

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 315**

51 Int. Cl.:

C01B 39/02	(2006.01) B82Y 30/00	(2011.01)
C01B 39/04	(2006.01) C10G 45/04	(2006.01)
B01J 20/18	(2006.01) C10G 47/02	(2006.01)
B01J 29/00	(2006.01) C10G 1/08	(2006.01)
B01J 29/04	(2006.01) C10G 11/02	(2006.01)
B01J 29/08	(2006.01) C10G 11/05	(2006.01)
B01J 29/10	(2006.01) C10G 11/18	(2006.01)
B01J 29/18	(2006.01)	
B01J 29/40	(2006.01)	
B01J 29/80	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.04.2005 PCT/US2005/014129**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.04.2006 WO06038912**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2005 E 05817162 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018 EP 1771380**

54 Título: **Material zeolítico mesoestructurado y el método de fabricar y utilizar el mismo**

30 Prioridad:

23.04.2004 US 830714

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

28.03.2019

73 Titular/es:

**MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY
(100.0%)
5 Cambridge Center, Room NE 25-230
Cambridge, MA 02142-1493, US**

72 Inventor/es:

**YING, JACKIE, Y. y
GARCIA-MARTINEZ, JAVIER**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 706 315 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

Material zeolítico mesoestructurado y el método de fabricar y utilizar el mismo

5 **Financiación gubernamental**

[0001] Esta invención se realizó con el apoyo bajo el número de concesión DAAD19-02-D0002, otorgado por la Oficina de Investigación del Ejército; el gobierno, por lo tanto, tiene ciertos derechos en la invención.

10 **Antecedentes de la invención**

[0002] Las zeolitas y los tamices moleculares cristalinos relacionados se usan ampliamente debido a su estructura microporosa regular, acidez fuerte y capacidad de intercambio iónico. van Bekkum, H., Flanigen, EM, Jacobs, PA, Jansen, JC (editores), Introduction to Zeolite Science and Practice, 2ª edición. Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 137 (2001); Corma, A., Chem. Rev., 1997,97,2373-2419; Davis, ME, Nature, 2002,417,813-821. Sin embargo, sus aplicaciones están limitadas por sus pequeñas aberturas de poros, que suelen ser más estrechas que 1 nm. El descubrimiento de MCM-41, con mesoporos sintonizables de 2-10 nm, supera algunas de las limitaciones asociadas con las zeolitas. Corma, A., Chem. Rev., 1997,97, 2373-2419; Kresge, CT, et al., Nature, 1992, 259,710-712; Kosslick, H., et al., Appl. Catal. A: Gen., 1999,184,49-60; Linssen, T., Cassiers, K., Cool, P., Vansant, EF, Adv. Col. Interf. Sci., 2003, 103, 121-147, Sin embargo, a diferencia de las zeolitas, los materiales de tipo MCM-41 no son cristalinos y no poseen acidez fuerte, alta estabilidad hidrotermal y alta capacidad de intercambio iónico, que son importantes para ciertas aplicaciones catalíticas. Corma, A., Chem. Rev. 1997,97, 2373-2419.

[0003] En los últimos 10 años, una gran cantidad de esfuerzo se ha dedicado a comprender y mejorar las características estructurales de MCM-41. Se encontró que las propiedades de Al-MCM-41 podrían mejorarse a través de (i) las superficies de fijación, (ii) el injerto de Al en las paredes de los poros para aumentar la acidez, (iii) la adición de sal durante la síntesis para facilitar la condensación de los grupos aluminosilicato, (iv) uso de compuestos orgánicos típicamente empleados en la síntesis de zeolita para transformar parcialmente la pared de MCM-41 en estructuras similares a la zeolita, (v) preparación de compuestos de zeolita/MCM-41, (vi) sustitución de tensioactivos catiónicos por copolímeros de tres bloques y amina de Gemini tensioactivos para engrosar las paredes, y (vii) ensamblaje de nanocristales de zeolita en una estructura mesoporosa ordenada. Liu, Y., Pinnavaia, TJ, J. Mater. Chem., 2002, 12, 3179-3190. En este último enfoque, Liu *et al.* fueron capaces de preparar el primer aluminosilicato hexagonal estable al vapor (denominado MSU-S) utilizando nanoagrupos de zeolita Y como bloques de construcción. También se usaron nanogrupos de zeolita pentasil para producir MSU-S_(MFI) y MSU-S_(BEA).

[0004] La patente de los Estados Unidos nº 5.849.258 de Lujano et al. agrega los núcleos de material de tamiz molecular microporoso cristalino (por ejemplo, los núcleos de zeolitas) para proporcionar una distribución de tamaño estrechada de volúmenes de poros del tamaño de mesoporos, formando un material policristalino. La Fig. 1A es una ilustración esquemática de un material mesoporoso amorfo 100 de la técnica anterior, que se describe, por ejemplo, por Lujano y Pinnavaia. La Patente de Estados Unidos Nº 5,849,258 de Lujano et al. y Liu, Y., Pinnavaia, TJ, J. Mater. Chem., 2002, 12, 3179-3190. Como se muestra en la Fig. 1A, zeolita nucleii 105a, 105b, 105c se agregaron alrededor de micelas de tensioactivo en condiciones controladas para formar un sólido. Posteriormente, los núcleos agregados 105a, 105b, 105c se lavan en agua y se secan y el tensioactivo se extrae para proporcionar un volumen de poro 110 del tamaño de un mesoporo deseado, formando un material de núcleo de zeolita mesoporosa amorfo 100. Cada uno de los núcleos de zeolita, por ejemplo, 105a, 105b, 105c, es un cristal de tamaño nanométrico. Cuando se agregan, el material 100 es policristalino porque el material del núcleo carece de la estructura reticular regular de largo alcance del estado cristalino (es decir, los núcleos agregados no son completamente cristalinos o verdaderamente cristalinos).

