o lecho y los gradientes de temperatura.

5 Se trataron las muestras previamente reducidas y pasivadas en H₂ que fluía (1.67 cm³ g⁻¹ s⁻¹) calentándolas a 623 K a 0.03 K s⁻¹ y manteniéndolas durante 1 hora antes de medir las ratas de hidrogenación. Se midieron las ratas de hidrogenación de areno con 0.35 kPa de tolueno o 0.26 kPa de 1,3,5-TMB o 0.15 kPa de 1,3,5-TIPB y 100 kPa de H₂ a 473 K. Se pueden difundir tolueno (0.59 nm de diámetro cinético), pero no 1,3,5-TMB (diámetro cinético de 0.74 nm) para MFI (0.53 x 0.56 nm) y 1,3,5-TIPB para BEA (apertura de ~0,70 nm) y FAU (apertura de 0.74 nm), a través de las aberturas de las zeolitas y acceder a sitios activos contenidos dentro de los vacíos zeolíticos. Las ratas se informan como ratas de rendimiento, definidas como ratas de hidrogenación normalizadas por el número de átomos de metal de superficie determinados a partir de la absorción de quimisorción de hidrógeno. Se midieron las concentraciones de reactivo y producto por cromatografía de gases (Agilent 6890GC) usando una columna capilar de metil-silicona (HP-1; 50 mx 0.25 mm, espesor de película de 0.25 µm) conectada a un detector de ionización de llama. El cuarzo, el SiO₂ ahumado o las zeolitas libres de metales no dieron ratas de hidrogenación detectables para ninguno de estos reactivos y las ratas medidas no dependieron del grado de dilución o del tiempo en la corriente para ninguno de los catalizadores, lo que es consistente con la ausencia de gradientes de temperatura o concentración y de desactivación detectable.

15 Las transformaciones interzeolita pueden proporcionar una ruta sintética alternativa para la encapsulación de grupos de metales dentro de vacíos zeolíticos, cuando se puede usar una zeolita de menor densidad de marco y aberturas más grandes para contener inicialmente precursores o grupos de metal, particularmente precursores metálicos de mayor valencia. Dichos materiales se pueden convertir posteriormente en una zeolita con una densidad de marco más alta y aberturas más pequeñas mientras se retienen las especies encapsuladas dentro de los vacíos zeolíticos.

20 Las transformaciones interzeolita pueden convertir estructuras con densidades de marco más bajas en aquellas con densidades de marco más altas, que tienden a ser termodinámicamente más estables. Estas interconversiones pueden evitar plantillas orgánicas costosas y/o disminuir los tiempos de cristalización. Esto sería de particular valor en la preparación de zeolitas de densidad de marco más alta que tengan una relación Si/Al más alta, por ejemplo, mayor que 10, o incluso 50. También pueden proporcionar rutas más generales para encapsular grupos dentro de esas zeolitas que de otro modo requerirían temperaturas de síntesis que conducen a la descomposición de precursores metálicos durante las síntesis hidrotermales, incluso para precursores que contienen ligandos protectores. La termodinámica típicamente permite transformaciones que aumentan la densidad de marco de la zeolita (FD; aquí se informa como átomos T/nm³), pero no todos estos procesos son accesibles cinéticamente bajo las condiciones hidrotérmicas que se requieren para la síntesis de estructuras hijas.

30 Se pueden recrystalizar BEA (FD 15.3) y FAU (FD 13.3) en zeolitas con densidades marco más altas en solución acuosa de NaOH a temperaturas superiores a las que provocan sus propias cristalizaciones respectivas de precursores de sílice-alúmina amorfas bajo condiciones hidrotérmicas (360-400 K). Se sintetizaron exitosamente las muestras cristalinas de MFI (FD 18.4) a partir de BEA, en presencia o ausencia de semillas MFI, usando soluciones acuosas de NaOH bajo presiones autógenas a 423 K (composiciones molares, Tabla 1). Por lo tanto, se concluyó que esta transformación puede ocurrir espontáneamente, sin obstáculos cinéticos significativos, e incluso en la ausencia de semillas MFI o agentes de dirección de estructura orgánica (SDA).

40 Las estructuras marco y las unidades de construcción compuestas (CBU) de las zeolitas BEA parental e MFI hija incluyen un motivo estructural de *mor* común, mientras que FAU e MFI carecen de una CBU tan común. Parece plausible, por lo tanto, que una CBU, presente en BEA y requerida para formar MFI, permanezca esencialmente intacta dentro de los intermedios derivados de BEA durante su conversión a MFI; esta CBU puede ayudar a la nucleación local de las MFI y, al hacerlo, reducir los obstáculos cinéticos, lo que permite que se produzca la transformación de BEA en MFI incluso sin semillas. Como consecuencia, las transformaciones de BEA a MFI (difractogramas de rayos X, (Fig. 1A)), que contienen *mor* como una unidad de construcción común, se vuelven cinéticamente factibles. Esta CBU común podría servir como mediador cinético para nuclear la estructura hija, lo que sugiere que las zeolitas que contienen elementos comunes de CBU pueden superar las barreras cinéticas que obstruyen sus interconversiones en la dirección dictada por la tendencia termodinámica de las zeolitas a formar estructuras con mayores densidades estructurales.

50 En la presencia de una CBU común entre las zeolitas parentales y productoras, o en ausencia de ella, las semillas del producto en la síntesis ayudan a la nucleación de cristales de MFI y lo hace más efectivamente a partir de intermedios formados a partir de zeolitas parentales que a partir de sílice amorfa y geles de alúmina, lo que resulta en tiempos de síntesis significativamente más cortos. Como resultado, dichos protocolos pueden proporcionar rutas alternativas para la síntesis de algunas zeolitas; tales rutas pueden acortar los tiempos de cristalización y disminuir el coste y el impacto ambiental asociado con las fracciones orgánicas.

Ejemplos 5-8

55 Los ejemplos en esta sección describen la síntesis, la caracterización estructural y las propiedades catalíticas de los grupos de metales Pt, Ru y Rh dentro de las zeolitas parentales BEA y FAU, con la intención de usar estos materiales para su posterior conversión a MFI. Se sintetizaron los metales que contienen BEA y FAU (M/BEA y M/FAU, respectivamente; M = Pt, Ru, Rh) mediante intercambio iónico con precursores de Pt, Rh y Ru en soluciones acuosas de [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂, [Ru(NH₃)₆]Cl₃ or [Rh(NH₂CH₂CH₂NH₂)₃]Cl₃·3H₂O a 353 K (usando los procedimientos descritos en el Ejemplo 2).

Se muestran las imágenes TEM de grupos de Pt dispersadas en zeolitas BEA y FAU después del intercambio y tratamiento térmico en flujo de aire a 623 K durante 3 horas y en H₂ a 573 K durante 2 horas en las Figuras 3A, 3C y 3E. Estas imágenes muestran la presencia de pequeños grupos de Pt en BEA ($d_{\text{TEM}} = 1.6$ nm; Tabla 2 a continuación, calculada usando la Ec. 2) y FAU ($d_{\text{TEM}} = 1.7$ nm; Tabla 2); estos grupos están distribuidos de forma estrecha en tamaño (DI = 1.07 y 1.03 para BEA y FAU, respectivamente; Tabla 2, de la Ec. 3) y residen en todos los cristales de zeolita. Las valoraciones quimisorptivas de las superficies metálicas con H₂ dieron dispersiones fraccionales de Pt de 0.88 para Pt/BEA y 0.78 para Pt/FAU (Tabla 2); estos valores corresponden a diámetros promedio de grupo (d_{chem}) de 1.3 y 1.4 nm, respectivamente, cuando los grupos son esféricos y tienen la densidad a granel de metal Pt. Por el contrario, los grupos de Pt a una carga similar y preparados por impregnación de humedad incipiente de SiO₂ mesoporoso con el mismo precursor metálico son más grandes ($d_{\text{TEM}} = 2.4$ nm, $d_{\text{chem}} = 1.8$ nm; Tabla 2) y más ampliamente distribuidos (DI = 1.96; Tabla 2) que en muestras de Pt/BEA y Pt/FAU, lo que sugiere que el confinamiento dentro de pequeños vacíos de zeolita inhibe la sinterización y la ampliación concomitante de la distribución del tamaño del grupo. Los diámetros de los grupos de Pt derivados de la quimisorción (1.3-1.4 nm) en estas muestras zeolíticas coinciden bien con los medidos por TEM (1.4-1.7 nm), lo que indica que los grupos detectables por microscopía contienen superficies limpias accesibles para la quimisorción por tituladores H₂ y que se eliminaron completamente los ligandos presentes durante la síntesis mediante los tratamientos térmicos utilizados. De manera similar, los grupos Ru dispersos en BEA y los grupos Ru y Rh en FAU muestran valores d_{TEM} de 1.4, 1.7 y 1.5 nm, valores DI de 1.08, 1.16 y 1.09 y valores d_{chem} de 1.4, 1.5 y 1.3 nm, respectivamente, también consistentes con la presencia de grupos de metales pequeños, uniformes y limpios dispersos en todas las zeolitas BEA y FAU.

Tabla 2 Cargas de metal, dispersiones, tamaños promedio y dispersión de grupos de metales dispersos en SiO₂ BEA e MFI.