[0005] Algunas estrategias han logrado mejorar apreciablemente las propiedades ácidas de los materiales de Al-MCM-41. Liu, Y., Pinnavaia, TJ, J. Mater. Chem., 2002, 12, 3179-3190; van Donk, S., y col., Catal. Rev., 2003, 45, 297-319; Kloetstra, KR, y col., Chem. Commun., 1997, 23, 2281-2282; Corma, A., Nature, 1998, 396, 353-356; Karlsson, A., et al., Microporous Mesoporous Mater., 1999, 27, 181-192; Jacobsen, CJH, y col., J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 7116-7117; Huang L., y col., J. Phys. Chem. B., 2000, 104, 2817-2823; On, DT, et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 17, 3248-3251; Liu, Y., et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 7, 1255-1258. Sin embargo, debido a la falta de cristalinidad a largo plazo en estos materiales, su acidez no fue tan fuerte como la exhibida por las zeolitas. Corma, A., Chem. Rev., 1997, 97, 2373-2419. Por ejemplo, los materiales mesoporosos semicristalinos, como los PNA de aluminosilicato nanocristalinos y Al-MSU-S_(MFI), incluso siendo más activos que el Al-MCM-41 convencional, mostraron una actividad significativamente menor que el H-ZSM-5 para el craqueo de cumeno; la actividad del catalizador para esta reacción generalmente se ha correlacionado con la resistencia ácida de Bronsted del catalizador. Corma, A., Chem. Rev., 1997, 97, 2373-2419; Liu, Y., Pinnavaia, TJ, J. Mater. Chem., 2002, 12, 3179-3190; Kloetstra, KR, y col., Chem. Commun., 1997, 23, 2281-2282; Jacobsen, CJH, y col., J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 7116-7117.

[0006] Los intentos anteriores para preparar materiales zeolíticos mesoestructurados han sido ineficaces, lo que

resulta en fases mesoporosas zeolíticas y amorfas separadas. Karlsson, A., et al., Microporous Mesoporous Mater., 1999, 27, 181-192; Huang L., y col., J. Phys. Chem. B., 2000, 104, 2817-2823.

[0007] Además, algunos autores señalaron la dificultad de sintetizar materiales mesoporosos de paredes delgadas, tales como MCM-41, con estructura zeolítica, debido a la tensión superficial asociada con la alta curvatura de la mesoestructura. Liu, Y., Pinnavaia, T.J., J. Mater. Chem., 2002, 12, 3179-3190. Por lo tanto, existe la necesidad de cristales simples de zeolita con mesoporosidad ordenada, y métodos para hacerlos y usarlos.

El documento WO 2004/000730 describe un método para fabricar una zeolita que incluye la impregnación de un óxido inorgánico poroso con una solución líquida que contiene un agente director de formación de microporos inorgánicos. La cantidad de solución líquida no es más que aproximadamente el 100% del volumen de poros del óxido inorgánico poroso, y la concentración del agente director en la solución líquida varía de aproximadamente 21% a aproximadamente 60% en peso. El óxido inorgánico amorfo impregnado se calienta a una temperatura de síntesis de aproximadamente 50°C a aproximadamente 150°C durante un período de tiempo suficiente para formar un producto que contiene zeolita.

Sumario de la invención

[0008] La presente invención se refiere a un material de zeolita mesoestructurado de una fase de acuerdo con la reivindicación 1 y un método de fabricación del mismo, y un método de hacer un producto de material de hidrocarburo de acuerdo con la reivindicación 14.

[0009] En un aspecto, el material de zeolita tiene una mordenita, la estructura faujasita, o ZSM-5(MFI). En una realización adicional, la mesoestructura tiene la disposición de poros hexagonales de MCM-41. En una realización adicional, la mesoestructura tiene la disposición de poros cúbicos de MCM-48. En una realización adicional, la mesoestructura tiene la disposición de poros laminares de MCM-50. En una realización adicional, la mesoestructura tiene poros organizados en una disposición de espuma. En una realización adicional, la mesoestructura tiene poros colocados al azar.

En una descripción adicional, la mesoestructura es una nanoestructura unidimensional. En una descripción adicional, la nanoestructura es un nanotubo, nanobarra o nanoalambre.

En una descripción adicional, la mesoestructura es una nanoestructura bidimensional. En una descripción adicional, la nanoestructura es un nanolab, nanocapa o nanodisco.

En una descripción adicional, el material de zeolita cristalina es Y[MCM-41], MOR[MCM-41] o ZSM-5[MCM-41].

[0010] En una realización adicional, el diámetro medio de los poros dentro de la mesoestructura es aproximadamente 2 a aproximadamente 5 nm. En una realización adicional, el diámetro medio de los poros dentro de la mesoestructura es de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 nm. En una realización adicional, el grosor de la pared dentro de la mesoestructura es de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 nm. En una realización adicional, el espesor de la pared dentro de la mesoestructura es de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 nm.

[0011] En otro aspecto, la presente invención se refiere a un método de preparación de una zeolita mesoestructurada que comprende: a) añadir una zeolita a un medio que comprende un ácido o base, y opcionalmente un tensioactivo; b) agregar un tensioactivo al medio de la etapa a) si aún no está allí; c) opcionalmente, agregar un agente de hinchamiento al medio de la etapa b); d) opcionalmente, tratar el medio hidrotérmicamente de la etapa b) o c); y e) lavar y secar el material resultante.

[0012] En una realización adicional, el material resultante se calcina aún más a temperaturas elevadas. En otra realización, la etapa de calcinación se realiza en aire u oxígeno. En una realización adicional, la etapa de calcinación se realiza en un gas inerte. En una realización adicional, el gas inerte es N₂. En una realización adicional, las temperaturas elevadas máximas están entre aproximadamente 500 y 600°C. En una realización adicional, las temperaturas elevadas máximas están a aproximadamente 550°C.