Muestra	Carga de metal (% en peso) ^a	D ^b	d_{chem}^c (nm)	d_{TEM}^d (nm)	Índice de dispersión (DI)
Pt/SiO ₂	0.79	0.61	1.8	2.4	1.96
Ru/SiO ₂	0.51	0.22	3.7	4.8	-
Rh/SiO ₂	1.10	0.60	1.8	2.1	-
Pt/BEA	0.85	0.88	1.3	1.6	1.07
Ru/BEA	0.64	0.63	1.4	1.4	1.08
Pt/FAU	1.23	0.78	1.4	1.7	1.03
Ru/FAU	0.95	0.59	1.5	1.7	1.16
Rh/FAU	0.80	0.85	1.3	1.5	1.09
Pt/MFI _B	1.01	0.80	1.4	1.7	1.41
Ru/MFI _B	1.23	0.70	1.2	1.3	1.16
Pt/MFI _F	1.23	0.75	1.5	1.0	1.08
Ru/MFI _F	1.33	0.72	1.2	1.5	1.16
Rh/MFI _F	1.55	0.96	1.1	1.5	1.09

^aAnalizado por espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente.

^bDispersión de metales estimada a partir de quimisorciones de H₂.

^cDiámetro promedio del grupo estimado a partir de la dispersión metálica obtenida de las mediciones de quimisorción H₂.

^dDiámetro promedio del grupo ponderado por área superficial (d_{TEM}) estimado a partir del análisis TEM: $d_{\text{TEM}} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$.

Las pequeñas aberturas en las zeolitas les permiten tamizar reactivos y productos con base en su tamaño molecular. Se pueden usar las ratas de reacción relativas para reactivos pequeños y grandes en sitios que residen dentro de ubicaciones accesibles e inaccesibles para evaluar la fracción del área de superficie metálica que reside dentro de

vacíos de zeolita. Se usaron las ratas de hidrogenación de tolueno y reactivos de 1,3,5-TIPB (0.59 nm y 0.84 nm de diámetros cinéticos respectivos) para confirmar la presencia predominante de grupos de metales (Pt, Ru, Rh) dentro del BEA parental (apertura de ~0.7 nm) y materiales FAU (apertura de 0.74 nm). El tolueno, pero no el 1,3,5-TIPB, puede acceder a sitios metálicos activos encapsulados dentro de los vacíos BEA y FAU a través de la difusión a través de sus vacíos y aberturas interconectados.

Se determinaron las selectividades de encapsulación midiendo primero las ratas de hidrogenación de reactivos pequeños (tolueno) y grandes (1,3,5-TIPB) en grupos no restringidos dispersos en SiO₂ ($\chi_{\text{SiO}_2} = r_{\text{tolueno}}/r_{1,3,5\text{-TIPB}}$); esta relación de rata refleja la reactividad relativa de estas dos moléculas reactivas en ausencia de restricciones de difusión. Se puede usar una medición similar de esta relación en muestras de metal-zeolita (χ_{zeolita}) para determinar el parámetro de selectividad de encapsulación ($\phi = \chi_{\text{zeolita}}/\chi_{\text{SiO}_2}$), que refleja la relación del área de la superficie de todos los grupos en la muestra a la de grupos en ubicaciones (totalmente accesibles) fuera de los cristales de zeolita. La selectividad de encapsulación es, por lo tanto, un indicador riguroso de la medida en que las superficies activas están contenidas dentro de redes microporosas, a las que puede acceder el tolueno (pero no el 1,3,5-TIPB). Este parámetro de selectividad de encapsulación se acerca a la unidad para grupos con acceso sin obstáculos a los reactivos, tal como los de las superficies externas de zeolita. Los valores de ϕ mucho más grandes que la unidad (~ 10, que indica que > 90% de las superficies metálicas activas residen dentro de vacíos zeolíticos), en contraste, proporcionan evidencia de que los grupos de metal residen predominantemente en regiones que restringen el acceso a los reactivos grandes y, por lo tanto, son tomados aquí como evidencia de encapsulación exitosa.

Las reacciones de hidrogenación de tolueno y 1,3,5-TIPB condujeron a la formación exclusiva respectiva de metilciclohexano y (cis- y trans-)1,3,5-tri-isopropilciclohexano en todas las muestras. La Tabla 3 a continuación muestra las ratas de rendimiento de hidrogenación de areno en los grupos Pt, Ru, Rh dispersados en BEA (M/BEA), FAU (M/FAU) y SiO₂ (M/SiO₂). Las ratas de rendimiento de hidrogenación de tolueno fueron muy similares en Pt/BEA y Pt/FAU que en Pt/SiO₂ (Tabla 3), lo que es consistente con la ausencia de efectos de tamaño de grupo o restricciones de difusión para las reacciones de tolueno. En contraste, las ratas de rendimiento de 1,3,5-TIPB fueron mucho más bajas que en Pt/BEA y Pt/FAU que en Pt/SiO₂ (por factores de 44 y 38, respectivamente, Tabla 3), lo que indica que 1,3,5-TIPB no puede acceder a la mayoría de los grupos en muestras BEA y FAU. Por lo tanto, las relaciones de ratas de rendimiento de hidrogenación de tolueno a 1,3,5-TIPB fueron mucho más altas en Pt/BEA y Pt/FAU (por factores de 180 y 160, respectivamente) que en Pt/SiO₂ (4.4), lo que resultó en una selectividad de parámetros de encapsulación (ϕ) de 40.9 y 36.4 para Pt/BEA y Pt/FAU, respectivamente (Tabla 3). Los parámetros de selectividad de encapsulación (Tabla 3) fueron 14.3 y 15.4 para los grupos Ru en zeolitas BEA y FAU, respectivamente, y 21.8 para los grupos Rh en muestras FAU. Estos valores de selectividad de encapsulación grandes confirman que los grupos de todos estos metales residen preferentemente dentro de las estructuras vacías de las zeolitas BEA o FAU cuando tales muestras se preparan utilizando los procedimientos de intercambio y reducción que se informan aquí. Por lo tanto, estos materiales son muy adecuados para evaluar si los grupos metálicos encapsulados pueden (i) interferir con las transformaciones de FAU o BEA en MFI y/o (ii) ser retenidos durante las transformaciones interzeolita. Cabe señalar además que en las ejecuciones donde el complejo metálico simplemente se deposita en un soporte de sílice, no se proporciona protección de encapsulación. El término de selectividad en la Tabla 3 es, por lo tanto, 1.0.

Tabla 3 Propiedades catalíticas de metales que contienen muestras de BEA, FAU y SiO₂ en hidrogenación de arenos.^a

Muestra	r_{tolueno}^b (mol (mol _{super-metal} ⁻¹ s ⁻¹))	$r_{1,3,5\text{-TIPB}}^b$ (mol (mol _{super-metal} ⁻¹ s ⁻¹))	χ^c , j=zeolita, SiO ₂	ϕ^d
Pt/BEA	1.26	0.007	180.0	40.9
Pt/FAU	1.28	0.008	160.0	36.4
Pt/SiO ₂	1.35	0.306	4.4	1.0
Ru/BEA	0.112	0.001	112.0	14.3
Ru/FAU	0.120	0.001	120.0	15.4
Ru/SiO ₂	0.173	0.022	7.8	1.0
Rh/FAU	0.019	0.0003	63.3	21.8
Rh/SiO ₂	0.023	0.008	2.87	1.0

^a Las hidrogenaciones se llevaron a cabo con 0.35 kPa de tolueno/0.15 kPa de 1,3,5-TIPB y 100 kPa de H₂ a 473 K.

^b La rata de rendimiento de la reacción se define como el mol de reactivo convertido por mol de átomos de metal de superficie por segundo.

^d $\chi_j = r_{\text{tolueno}} / r_{1,3,5\text{-TIPB}}$, $j = \text{zeolita, SiO}_2$.

^d $\varphi = \chi_{\text{zeolita}} / \chi_{\text{SiO}_2}$

Ejemplo 6

Se usan aquí las zeolitas M/BEA y M/FAU (M = Pt, Ru, Rh) que contienen grupos metálicos como materiales precursores para formar MFI usando los protocolos hidrotérmicos descritos en los Ejemplos 3 y 4, y se muestra que tienen éxito en ausencia de grupos de metal. Se indican aquí las muestras resultantes como M/MFI_B (derivado de M/BEA) y M/MFI_F (derivado de M/FAU). No se utilizaron semillas ni SDA en transformaciones interzeolita M/BEA a M/MFI; se utilizaron semillas MFI (en lugar de SDA) en transformaciones de M/FAU a M/MFI para evitar interacciones electrostáticas y de van der Waals que pueden hacer que las especies de SDA desalojen los grupos de los vacíos de MFI intracristalino durante los protocolos de interconversión hidrotérmica.

Se transformaron las zeolitas BEA y FAU con éxito en MFI con o sin grupos encapsulados en las zeolitas parentales (difractogramas de rayos X; sin metales, Figs. 1A y 1B; con metales, Figs. 2A y 2B). Tratamientos posteriores en aire circulante a 673 K durante 3 horas y luego en el flujo de H₂ a 623 K durante 2 horas no causaron cambios detectables en la cristalinidad de MFI. Los difractogramas de rayos X tampoco mostraron líneas para las fases de metal u óxido en M/MFI (M = Pt, Rh, Ru; Figs. 2A y 2B) después del tratamiento con H₂ a 623 K durante 2 horas (0.64-1.23% en peso de metal; Tabla 2), consistente con la ausencia de cristalitas metálicas ven las estructuras hijas de MFI.

Las imágenes TEM de muestras M/MFI reducidas y pasivadas (M = Pt, Ru, Rh) detectaron pequeños grupos de tamaño uniforme (Pt/MFI_B en las Fig. 4A y 4B y Pt/MFI_F en las Fig. 4C y 4D, Ru/MFI_B en la Fig. 5A, Ru/MFI_F en la Fig. 5B, y Rh/MFI_F en la Fig. 5C). Los diámetros promedio de grupo promediado en superficie y los valores DI obtenidos de las mediciones TEM (Tabla 2) fueron 1.7 nm y 1.41 para Pt/MFI_B (vs. 1.6 nm y 1.07 en Pt/BEA parental) y 1.0 nm y 1.09 para Pt/MFI_F (vs. 1.7 nm y 1.03 en Pt/FAU parental). Los valores DI de las zeolitas parentales fueron ligeramente mayores que las zeolitas del producto correspondiente, sugiriendo que no se produjo una sinterización o coalescencia significativa durante las transformaciones interzeolita. Las mediciones de quimisorción de H₂ en Pt/MFI dieron un diámetro de grupo promedio de 1.4 cuando se preparó a partir de Pt/BEA ($d_{\text{chem}} = 1.3$) y 1.5 cuando se derivó de Pt/FAU ($d_{\text{chem}} = 1.1$). Estos diámetros de grupo promedio derivados de quimisorción coinciden bien con los diámetros de grupo promediados en superficie de TEM (0.8-1.6; Tabla 2), lo que sugiere la ausencia de residuos depositados de las mezclas de síntesis y que no se eliminan durante los tratamientos posteriores a la síntesis. En contraste, Pt/SiO₂ mostró un valor d_{TEM} de 2.4 nm, un valor d_{chem} de 1.8 nm y un valor DI de 1.96; estos tamaños y dispersiones son significativamente mayores que para los grupos dispersados en muestras de zeolita parental (Pt/BEA y Pt/FAU) y producto (Pt/MFI), lo que sugiere que los entornos confinados son esenciales para la síntesis de grupos de metal pequeños y uniformes.

De manera similar, también fueron consistentes los valores de DI (1.09-1.16 frente a 1.08-1.16 para muestras parentales; Tabla 2), diámetros de grupos promediados en superficie derivados de TEM (1.3-1.5 frente a 1.4-1.5 para muestras parentales; Tabla 2) y los diámetros de grupos promedio derivados de quimisorción (1.2-1.5 vs 1.1-1.2 para muestras parentales; Tabla 2) para Ru/MFI_B, Ru/MFI_F y Rh/MFI_F con la presencia de grupos de metal pequeños, uniformes y limpios dentro de vacíos de MFI y con la retención de la encapsulación durante las transformaciones de materiales BEA o FAU parentales.

Ejemplo 7

Se usaron velocidades de hidrogenación de tolueno y 1,3,5-TMB (diámetros cinéticos de 0.59 nm y 0.74 nm) para evaluar el grado de confinamiento de los grupos Pt, Ru y Rh dentro de las zeolitas de productos MFI (aperturas de ~0.55 nm). El tolueno (pero no el 1,3,5-TMB) puede acceder a sitios activos encapsulados dentro de vacíos de MFI mediante difusión a través de sus vacíos y aberturas interconectados.

La reacción de hidrogenación de 1,3,5-TMB condujo a la formación exclusiva de (cis- y trans-) 1,3,5-trimetilciclohexano en todos los catalizadores. La Tabla 4 muestra las ratas de rendimiento para la hidrogenación de estos arenos en grupos de metales (M = Pt, Ru, Rh), grupos dispersos en SiO₂ (M/SiO₂) y MFI (M/MFI_B y M/MFI_F). Las ratas de rendimiento de hidrogenación de tolueno fueron algo menores en Pt/MFI_B y Pt/MFI_F que en muestras de Pt/SiO₂ (por factores de 1.2 y 2.7, respectivamente, Tabla 4), posiblemente porque el acceso a los grupos de metales estaba restringido por difusión a través de las aberturas de MFI (~0.55 nm), que son similares al tamaño del tolueno (diámetro cinético de 0.59 nm [4]) o debido al bloqueo parcial de las entradas de poros por los sólidos amorfos, presentes en pequeña cantidad en estos materiales. En contraste, las ratas de rendimiento de 1,3,5-TMB fueron mucho menores en Pt/MFI_B y Pt/MFI_F que en muestras de Pt/SiO₂ (por factores de 10 y 50, respectivamente, Tabla 4), lo que sugiere que la mayoría de las superficies activas residen dentro de vacíos de IMF inaccesibles a 1,3,5 TMB. Pt/MFI_B y Pt/MFI_F, sintetizadas mediante transformaciones interzeolita de Pt/BEA y Pt/FAU,

5 respectivamente, dieron valores de χ mucho más altos (22.4 y 50.0 para Pt/MFI_B y Pt/MFI_F, respectivamente) para la hidrogenación selectiva de tolueno y 1,3,5-TMB que para los grupos de Pt dispersos en SiO₂ ($\chi_{\text{SiO}_2} = 2.7$; Tabla 4); estos valores conducen, a su vez, a altas selectividades de encapsulación ($\phi = 8.3$ y 18.5, respectivamente; Tabla 4), consistentes con la encapsulación preferencial de grupos de Pt dentro de vacíos de MFI. El valor de selectividad de encapsulación fue 8.3 para Pt/MFI_B (vs. 40.9 para Pt/BEA) y 18.5 para Pt/MFI_F (vs. 36.4 para Pt/FAU); estas selectividades de encapsulación para las zeolitas del producto son más bajas que los valores de sus respectivas zeolitas parentales, lo que sugiere que la mayoría de los grupos permanecieron dentro de los poros zeolíticos durante las transformaciones; consistentes con un ligero aumento en los valores de DI de las zeolitas parentales a producto. Ru/MFI_B, Ru/MFI_F y Rh/MFI_F sintetizados también dieron valores χ mucho mayores (150, 60 y 17, respectivamente; Tabla 4) que para los respectivos metales dispersos en SiO₂ (6.6 y 2.1 para Ru y Rh, respectivamente; Tabla 4) y, en consecuencia, altas selectividades de encapsulación para reacciones de hidrogenación (22.7, 9.1 y 8.1, respectivamente (vs. 14.3, 15.4, yy para su correspondiente zeolita parental); Tabla 4), lo que indica que los grupos Ru y Rh en estas muestras zeolíticas residen predominantemente dentro de ubicaciones accesibles solo para el reactivo de tolueno más pequeño y que se conservó la encapsulación de estos grupos dentro de vacíos zeolíticos durante las transformaciones interzeolita .

Tabla 4. Propiedades catalíticas de metales que contienen muestras de MFI y SiO₂ en hidrogenación de arenos.a

Muestra	r_{tolueno}^b (mol (mol ^{superf} -metal ⁻¹ s ⁻¹))	$r_{1,3,5\text{-TMB}}^b$ (mol (mol ^{superf} -metal ⁻¹ s ⁻¹))	χ_j^c j=MFI, SiO ₂	ϕ^d
Pt/MFI _B	1.12	0.05	22.4	8.3
Pt/MFI _F	0.50	0.01	50.0	18.5
Pt/SiO ₂	1.35	0.50	2.7	1.0
Ru/MFI _B	0.015	0.0001	150.0	22.7
Ru/MFI _F	0.012	0.0002	60.0	9.1
Ru/SiO ₂	0.173	0.0260	6.6	1.0
Rh/MFI _F	0.017	0.001	17.0	8.1
Rh/SiO ₂	0.023	0.011	2.1	1.0

^a Se llevaron a cabo las hidrogenaciones con 0.35 kPa de tolueno/0.26 kPa 1,3,5-TMB y 100 kPa H₂ at 473 K.

^b Se define la rata de rotación de la reacción como el mol de reactivo convertido por mol de átomos de metal de superficie por segundo.

^c $\chi_j = r_{\text{tolueno}}/r_{1,3,5\text{-TMB}}$, j=MFI, SiO₂.

^d $\phi = \chi_{\text{MFI}}/\chi_{\text{SiO}_2}$.

20 Los altos valores de selectividad de encapsulación (8-23; Tabla 4) para muestras M/MFI también indican que para todas estas muestras más del 88% de las áreas de superficie metálica están contenidas dentro de ubicaciones accesibles al tolueno, pero no a 1,3, 5-TMB. Estos datos, tomados junto con los diámetros de grupo promedio derivados de quimisorción y la uniformidad de tamaño de TEM , sugieren que la mayoría de los grupos de metales inicialmente presentes dentro de los vacíos de BEA o FAU permanecieron dentro de los poros zeolíticos durante las transformaciones, reteniendo la encapsulación en las muestras de MFI resultantes, que pueden seleccionar el reactivo con base en el tamaño molecular y permitir el acceso a sitios activos solo por los reactivos más pequeños que los tamaños de apertura de MFI.