[0013] En una realización adicional, la zeolita se selecciona del grupo que consiste de faujasita (FAU), mordenita (MOR), y ZSM-5(MFI). En una realización adicional, el medio en la etapa a) comprende una base. En una realización adicional, la base es un hidróxido alcalino, hidróxido alcalinotérreo, NH₄OH o un hidróxido de tetraalquilamonio. En una realización adicional, la base es NaOH, NH₄OH, o hidróxido de tetrametilamonio. En una realización adicional, el medio en la etapa a) comprende un ácido. En una realización adicional, el ácido es HF. En una realización adicional, el tensioactivo es un haluro de alquilamonio. En una realización adicional, el tensioactivo es un tensioactivo de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB). En una realización adicional, el tratamiento hidrotérmico del medio de la etapa b) o c) se produce a aproximadamente 100 a aproximadamente 200°C. En una realización adicional, el tratamiento hidrotérmico del medio de la etapa b) o c) se produce a aproximadamente 120 a aproximadamente 180°C. En una realización adicional, el tratamiento hidrotérmico del medio de la etapa b) o c) se produce a aproximadamente 140 a aproximadamente 160°C. En una realización adicional, el tratamiento hidrotérmico del medio de la etapa b) o c) se produce a aproximadamente 150°C. En una realización adicional, el tratamiento hidrotérmico del medio de la etapa b) o c) tiene lugar durante la noche. En una realización adicional, el tratamiento hidrotérmico del medio de la etapa b) o c) tiene lugar durante aproximadamente 20 horas.

[0014] En otro aspecto, la presente invención se refiere a una zeolita mesoestructurada preparada por cualquiera de los métodos anteriores.

[0015] En otro aspecto, la presente invención se refiere a un método de preparación de una zeolita mesoestructurada que comprende: a) añadir una zeolita en su forma ácida a un medio que comprende una base, y opcionalmente un tensioactivo, en el que la zeolita se disuelve parcialmente para producir una suspensión; b) agregar un tensioactivo al medio de la etapa a) si aún no está allí; c) opcionalmente, agregar un agente de hinchamiento al medio de la etapa b); d) opcionalmente, tratar el medio hidrotérmicamente de la etapa b) o c); e) lavar y secar el material resultante; y f) eliminar el tensioactivo del material resultante ya sea calcinándolo a temperaturas elevadas, o por extracción con solvente.

[0016] En otro aspecto, la presente invención se refiere a una zeolita mesoestructurada preparada por el método anterior, en el que la zeolita mesoestructurada es en forma de un nanotubo, nanobarra, o nanoalambre.

[0017] En otro aspecto, la presente invención se refiere a una zeolita mesoestructurada preparada por el método anterior, en el que la zeolita mesoestructurada está en la forma de un nanoslab, nanocapa, ornanodisc.

En otra descripción, la presente invención se refiere a un método para anclar una especie química cargada positivamente a una zeolita mesoestructurada que comprende poner en contacto la zeolita mesoestructurada y la especie cargada positivamente en un medio. En una divulgación adicional, la especie cargada positivamente se selecciona del grupo que consiste en cationes de un elemento, aminas cuaternarias, iones de amonio, iones de piridinio, iones de fosfonio y mezclas de los mismos.

[0018] En otra descripción, la presente invención se refiere a un método de anclaje de una especie química a una zeolita mesoestructurada que comprende: poner en contacto la zeolita mesoestructurada en su forma ácida y una especie química básicas en un medio. En una descripción adicional, la especie química básica es una base inorgánica o una base orgánica. En una descripción adicional, la especie química básica se selecciona del grupo que consiste en hidróxido, amina, piridina, fosfina y mezclas de los mismos.

[0019] En otra descripción, la presente invención se refiere a un método de anclaje de un catalizador homogéneo en una zeolita mesoestructurada que comprende: poner en contacto una zeolita mesoestructurada que comprende una especie química anclada a ella, y un catalizador homogéneo en un medio, en el que la especie química anclada es capaz de actuar como un ligando para el catalizador homogéneo.

[0020] En otra descripción, la presente invención se refiere a un método de soportar un catalizador heterogéneo en una zeolita mesoestructurada comprende poner en contacto la zeolita mesoestructurada y el catalizador heterogéneo mediante un método seleccionado del grupo que consiste de mezcla física, impregnación en seco, impregnación húmeda, impregnación húmeda incipiente, intercambio iónico y vaporización. En una descripción adicional, el catalizador heterogéneo comprende un metal o una mezcla del mismo. En una descripción adicional, el catalizador heterogéneo comprende un óxido metálico o una mezcla del mismo. En una descripción adicional, el catalizador heterogéneo comprende una nanopartícula, agrupación o coloide.

[0021] En otro aspecto, la presente invención se refiere a un método de craqueo catalítico de un compuesto orgánico que comprende poner en contacto el compuesto orgánico con una zeolita mesoestructurada. En una realización adicional, el compuesto orgánico es un hidrocarburo. En una realización adicional, el compuesto orgánico es un hidrocarburo insaturado. En una realización adicional, el compuesto orgánico es un hidrocarburo aromático. En una realización adicional, el compuesto orgánico es un benceno alquilado. En una realización adicional, el compuesto orgánico es 1,3,5-triisopropilbenceno. En una realización adicional, el compuesto orgánico es petróleo crudo. En una realización adicional, el compuesto orgánico es gasóleo. En una realización adicional, el compuesto orgánico es gasóleo al vacío. En una realización adicional, la zeolita mesoestructurada tiene la estructura zeolítica de una faujasita (FAU), mordenita (MOR) o ZSM-5 (MFI). En una realización adicional, la zeolita mesoestructurada tiene la disposición de poros hexagonales de MCM-41. En una realización adicional, la zeolita mesoestructurada es Y[MCM-41], MOR[MCM-41] o ZSM-5[MCM-41].