Ejemplo 8

30 [0054] La síntesis exitosa de los grupos encapsulados primero requiere que la nucleación y el crecimiento exitosos de MFI a partir de los medios básicos ocurran antes de que se formen hidróxidos coloidales insolubles a través de reacciones de precursores metálicos con especies OH⁻ al pH alto requerido. Aquí se buscan condiciones de síntesis que promuevan la nucleación y el crecimiento, al tiempo que inhiben la precipitación prematura de precursores metálicos. Una representación esquemática de cómo las estrategias y condiciones de síntesis pueden lograr tales objetivos se muestra en las Figuras 6A - 6D. A continuación, se examinan estos parámetros de síntesis de acuerdo con las regiones representadas en las Figuras 6A - 6D (por ejemplo, si se usan OH⁻ o F⁻ como agentes mineralizantes) con el objetivo de controlar las ratas relativas de nucleación de zeolita y precipitación de precursores. 35 Se dan los detalles adicionales de estas condiciones de síntesis usadas en la Tabla 5, junto con los valores de

selectividad de encapsulación de los materiales catalíticos formados. Se informa la selectividad de encapsulación para estos materiales de metal-zeolita a partir de las ratas de hidrogenación de tolueno y 1,3,5-TMB, como se hace para los materiales preparados por transformaciones interzeolita de BEA o FAU en MFI.

5 En la región III (Fig. 6B), se llevó a cabo la síntesis a pH y temperatura altos (pH 12, 433 K), lo que favorece la rápida nucleación y cristalización de MFI, pero también la rápida formación de hidróxidos insolubles a partir de
 10 precursores de metal. El parámetro de selectividad de encapsulación para los productos formados en estas condiciones estaba cerca de la unidad, lo que sugiere la prevalencia de grupos extrazeolíticos. El uso de fracciones SDA (bromuro de tetrapropilamonio) también promueve la cristalización rápida y selectiva de MFI, pero tales especies pueden llenar los vacíos intracristalinos, evitando así la encapsulación de los precursores metálicos,
 15 incluso como monómeros solvatados. El parámetro de selectividad para el producto en este caso fue, nuevamente, cercano a la unidad (0.85 para Pt usando el precursor $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$) indicando que los grupos formados no residen durante vacíos de MFI intracristalinos. Como resultado, se debe evitar el uso de las especies de SDA (o su concentración debe mantenerse muy baja) durante la síntesis, al mismo tiempo que se mantienen las condiciones que favorecen la formación de hidróxidos coloidales de precursores metálicos. Al utilizar la cantidad mínima de SDA
 requerida para llenar los vacíos intracristalinos, manteniendo bajas temperaturas (383 K) pero los altos niveles de OH- (pH 12.9) no se condujo a la cristalización de las estructuras de MFI (M4, Tabla 5) y las estructuras amorfas formadas no proporcionaron ninguna restricción de acceso.

20 Se consideraron temperaturas más bajas y concentraciones de OH-. A la baja temperatura y pH de la región I (403-523 K, 7-11, Fig. 6A), los precursores metálicos son estables, pero también lo son las especies de silicatos que se ensamblan en marcos de MFI, lo que hace que los tiempos de síntesis, en este caso, sean muy largos, en algunos casos reportados del orden de varios meses.

25 Aunque la encapsulación se puede lograr mediante protocolos de síntesis hidrotérmica directa mediante la introducción de precursores metálicos más adelante en la síntesis de zeolita o disminuyendo el pH usando F- en lugar de OH- como agentes mineralizantes, estos métodos conducen a selectividades de encapsulación moderadas usando adición precursora retardada y a bajos rendimientos de encapsulación usando síntesis de fluoruro. Sin embargo, los protocolos de transformación interzeolita, consistentes con el presente método, evitan los desafíos de encapsulación en síntesis hidrotérmicas directas y, al hacerlo, proporcionan un método general para la encapsulación de grupos metálicos dentro de los vacíos de cristales de MFI con altas selectividades y contenidos metálicos. Tales protocolos simplemente requieren que dichos cationes puedan intercambiarse en una zeolita parental con vacíos más grandes que MFI u otra zeolita hija. La zeolita parental exhibe una densidad de marco más baja (aquí BEA o FAU), que posteriormente se convierte en una zeolita hija (aquí MFI), para la cual no es posible el intercambio o métodos de encapsulación más directos. Parece razonable inferir que pueden generalmente extenderse tales enfoques de transformación interzeolita para la contención de grupos de metales a cualquier metal con complejos catiónicos en medios acuosos y a cualquier interconversión que aumente la densidad del marco de zeolita, ya sea que ocurra espontáneamente o mediante el uso de ayudas cinéticas. (por ejemplo. semillas o agentes directores de estructuras orgánicas) bajo condiciones hidrotermales.

35 Con base en los Ejemplos 1-8 anteriores, se puede concluir que se logró la encapsulación exitosa de grupos de metales (Pt, Ru, Rh) dentro de vacíos de MFI mediante transformaciones interzeolita de metales que contienen zeolitas BEA o FAU, mediante síntesis hidrotérmica a baja temperatura con punto de adición controlado de
 40 precursores metálicos y síntesis hidrotérmica directa en medios fluorados. Las transformaciones interzeolita brindan la oportunidad de sintetizar zeolitas con menos tiempo, coste y representan un enfoque más económico y ambientalmente consciente, en comparación con los métodos de síntesis hidrotérmica directa, y lo hacen ayudando a la nucleación del producto deseado de zeolita y evitando el uso de agentes directores de estructura orgánica durante la síntesis. Estos métodos de transformación interzeolita también condujeron a la encapsulación exitosa de
 45 grupos metálicos dentro de zeolitas MFI, donde la encapsulación no era factible de otro modo mediante protocolos desarrollados que implican síntesis hidrotérmica directa con precursores metálicos estabilizados con ligando e intercambio posterior a la síntesis. Cuando se combinaron las mediciones de difracción de rayos X, microscopía electrónica y quimisorción de H_2 , confirmaron la transformación de zeolitas parentales en MFI y la presencia de grupos de metales pequeños, uniformes y limpios. Las ratas relativas de hidrogenación de tolueno y 1,3,5-TMB en grupos metálicos dispersos en MFI y SiO_2 mostraron que los grupos metálicos en las muestras zeolíticas residen predominantemente dentro de vacíos de MFI, donde eran accesibles solo para el reactivo de tolueno más pequeño. Se espera que el enfoque de transformación interzeolita desarrollado para la síntesis de MFI con/sin grupos metálicos encapsulados se pueda extender aún más a las zeolitas de diferentes marcos, entornos vacíos y composiciones de marcos y para encapsular grupos de otros metales, óxidos metálicos y sulfuros metálicos de
 50 importancia catalítica.
 55

Tabla 5. Procedimientos de síntesis y selectividades de encapsulación para MFI que contienen metales sintetizados por síntesis hidrotérmica directa.

Nombre	Muestra	Composición	Precursor de metal (composición) ^a	T (K)	t ^b (d)	Método de preparación	Φ ^c	Comentarios
M1	Ru/MFI	70 SiO ₂ :1.0 Al ₂ O ₃ :11.5 Na ₂ O:2800 H ₂ O	RuCl ₃ (1.9)	433	3	Síntesis hidrotérmica directa con RuCl ₃ agregado	0.95	Precursor de metal descompuesto en la síntesis
M2	Pt/MFI	70 SiO ₂ :1.0 Al ₂ O ₃ :11.5 Na ₂ O:2800 H ₂ O	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂ (3.5)	433	3	Síntesis hidrotérmica directa con precursor metálico estabilizado con ligando	0.98	Precursor de metal descompuesto en la síntesis
M3	Pt/MFI	0.04 TPABr:0.003 Al ₂ O ₃ :1 SiO ₂ : 120 H ₂ O:0.322 OH ⁻	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂ (0.05)	383	12	Baja síntesis de T con exceso de plantilla	0.85	Competencia entre precursor de metal y SDA
M4	Pt/MFI	0.02 TPABr:0.003 Al ₂ O ₃ :1 SiO ₂ :120 H ₂ O:0.322 OH ⁻	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂ (0.05)	383	15	Baja síntesis de T con cantidad de plantilla subestequiométrica	0.90	Mala cristalización del MFI resultante, precipitación de precursores metálicos
M5	Pt/MFI	0.03 TPABr:0.003 Al ₂ O ₃ :1 SiO ₂ :120 H ₂ O:0.322 OH ⁻	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂ (0.05)	383	15	Precursor de metal agregado después de 5 días de síntesis	5	Encapsulación exitosa
M6	Pt/MFI	0.07 TPABr:1.0 TEOS:0.012 NaAlO ₂ :1.2 NH ₄ F:80 H ₂ O	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂ (0.05)	443	7	T alta, síntesis de pH bajo en medios fluorados	12	Encapsulación exitosa, baja carga de metal

^a Las composiciones molares precursoras metálicas se informan en relación con SiO₂.

^b t = tiempo requerido para la síntesis en días.

^c Φ = $\chi_{\text{zeolita}}/\chi_{\text{SiO}_2}$, X_j = r_{tolueno}/r_{1,3,5-TMB}, j=MFI, SiO₂.

Ejemplos 9-12

En los Ejemplos 9-12, se usaron los siguientes materiales:

5 Se usaron NaOH (99.994%, Sigma Aldrich), FAU (CBV780, Zeolyst, H-FAU, Si/Al = 40), Cu (acac)₂ (> 99.99%, Sigma Aldrich) y [Cu(NH₃)₄]SO₄ H₂O (98%, Sigma Aldrich) como se recibieron. En los presentes ejemplos, el material utilizado como semillas se preparó usando procedimientos de síntesis descritos previamente para zeolitas CHA (chabazita) 1, STF (SSZ-35)² y MTW (ZSM-12)³.

(1) Zones, S. I. Patente US 8,007,763 B2, 30 de agosto de 2011; 2011; (2) Musilova-Pavlackova, S.; Zones, S. I.; Cejka, J. Top. Catal. 2010, 53, 273; (3) Jones, A. J.; Zones, S. I.; Iglesia, E. J. Phys. Chem. C 2014, 118.17787.

Ejemplo 9

Se logra la síntesis de zeolitas CHA, STF y MTW mediante transformaciones interzeolita de FAU como zeolita parental. Se añadió FAU (0,5-1,0 g) a una solución acuosa de NaOH para lograr composiciones molares de x NaOH:1,0 SiO₂:95 H₂O ($x = 0.50, 0.68, 0.85$), en el se cual se añadieron 10% en peso de cristales de semillas (% en peso con base en la FAU parental) (CHA, STF o MTW) para preparar mezclas finales con las composiciones molares enumeradas en la Tabla 6 a continuación. Estas mezclas se colocaron en recipientes de polipropileno sellados (Nalgene, 125 cm³) y se homogeneizaron por agitación magnética vigorosa (400 rpm; IKA RCT Basic) durante 1 hora a temperatura ambiente. Después se transfirieron estas mezclas a un autoclave de acero inoxidable con revestimiento de Teflón y se mantuvieron a la temperatura de cristalización deseada (423, 428 o 433 K) durante 40 horas bajo condiciones estáticas. Se recogieron los sólidos resultantes por filtración a través de un embudo de filtro Buchner de disco sinterizado (Chemglass, 150 ml, F) y se lavaron con agua desionizada (resistividad de 17,9 M Ω) hasta que los líquidos de enjuague alcanzaron un pH de 7-8. Se trataron las muestras en un horno de convección a 373 K durante la noche. Después se calentaron las muestras en un horno de tubo que fluía aire seco (1.67 cm³ g⁻¹ s⁻¹) a 873 K a 0.03 K s⁻¹ y se mantuvo a esta temperatura durante 3 horas. Se denominaron las muestras resultantes después del tratamiento CHA_F, STF_F, MTW_F, sintetizadas a través de transformaciones interzeolita de FAU utilizando semillas de CHA, STF (SSZ-35) y MTW (ZSM-12), respectivamente.

Tabla 6 Composiciones molares de síntesis inicial a, b para transformaciones de FAU usando semillas CHA, STF y MTW

Nombre de muestra	Zeolita parental (Si/Al)	NaOH/SiO ₂ ^b	Temp (K)	Semillas ^{b,c}	Zeolita producto ^d	pH de síntesis final	Rendimiento ^e (%)
CHA _F -1	FAU(40)	0.50	423	10% en peso de semillas CHA	CHA+Am.	11.77	51.0
CHA _F -2	FAU(40)	0.68	423	10% en peso de semillas CHA	CHA	11.72	27.2
CHA _F -3	FAU(40)	0.85	423	10% en peso de semillas CHA	CHA+MOR	12.20	24.2
CHA _F -4	FAU(40)	0.50	428	10% en peso de semillas CHA	CHA+Am.	11.87	54.4
STF _F -1	FAU(40)	0.50	423	10% en peso de semillas STF	STF+Am.	11.83	52.1
STF _F -2	FAU(40)	0.50	428	10% en peso de semillas STF	STF+Am.	11.80	53.4
STF _F -3	FAU(40)	0.50	433	10% en peso de semillas STF	STF+MFI	12.05	57.3
STF _F -4	FAU(40)	0.68	423	10% en peso de semillas STF	STF+Am.	11.68	28.7
STF _F -5	FAU(40)	0.85	423	10% en peso de semillas STF	STF+MOR	12.05	36.0
MTW _F -1	FAU(40)	0.50	423	10% en peso de semillas MTW	MTW+Am.	11.86	48.0
MTW _F -2	FAU(40)	0.50	428	10% en peso de semillas MTW	MTW+Am.	11.85	53.0
MTW _F -3	FAU(40)	0.68	423	10% en peso de semillas MTW	MTW+Am.	12.00	31.6

^a H₂O/SiO₂ = 95 y tiempo de síntesis = 40 horas para todas las síntesis.

^b La composición molar de síntesis inicial excluye la cantidad de SiO₂ de material semilla

^c

$$\text{Semilla (\% en peso)} = \frac{\text{material semilla (g)}}{\text{Zeolita parental (g)}} \times 100$$

^d Am. = Amorfo

e

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{\text{Producto (g)}}{\text{Zeolita parental (g)}} \times 100$$

Ejemplo 10

5 Se preparó el precursor de Cu encapsulado dentro de FAU por intercambio iónico a partir de una solución acuosa de Cu(acac)₂ (relación de masa 10:1 de H₂O; zeolita, para lograr ~ 1% en peso de contenido de Cu) a 353 K por agitación magnética (400 rpm; IKA RCT Basic) durante 24 horas. Se recogió el sólido obtenido por filtración a través de un embudo de filtro Buchner de disco sinterizado (Chemglass, 150 ml, F) y se lavó con agua desionizada (resistividad de 17.9 MΩ) hasta que los líquidos de enjuague alcanzaron un pH de 7-8. Después se trató la muestra en un horno de convección a 373 K durante la noche, y se denominó la muestra resultante Cu/FAU.

Ejemplo 11

10 La encapsulación de Cu dentro de CHA lograda mediante transformaciones interzeolita de Cu/FAU (0.5-1.0 g) se añadió a una solución acuosa de NaOH (composición molar 0.68 NaOH:1.0 SiO₂:95 H₂O) junto con 10% en peso de semillas CHA (% en peso con base en la FAU parental) para preparar la mezcla de síntesis. Se colocó la mezcla en un recipiente de polipropileno sellado (Nalgene, 125 cm³) y se homogeneizó por agitación magnética vigorosa (400 rpm; IKA RCT Basic) durante 1 hora a temperatura ambiente. Después se transfirió la mezcla a un autoclave de acero inoxidable con revestimiento de Teflón y se mantuvo a 423 K bajo condiciones estáticas durante 40 horas. Se
15 recogió el sólido resultante por filtración a través de un embudo de filtro Buchner de disco sinterizado (Chemglass, 150 ml, F) y se lavó con agua desionizada (resistividad de 17.9 MΩ) hasta que los líquidos de enjuague alcanzaron un pH de 7-8. Después se trató la muestra en un horno de convección a 373 K durante la noche, y se denominó la muestra resultante como Cu/CHA_{CuF}, sintetizada mediante transformaciones interzeolita de Cu/FAU.

20 Ejemplo 12

Se logró la encapsulación de Cu dentro de CHA mediante transformaciones interzeolita de FAU como material parental con precursor de Cu añadido en el gel de síntesis. Se añadió FAU (0.5-1.0 g) a una solución acuosa de NaOH (composición molar 0.68 NaOH:1.0 SiO₂:95 H₂O) junto con 10% en peso de semillas CHA (% en peso con base en FAU parental) y [[Cu(NH₃)₄]SO₄ H₂O (~ 2% en peso de contenido de Cu con base en FAU) para preparar la
25 mezcla de síntesis final. Se colocó la mezcla dentro de recipientes de polipropileno sellados (Nalgene, 125 cm³) y se homogeneizó por agitación magnética vigorosa (400 rpm; IKA RCT Basic) durante 1 hora a temperatura ambiente. Después se transfirió la mezcla a un autoclave de acero inoxidable con revestimiento de teflón y se mantuvo a 423 K bajo condiciones estáticas durante 40 horas. Se recogió el sólido resultante por filtración a través de un embudo de filtro Buchner de disco sinterizado (Chemglass, 150 ml, F) y se lavó con agua desionizada (resistividad de 17.9 MΩ)
30 hasta que los líquidos de enjuague alcanzaron un pH de 7-8. Después se trató la muestra en un horno de convección a 373 K durante la noche. Se denominó la muestra resultante como Cu/CHAp, sintetizada mediante transformaciones interzeolita de FAU.

Las especificaciones, ejemplos y datos anteriores proporcionan una descripción completa de la fabricación y uso de la composición de la invención. Dado que se pueden realizar muchas realizaciones de la invención sin apartarse del
35 alcance de la invención, la invención reside en las reivindicaciones adjuntas a continuación.