[0022] En otro aspecto, la presente invención se refiere a un método de refinado de petróleo crudo comprende poner en contacto el petróleo crudo con una zeolita mesoestructurada. En una realización adicional, el contacto del aceite con la zeolita mesoestructurada tiene lugar dentro de una unidad de craqueo catalítico fluido. En una realización adicional, la producción de gasolina aumenta en relación con la cantidad de gasolina producida en ausencia de la zeolita mesoestructurada. En una realización adicional, la producción de olefinas ligeras aumenta en relación con la cantidad de olefinas ligeras producidas en ausencia de la zeolita mesoestructurada.

[0023] En otro aspecto, la presente invención se refiere a un método de degradar catalíticamente un polímero que comprende poner en contacto el polímero con una zeolita mesoestructurada. En una realización adicional, el polímero es un polímero de hidrocarburo. En una realización adicional, el polímero es un poli(alquileo), poli(alquiniil) o poli(estireno). En una realización adicional, el polímero es polietileno (PE). En una realización adicional, la zeolita mesoestructurada tiene la estructura zeolítica de una faujasita (FAU), mordenita (MOR) o ZSM-5 (MFI). En una realización adicional, la zeolita mesoestructurada tiene la disposición de poros hexagonales de MCM-41. En una

realización adicional, la zeolita mesoestructurada es Y[MCM-41], MOR[MCM-41] o ZSM-5[MCM-41].

[0024] En otro aspecto, la invención se refiere a un material inorgánico que tiene una mesoestructura totalmente cristalina. La mesoestructura completamente cristalina incluye superficies de mesoporos que definen una pluralidad de mesoporos. Un área de sección transversal de cada uno de la pluralidad de mesoporos es sustancialmente la misma. En una realización, el material tiene un volumen de poro. Por ejemplo, la pluralidad de mesoporos tiene un volumen de poros del material y se controla el volumen de poros de la pluralidad de mesoporos. El volumen de poros puede ser de aproximadamente 0,05 cc/g a aproximadamente 2 cc/g, en otra realización, el volumen de poros es de aproximadamente 0,5 cc/g a aproximadamente 1 cc/g. El material inorgánico completamente cristalino puede ser, por ejemplo, monocristalino, multicristalino o monocristalino.

[0025] Un área de cada uno de la pluralidad de mesoporos tiene un rango de área de sección transversal controlada. El área de sección transversal controlada tiene, por ejemplo, un rango de distribución controlado. Opcionalmente, el área de sección transversal controlada tiene un diámetro y el diámetro varía de aproximadamente 2 nm a aproximadamente 60 nm. En una realización, cada diámetro de mesoporos tiene un rango de distribución controlado, por ejemplo, cada diámetro de mesoporos cae dentro de un rango de distribución de 1 nm. Alternativamente, el área de la sección transversal controlada tiene un diámetro que varía de aproximadamente 2 nm a aproximadamente 5 nm, o de aproximadamente 2 nm a aproximadamente 3 nm.

[0026] El material inorgánico puede tener, por ejemplo, una estructura de poros 1D, una estructura de poros 2D, o una estructura de poros 3D antes de definir la pluralidad de mesoporos. El material puede ser un óxido metálico, una zeolita, un zeotipo, un aluminofosfato, un galofosfato, un zincofosfato, un titanofosfato, una faujasita (FAU), una mordenita (MOR), una ZSM-5 (MFI) o una combinación de ellos.

[0027] La mesoestructura totalmente cristalina puede tener una disposición de poros controlados. La disposición de poros de mesoestructura puede ser: una disposición de poros organizados, la disposición de poros hexagonales de MCM-41, la disposición de poros cúbicos de MCM-48, la disposición de poros laminares de MCM-50, la disposición de poros hexagonales de SBA-15, o una disposición de tipo espuma. Alternativamente, la mesoestructura puede tener poros colocados al azar. La mesoestructura completamente cristalina puede ser, por ejemplo, Y[MCM-41], MOR[MCM-41], ZSM-5[MCM-41], Y[MCM-48], MOR[MCM-48], ZSM-5[MCM-48], Y[MCM-50], MOR[MCM-50] o ZSM-5[MCM-50]. El grosor de una pared entre mesoporos adyacentes puede medir de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 5 nm, o de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 3 nm.

[0028] Una especie química cargada, por ejemplo una especie química con carga positiva, se puede anclar a la mesoestructura totalmente cristalina. Las especies químicas cargadas pueden ser cationes de un elemento, aminas cuaternarias, iones de amonio, iones de piridinio o iones de fosfonio, o cualquier combinación de los mismos. Alternativamente, una especie química puede anclarse y/o unirse covalentemente a la mesoestructura completamente cristalina. Las especies químicas pueden ser una especie química básica, una base inorgánica, una base orgánica, hidróxido, amina, piridina o fosfina, o cualquier combinación de las mismas. En otra realización, un catalizador homogéneo se adhiere al material inorgánico y una especie química se une al catalizador homogéneo. Un catalizador heterogéneo puede ser soportado por la mesoestructura completamente cristalina. El catalizador heterogéneo puede ser un metal, un óxido metálico, una nanopartícula, un grupo o un coloide, o cualquier combinación de los mismos.

[0029] En otro aspecto, la invención se refiere a un material inorgánico que tiene un contorno de superficie externo sustancialmente el mismo que el contorno de la superficie externa del material antes de definir la pluralidad de mesoporos. En otro aspecto, la invención se refiere a un material que tiene un marco de composición química sustancialmente igual al marco de composición química del material antes de definir la pluralidad de mesoporos. Por ejemplo, el marco tiene una estequiometría sin cambios después de definir los mesoporos.

[0030] En otro aspecto, la invención se refiere a un material que tiene una conectividad sustancialmente la misma que la conectividad del material antes de definir la pluralidad de mesoporos. En otro aspecto, la invención se refiere a un material que tiene una difusión intracristalina mejorada en comparación con la difusión intracristalina del material antes de definir la pluralidad de mesoporos.