REIVINDICACIONES

1. Encapsular un metal en una zeolita por el método de:
 - (a) insertar un metal o precursor de metal en una zeolita parental, y
 - (b) convertir la zeolita parental en una zeolita que tiene una densidad de marco más alta que la zeolita parental, en ausencia de un agente director de estructura orgánica (SDA), en la que se realiza la conversión en una solución básica que tiene una relación NaOH/SiO₂ en el intervalo de 0.25 a 1.0 y una relación H₂O/SiO₂ mayor que 50, y a una temperatura superior a la temperatura de cristalización de la zeolita parental.
2. El método de la reivindicación 1, en el que se añaden los cristales semilla de la zeolita de densidad estructural más alta a la zeolita parental antes o durante la conversión.
3. El método de la reivindicación 1, en el que la conversión se logra por síntesis hidrotérmica.
4. El método de la reivindicación 1, en el que el precursor metálico en solución acuosa tiene dimensiones tales que no puede intercambiarse con iones ni impregnarse directamente en la zeolita de mayor densidad estructural, opcionalmente en el que el metal es Pt, Rh, Ru o Cu.
5. El método de la reivindicación 1, en el que la zeolita parental es BEA o FAU, o en el que la zeolita parental es una zeolita Y.
6. El método de la reivindicación 1, en el que la zeolita de densidad estructural más alta es ZSM-5, SSZ-35, ZSM-12 o chabazita.
7. El método de la reivindicación 1, en el que la zeolita parental es BEA o FAU, la zeolita de densidad de marco más alta es ZSM-5 y el metal es Pt, Rh o Ru.
8. El método de la reivindicación 1, en el que la zeolita parental comprende una zeolita Y, la zeolita de marco superior es una chabazita y el metal es Cu.
9. El método de la reivindicación 1, en el que la zeolita de densidad de marco más alta tiene una relación Si/Al de 10 o mayor, o en el que la relación Si/Al es 22 o mayor.
10. El método de la reivindicación 1, en el que el precursor metálico comprende un complejo de amina o etilendiamina, o en el que el precursor metálico es un metal ligado.
11. El método de la reivindicación 1, en el que el metal comprende un grupo de metales.
12. El método de la reivindicación 1, en el que se logra la inserción mediante el intercambio de precursores metálicos catiónicos y la reducción de los precursores metálicos con H₂ para formar grupos de metales.

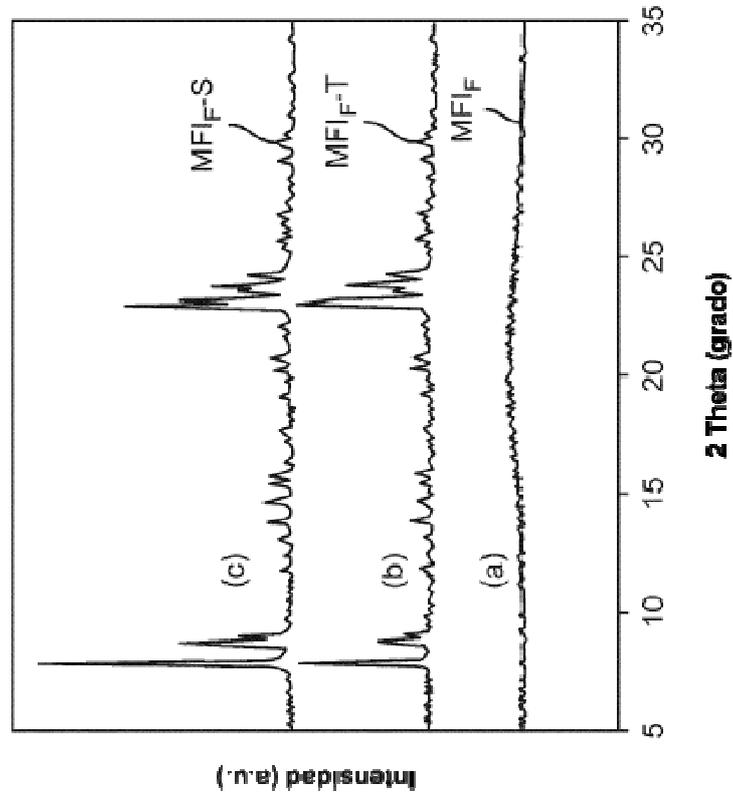


FIG. 1B

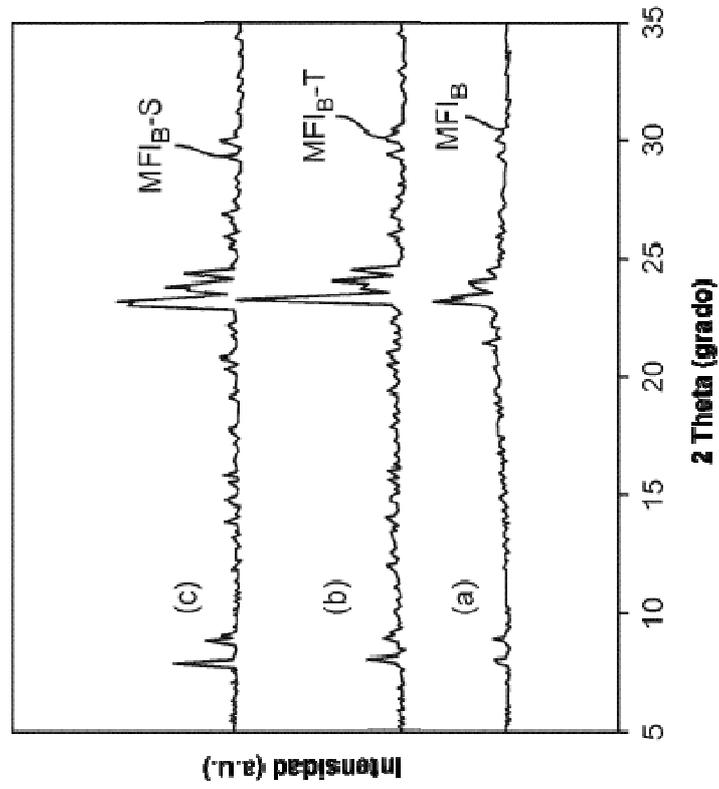


FIG. 1A

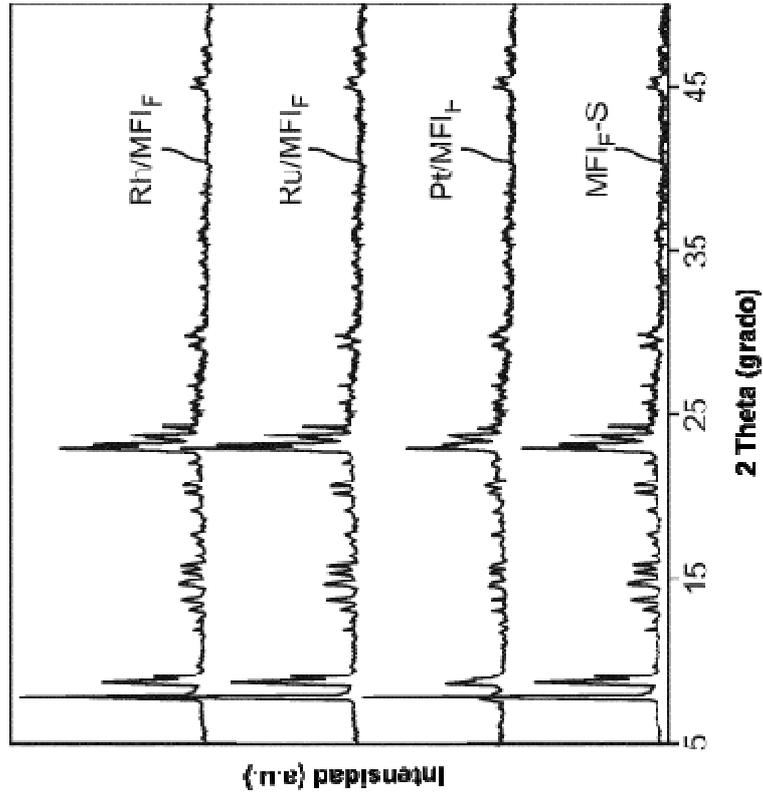


FIG. 2B

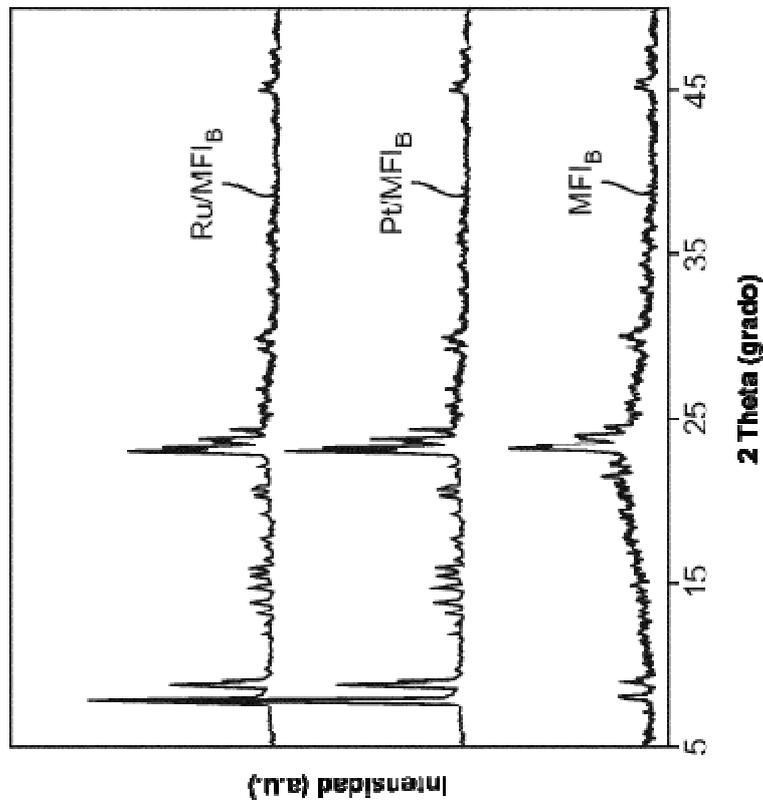


FIG. 2A

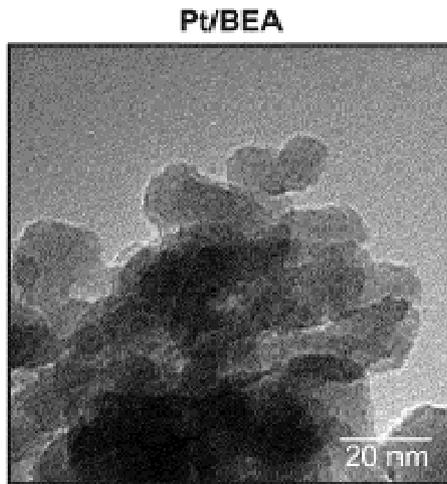


FIG. 3A

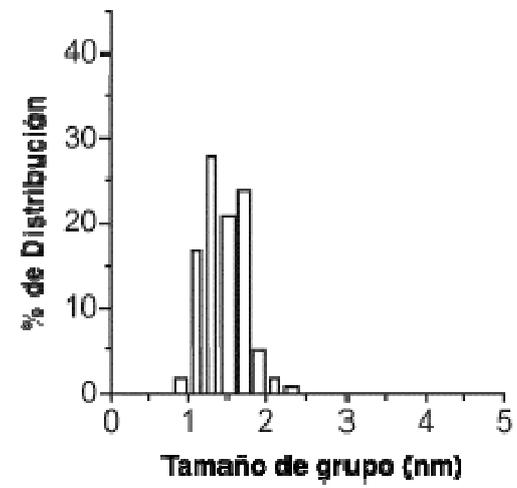


FIG. 3B

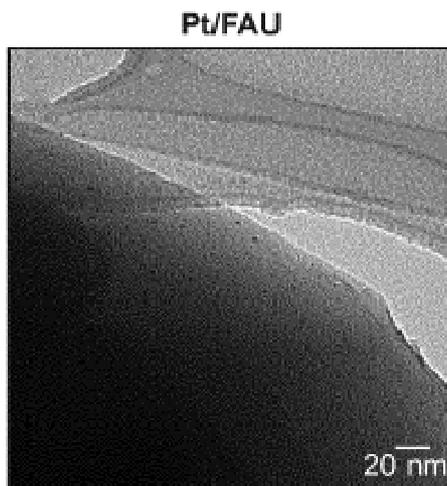


FIG. 3C

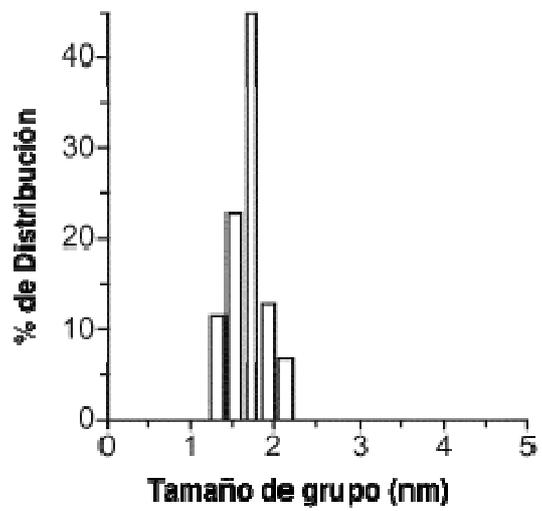


FIG. 3D

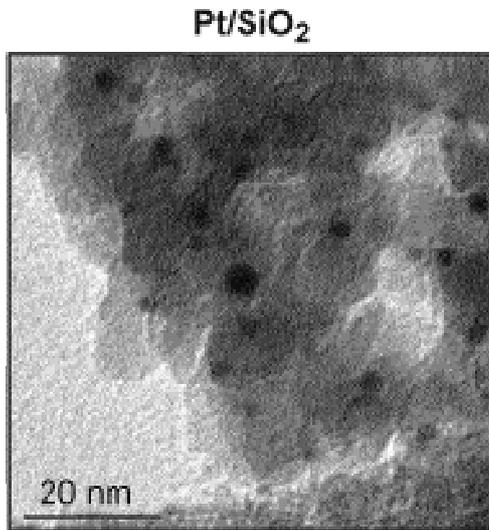


FIG. 3E

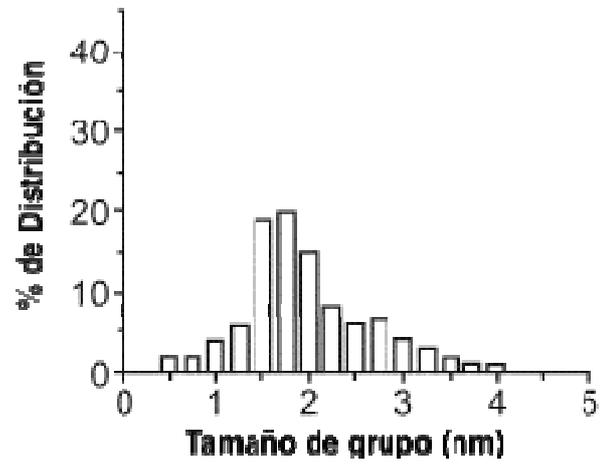


FIG. 3F

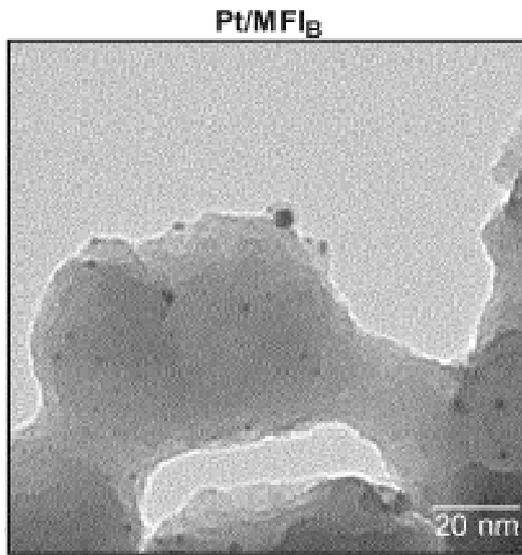