[0031] En otro aspecto, la invención se refiere a un método de fabricación de un material inorgánico que incluye las etapas de (a) proporcionar un material inorgánico totalmente cristalino, (b) exponer el material inorgánico totalmente cristalino a un medio controlado pH bajo una primera conjunto de condiciones de tiempo y temperatura, (c) exponer el material inorgánico completamente cristalino a un tensioactivo bajo un segundo conjunto de condiciones de tiempo y temperatura, y (d) tratar el material inorgánico controlando el primer y segundo conjunto de condiciones de tiempo y temperatura para formar una pluralidad de mesoporos que tienen un área de sección transversal controlada dentro del material inorgánico completamente cristalino. Opcionalmente, el método incluye la etapa (e) que ajusta el primer y el segundo conjunto de condiciones de tiempo y temperatura de manera que la pluralidad de mesoporos se disponga en una disposición de poros hexagonal, en una disposición de poros cúbica, en una disposición de poros laminares

[MCM-50], en una disposición de poros [SBA-15] hexagonal, en una disposición de poros similares a la espuma, en una disposición de poros aleatorios, en una disposición de poros organizados, o en una disposición de poros controlados en el material inorgánico totalmente cristalino.

[0032] En una realización, la etapa (b) incluye la selección del medio de pH controlado para controlar un volumen de poros del material inorgánico totalmente cristalino, para controlar un diámetro de cada uno de la pluralidad de mesoporos, o para controlar un área de sección transversal de cada uno de una pluralidad de mesoporos en el material inorgánico totalmente cristalino. En otra realización, la etapa (c) incluye seleccionar una cantidad de tensioactivo para controlar un volumen de poros del material inorgánico totalmente cristalino, para controlar un diámetro de cada uno de la pluralidad de mesoporos, o para controlar un área de sección transversal de cada uno de una pluralidad de mesoporos en el material inorgánico totalmente cristalino. En otra realización, el método incluye además la etapa de añadir un agente de hinchamiento y/o un copolímero de tribloque al medio de pH controlado.

[0033] En otra realización, el material producido en la etapa (d) se lava y se seca. Alternativamente, o además, el tensioactivo se elimina del material producido en la etapa (d), por ejemplo, extrayendo el tensioactivo y/o calcinando el tensioactivo después de realizar las etapas (a) a (d).

[0034] En otra realización, las condiciones de temperatura primera o segunda pueden incluir condiciones hidrotermales. Las condiciones de temperatura primera o segunda pueden incluir condiciones de temperatura ambiente y/o pueden variar de aproximadamente 100 a aproximadamente 200°C. Las condiciones de la primera o segunda vez pueden variar desde aproximadamente 1 hora hasta aproximadamente 2 semanas.

[0035] El material inorgánico totalmente cristalino puede ser un óxido de metal, una zeolita, un zeotipo, aluminofosfato, galofosfato, zincofosfato, titanofosfato, faujasita (FAU), mordenita (MOR), ZSM-5 (MFI), o CHA, o cualquier combinación de los mismos. El medio de pH controlado puede incluir un punto de ajuste de control de pH que es de al menos aproximadamente 8 a no más de aproximadamente 12, al menos aproximadamente 10 a no más de aproximadamente 14, al menos aproximadamente 2 a no más de aproximadamente 6, o al menos aproximadamente 2 a no más de 2.

[0036] El tensioactivo puede ser catiónico, iónico, o agentes tensioactivos neutros, o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, el tensioactivo puede ser bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB).

[0037] El método de fabricación del material inorgánico también puede incluir la introducción de una especie química a cargo del material inorgánico completamente cristalino producido en la etapa (d). Las especies químicas cargadas pueden: cargadas positivamente. Además, las especies químicas cargadas pueden ser cationes de un elemento, aminas cuaternarias, iones de amonio, iones de piridinio o iones de fosfonio, o cualquiera de sus combinaciones.

[0038] El método de fabricación del material inorgánico también puede incluir la introducción de una especie química para el material inorgánico completamente cristalino producido en la etapa (d). Las especies químicas pueden ser una especie química básica, una base inorgánica, una base orgánica, hidróxido, amina, piridina o fosfina, o cualquier combinación de los mismos. Un catalizador homogéneo se puede agregar de manera que la especie química se una al catalizador homogéneo. Un catalizador heterogéneo puede ponerse en contacto con el material inorgánico totalmente cristalino producido en la etapa (d). El catalizador heterogéneo puede ser un metal, un óxido metálico, una nanopartícula, un grupo o un coloide, o cualquier combinación de los mismos.

[0039] En otro aspecto, la invención se refiere a un material inorgánico fabricado por el procedimiento de (a) proporcionar un material inorgánico totalmente cristalino, (b) exponer el material inorgánico totalmente cristalino a un medio controlado pH bajo un primer conjunto de tiempo y condiciones de temperatura, (c) exponer el material inorgánico completamente cristalino a un tensioactivo en un segundo conjunto de condiciones de tiempo y temperatura; y (d) tratar el material inorgánico controlando el primer y el segundo conjunto de condiciones de tiempo y temperatura para formar una pluralidad de mesoporos que tienen un área de sección transversal controlada dentro del material inorgánico completamente cristalino.

[0040] En otro aspecto, la invención se refiere a un material de hidrocarburos producido por el proceso de hacer reaccionar un material de hidrocarburo más grande en presencia de un catalizador que incluye material inorgánico que tiene una mesoestructura totalmente cristalina. La mesoestructura completamente cristalina incluye superficies de mesoporos que definen una pluralidad de mesoporos. Un área de sección transversal de cada uno de la pluralidad de mesoporos es sustancialmente la misma. El material de hidrocarburo producido por este proceso puede ser 1,3-diisopropilbenceno, gasolina, propileno, buteno, coque, gas seco total o gases de petróleo licuado, o combinaciones de los mismos.