FIG. 4A

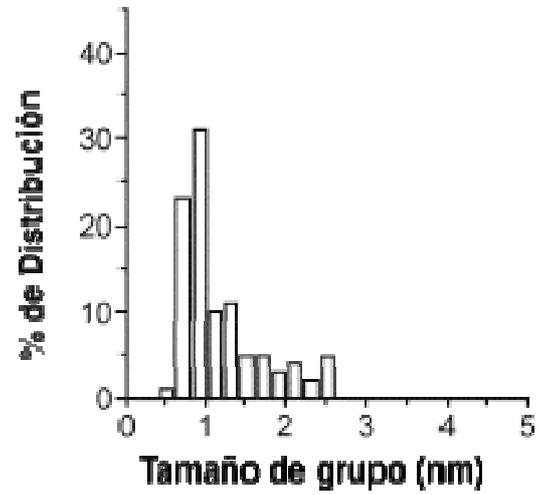


FIG. 4B

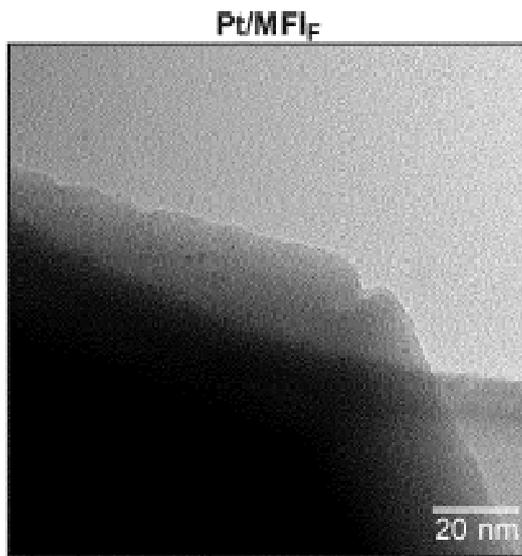


FIG. 4C

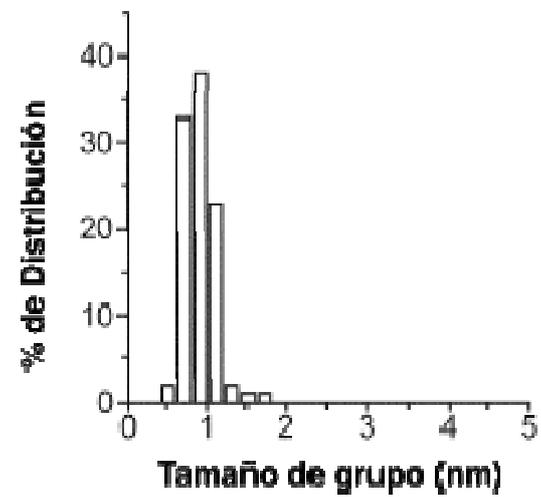


FIG. 4D

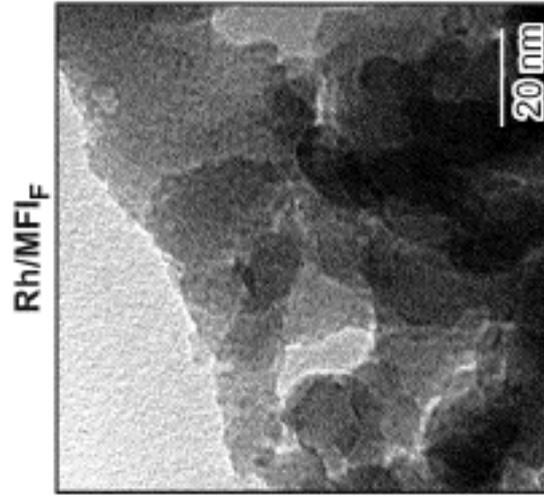


FIG. 5C

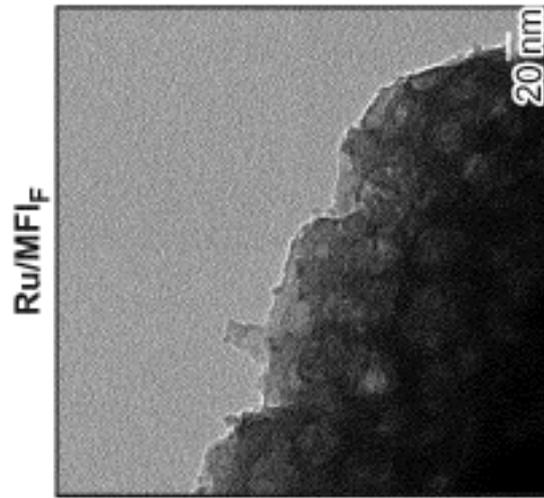


FIG. 5B

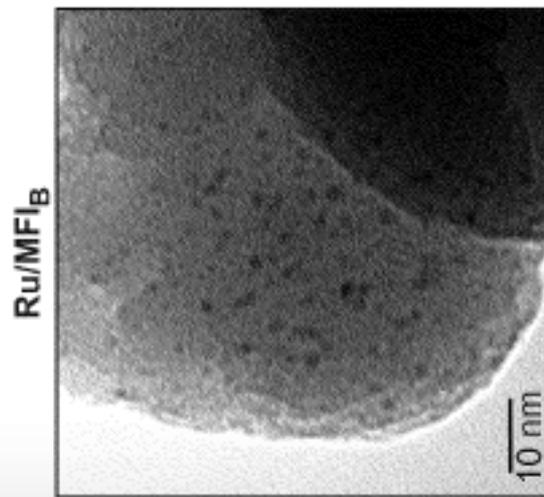


FIG. 5A

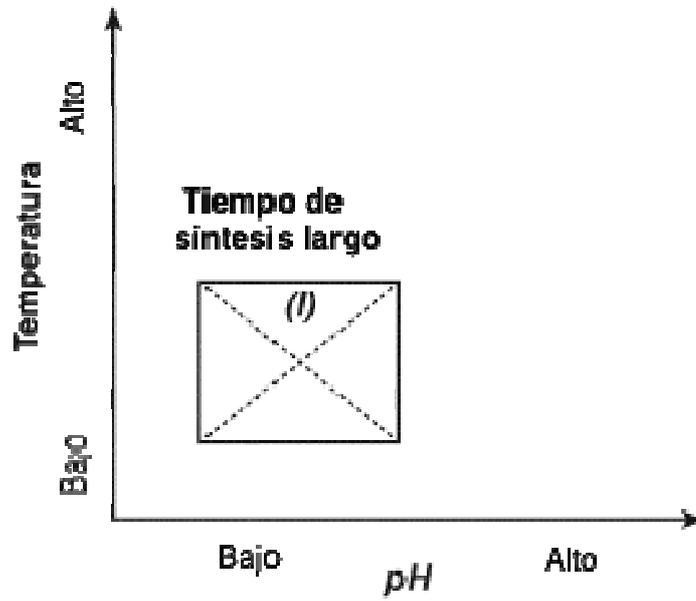


FIG. 6A

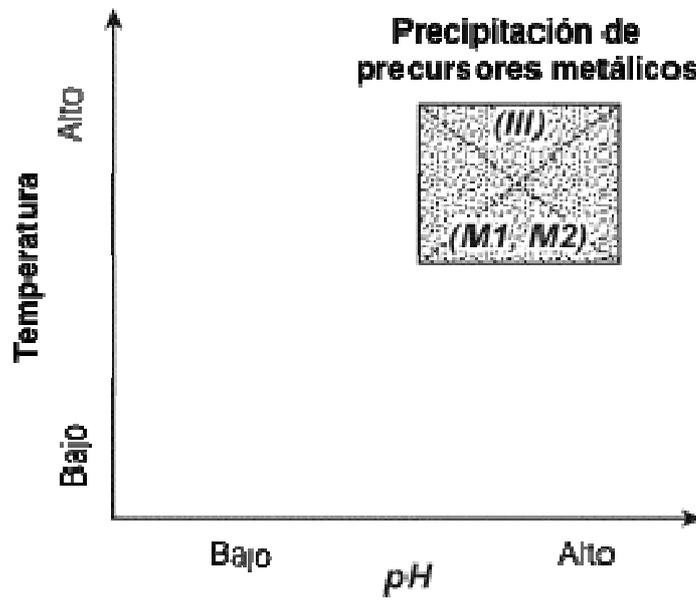


FIG. 6B

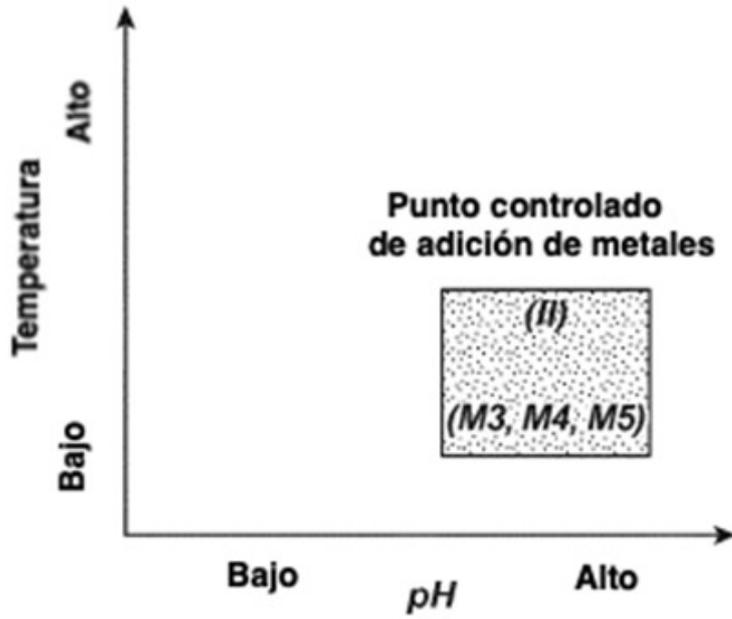


FIG. 6C

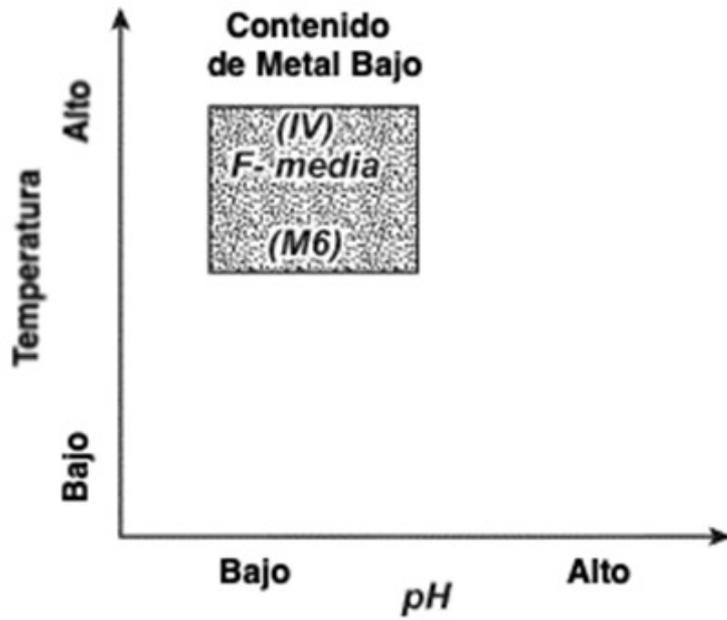


FIG. 6D