[0041] En otro aspecto, la invención se refiere a un método de craqueo catalítico de un compuesto orgánico. El método incluye la etapa de poner en contacto el compuesto orgánico con un material inorgánico que tiene una mesoestructura completamente cristalina. La mesoestructura completamente cristalina incluye superficies de mesoporos que definen una pluralidad de mesoporos. Un área de sección transversal de cada uno de la pluralidad

de mesoporos es sustancialmente la misma. El compuesto orgánico puede ser al menos uno de entre un hidrocarburo, un hidrocarburo insaturado, un hidrocarburo aromático, un benceno alquilado, 1,3,5-triisopropilbenceno, petróleo crudo, gasóleo o gasóleo al vacío. Opcionalmente, el área de la sección transversal tiene un diámetro mayor que el diámetro del compuesto orgánico que se está craqueando.

[0042] En otro aspecto, la invención se refiere a un método de procesamiento de petróleo crudo. El método incluye poner en contacto el petróleo crudo con un material inorgánico que tiene una mesoestructura completamente cristalina. La mesoestructura completamente cristalina incluye superficies de mesoporos que definen una pluralidad de mesoporos. Un área de sección transversal de cada uno de la pluralidad de mesoporos es sustancialmente la misma. El petróleo crudo reacciona en presencia del material inorgánico en condiciones de temperatura y presión controladas. El petróleo crudo se puede hacer reaccionar en presencia del material inorgánico dentro de una unidad de craqueo catalítico fluido. En una realización, la fracción de gasolina producida aumenta con respecto a la cantidad de gasolina producida usando un material inorgánico completamente cristalino. En otra realización, la producción de olefinas ligeras aumenta con respecto a la cantidad de olefinas ligeras producidas utilizando un material inorgánico completamente cristalino.

[0043] En otro aspecto, la invención se refiere a un método de procesamiento de un polímero. El método incluye poner en contacto un polímero con un material inorgánico que tiene una mesoestructura completamente cristalina. La mesoestructura completamente cristalina incluye superficies de mesoporos que definen una pluralidad de mesoporos. Un área de sección transversal de cada uno de la pluralidad de mesoporos es sustancialmente la misma. El polímero puede tratarse térmicamente en presencia del material inorgánico. El polímero puede ser un polímero de hidrocarburo, poli(alquilen), poli(alquini), poli(estireno) o polietileno (PE), o cualquier combinación de los mismos.

[0044] En otro aspecto, la invención se refiere a un compuesto de benceno fabricado por el procedimiento de poner en contacto un aceite crudo con un material inorgánico que tiene una mesoestructura totalmente cristalina. La mesoestructura completamente cristalina incluye superficies de mesoporos que definen una pluralidad de mesoporos. Un área de sección transversal de cada uno de la pluralidad de mesoporos es sustancialmente la misma. El petróleo crudo reacciona en presencia del material inorgánico en condiciones de temperatura y presión controladas. El compuesto de benceno puede incluir derivados de benceno tales como, por ejemplo, tolueno y xileno. En una realización, la cantidad de compuesto de benceno producida con el material inorgánico que tiene una mesoestructura completamente cristalina es una cantidad menor que la producida con una zeolita totalmente cristalina no modificada convencional.

[0045] En otro aspecto, la invención se refiere a un compuesto de gasolina fabricado por el procedimiento de poner en contacto un aceite crudo con un material inorgánico que tiene una mesoestructura totalmente cristalina. La mesoestructura completamente cristalina incluye superficies de mesoporos que definen una pluralidad de mesoporos. Un área de sección transversal de cada uno de la pluralidad de mesoporos es sustancialmente la misma. El petróleo crudo reacciona en presencia del material inorgánico en condiciones de temperatura y presión controladas. En una realización, la cantidad de gasolina producida con el material inorgánico que tiene una mesoestructura completamente cristalina es una cantidad mayor que la producida con una zeolita totalmente cristalina no modificada convencional.

[0046] En otro aspecto, la invención se refiere a un método de tratamiento de agua que incluye poner en contacto agua contaminada con un material inorgánico que tiene una mesoestructura totalmente cristalina. La mesoestructura completamente cristalina incluye superficies de mesoporos que definen una pluralidad de mesoporos. Un área de sección transversal de cada uno de la pluralidad de mesoporos es sustancialmente la misma. Los contaminantes del agua se eliminan con el material inorgánico. En una realización, el contaminante eliminado es un tinte.

[0047] En otro aspecto, la invención se refiere a un material inorgánico que incluye una nanoestructura cristalina que tiene una pluralidad de miembros. Cada miembro define una pluralidad de poros y los miembros adyacentes definen vacíos entre ellos. Al menos una dimensión de cada uno de la pluralidad de miembros es menor que 100 nm. En una realización, al menos una dimensión de cada uno de la pluralidad de miembros mide entre aproximadamente 3 nm y aproximadamente 20 nm. En una realización, el material inorgánico es semicristalino o policristalino. La nanoestructura puede ser unidimensional, bidimensional o tridimensional. La nanoestructura puede ser un nanotubo, un nanoanillo, un nanobarra, un nanowire, un nanolab, una nanocapa, o un nanodisco. En una realización, un miembro tiene una nanoestructura y otro miembro tiene otra nanoestructura, por ejemplo, un nanobarra es adyacente a un nanotubo. El material inorgánico puede incluir un óxido metálico, una zeolita, un zeotipo, aluminofosfato, galofosfato, zincofosfato, titanofosfato, faujasita (FAU), mordenita (MOR) y ZSM-5 (MFI), o CHA, o cualquier combinación de los mismos. La nanoestructura puede ser, por ejemplo, la nanoestructura es Y [ZNR], MOR o ZSM-5 [ZNR].

[0048] En otro aspecto, la invención se refiere a un método para fabricar un material inorgánico que incluye las etapas de (a) proporcionar un material inorgánico cristalino, (b) exponer el material inorgánico cristalino a un medio

de pH controlado para disolver parcialmente el material inorgánico cristalino que produce un material inorgánico amorfo, (c) ajustar el pH del material inorgánico amorfo, (d) exponer el material inorgánico amorfo a un tensioactivo, y (e) tratar el material inorgánico controlando las condiciones de tiempo y temperatura de las etapas (b) a (d) para formar nanoestructuras. Opcionalmente, el método incluye además tratar el material inorgánico controlando las condiciones de tiempo y temperatura para formar primero una mesoestructura [MCM-50] y luego para formar nanoestructuras.

[0049] En una realización del método, el medio de pH controlado tiene un punto de ajuste de control del pH que es al menos aproximadamente 10 a no más de aproximadamente 14, que es al menos aproximadamente 2 a no más de aproximadamente 6, o que es al menos aproximadamente -2 a no más de aproximadamente 2. En otra realización, el material inorgánico amorfo tiene un pH que varía de aproximadamente 8 a aproximadamente 12, Las condiciones de temperatura pueden variar de aproximadamente 100 a aproximadamente 200°C. El tiempo puede variar desde aproximadamente 12 horas hasta aproximadamente 2 semanas. Las condiciones de temperatura pueden ser condiciones de temperatura hidrotérmica.

[0050] En una realización, el tensioactivo empleado de acuerdo con el método es un tensioactivo catiónico, un tensioactivo iónico, o tensioactivos neutros, o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) se puede emplear como tensioactivo. El material inorgánico totalmente cristalino puede ser un óxido metálico, una zeolita, un zeotipo, aluminofosfato, galofosfato, zincofosfato, titanofosfato, faujasita (FAU), mordenita (MOR) y ZSM-5 (MFI) o CHA, o cualquier combinación de los mismos.

[0051] En otro aspecto, la invención se refiere a un material inorgánico fabricado por el procedimiento de (a) proporcionar un material inorgánico cristalino, (b) exponer el material inorgánico cristalino a un medio de pH controlado para disolver parcialmente el material inorgánico cristalino producir un material inorgánico amorfo, (c) ajustar el pH del material inorgánico amorfo, (d) exponer el material inorgánico amorfo a un tensioactivo y (e) tratar el material inorgánico controlando las condiciones de tiempo y temperatura de las etapas (b) a través de (d) para formar nanoestructuras.

[0052] En otro aspecto, la invención se refiere a un compuesto orgánico craqueado fabricado por el procedimiento de poner en contacto un compuesto orgánico con un material inorgánico que incluye una nanoestructura cristalina que tiene una pluralidad de miembros. Cada miembro define una pluralidad de poros y los miembros adyacentes definen vacíos entre ellos. Al menos una dimensión de cada uno de la pluralidad de miembros es menor que 100 nm. En una realización, el material de hidrocarburo es 1,3-diisopropilbenceno, gasolina, propileno, buteno, coque, gas seco total o gases licuados de petróleo, o combinaciones de los mismos.

[0053] En otro aspecto, la invención se refiere a un método de craqueo catalítico de un compuesto orgánico. El método incluye poner en contacto el compuesto orgánico con un material inorgánico que incluye una nanoestructura cristalina que tiene una pluralidad de miembros. Cada miembro define una pluralidad de poros y los miembros adyacentes definen vacíos entre ellos. Al menos una dimensión de cada uno de la pluralidad de miembros es menor que 100 nm. En una realización, el compuesto orgánico es al menos uno de entre un hidrocarburo, un hidrocarburo insaturado, un hidrocarburo aromático, un benceno alquilado, 1,3,5-triisopropilbenceno, petróleo crudo, gasóleo o gasóleo al vacío.

[0054] En otro aspecto, la invención se refiere a un método de procesamiento de petróleo crudo. El método incluye poner en contacto el petróleo crudo con un material inorgánico que incluye una nanoestructura cristalina que tiene una pluralidad de miembros. Cada miembro define una pluralidad de poros y los miembros adyacentes definen vacíos entre ellos. Al menos una dimensión de cada uno de la pluralidad de miembros es menor que 100 nm. El petróleo crudo reacciona en presencia del material inorgánico en condiciones de temperatura y presión controladas. Opcionalmente, el petróleo crudo reacciona en presencia del material inorgánico dentro de una unidad de craqueo catalítico fluido. En una realización, la fracción de gasolina producida aumenta con respecto a la cantidad de gasolina producida usando un material inorgánico completamente cristalino. En otra realización, la producción de olefinas ligeras aumenta con respecto a la cantidad de olefinas ligeras producidas utilizando un material inorgánico completamente cristalino.

[0055] En otro aspecto, la invención se refiere a un método de procesamiento de un polímero. El método incluye poner en contacto un polímero con un material inorgánico que incluye una nanoestructura cristalina que tiene una pluralidad de miembros. Cada miembro define una pluralidad de poros y los miembros adyacentes definen vacíos entre ellos. Al menos una dimensión de cada uno de la pluralidad de miembros es menor que 100 nm. El polímero puede tratarse térmicamente en presencia del material inorgánico. El polímero puede ser un polímero de hidrocarburo, poli(alquileno), poli(alquínil), poli(estireno) o polietileno (PE), o cualquier combinación de los mismos.

[0056] En otro aspecto, la invención se refiere a un compuesto de benceno fabricado por el procedimiento de poner en contacto un aceite crudo con un material inorgánico que incluye una nanoestructura cristalina que tiene una pluralidad de miembros. Cada miembro define una pluralidad de poros y los miembros adyacentes definen vacíos entre ellos. Al menos una dimensión de cada uno de la pluralidad de miembros es menor que 100 nm. El petróleo crudo reacciona en presencia del material inorgánico en condiciones de temperatura y presión controladas. El

compuesto de benceno puede incluir derivados de benceno tales como, por ejemplo, tolueno y xileno. En una realización, la cantidad de compuesto de benceno producida con el material de nanoestructura cristalina es una cantidad menor que la producida con una zeolita totalmente cristalina no modificada convencional.

[0057] En otro aspecto, la invención se refiere a un compuesto de gasolina fabricado por el procedimiento de poner en contacto un aceite crudo con un material inorgánico que incluye una nanoestructura cristalina que tiene una pluralidad de miembros. Cada miembro define una pluralidad de poros y los miembros adyacentes definen vacíos entre ellos. Al menos una dimensión de cada uno de la pluralidad de miembros es menor que 100 nm. El petróleo crudo reacciona en presencia del material inorgánico en condiciones de temperatura y presión controladas. En una realización, la cantidad de gasolina producida con el material inorgánico que tiene una nanoestructura cristalina es una cantidad mayor que la producida con una zeolita totalmente cristalina no modificada convencional.

[0058] En otro aspecto, la invención se refiere a un método de tratamiento de agua que incluye poner en contacto agua contaminada con un material inorgánico que incluye una nanoestructura cristalina que tiene una pluralidad de miembros. Cada miembro define una pluralidad de poros y los miembros adyacentes definen vacíos entre ellos. Al menos una dimensión de cada uno de la pluralidad de miembros es menor que 100 nm. Los contaminantes del agua se eliminan con el material inorgánico. En una realización, el contaminante eliminado es un tinte.

[0059] Estas formas de realización de la presente invención, otras realizaciones y sus rasgos y características, serán evidentes a partir de la descripción, dibujos y reivindicaciones que siguen.

Breve descripción de los dibujos

[0060]

La Fig. 1A es un diagrama esquemático de un material mesoporoso policristalino de la técnica anterior.

La Fig. 1B es una ilustración esquemática de una zeolita mesoestructurada completamente cristalina de la presente invención.

La Fig. 1C representa una imagen de TEM de una zeolita nanoestructurada de la presente invención en la que la forma de nanoestructura incluye nanobarras.

La Fig. 1D muestra el patrón de difracción de rayos X de la zeolita mesoestructurada completamente cristalina H-Y [MCM-41]. Están presentes tanto la mesoestructura ordenada MCM-41 (revelada por los picos de XRD en ángulos bajos) como la estructura totalmente cristalina zeolítica no modificada H-Y.

La Fig. 2 muestra el patrón de difracción de rayos X de la zeolita mesoestructurada completamente cristalina H-MOR [MCM-41]. Están presentes tanto la mesoestructura ordenada MCM-41 (revelada por los picos de XRD en ángulos bajos) como la estructura completamente cristalina zeolítica no modificada H-MOR.

La Fig. 3 muestra el patrón de difracción de rayos X de la zeolita mesoestructurada completamente cristalina H-ZSM-5 [MCM-41]. Están presentes tanto la mesoestructura ordenada MCM-41 (revelada por los picos de XRD en ángulos bajos) como la estructura cristalina zeolítica no modificada H-ZSM-5.

La Fig. 4 muestra los picos de caracterización de FTIR para la zeolita mesoestructurada completamente cristalina H-Y [MCM-41], marcada como Meso-H-Y, y la zeolita Y no modificada.

La Fig. 5 muestra los espectros FTIR de las zeolitas mesoestructuradas totalmente cristalinas H-Y [MCM-41] (parte superior superior), H-MOR [MCM-41] (parte superior media), H-ZSM-5 [MCM-41] (parte superior inferior) y los espectros FTIR de sus versiones zeolíticas no cristalizadas totalmente modificadas H-Y (parte inferior superior), H-MOR (parte inferior media), H-ZSM-5 (parte inferior inferior). Se observa una coincidencia entre cada zeolita mesoestructurada totalmente cristalina y su zeolita no modificada correspondiente, lo que indica la conectividad zeolítica total presente en las zeolitas mesoestructuradas totalmente cristalinas.

La Fig. 6 muestra la isoterma de fisisorción de N₂ a 77 K de la zeolita mesoestructurada H-Y [MCM-41] completamente cristalina, etiquetada como Meso-H-Y, y su versión zeolítica no modificada, H-Y. La distribución del tamaño de los poros (método BJH) de la zeolita mesoestructurada totalmente cristalina se incluye en el recuadro. La presencia de mesoporosidad de tamaño de poro estrecho bien desarrollada en la muestra

mesoestructurada es evidente por la fuerte captación en $P/P_0 \sim 0,3$.

La Fig. 7 muestra la isoterma de fisisorción de N_2 a 77 K de la zeolita mesoestructurada completamente cristalina H-MOR [MCM-41], etiquetada Meso-H-MOR, y su versión zeolítica no modificada, H-MOR. La distribución del tamaño de los poros (método BJH) de la zeolita mesoestructurada con alina totalmente cristalina se incluye en el recuadro. La presencia de mesoporosidad de tamaño de poro estrecho bien desarrollada en la muestra mesoestructurada es evidente por la fuerte captación en $P/P_0 \sim 0,3$.

La Fig. 8 muestra la isoterma de fisisorción de N_2 a 77 K del H-ZSM-5 mesoestructurado totalmente cristalino [MCM-41], Meso-H-ZSM-5 etiquetado, y su versión zeolítica no modificada, H-ZSM-5. La distribución del tamaño de los poros (método BJH) de la zeolita mesoestructurada totalmente cristalina se incluye en el recuadro. La presencia de mesoporosidad de tamaño de poro estrecho bien desarrollada en la muestra mesoestructurada es evidente por la fuerte captación en $P/P_0 \sim 0,3$.

La Fig. 9 muestra los volúmenes de poros (columnas más oscuras) de zeolitas mesoestructuradas totalmente cristalinas H-Y [MCM-41] (izquierda), H-MOR [MCM-41] (centro) y H-ZSM-5 [MCM-41] (derecha) y sus versiones zeolíticas no modificadas (columnas más claras) de H-Y (izquierda), H-MOR (centro) y H-ZSM-5 (derecha).

La Fig. 10 muestra imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de a) detalle de una zeolita mesoestructurada completamente cristalina H-Y [MCM-41], y b) detalle de una zeolita mesoestructurada completamente cristalina H-Y [MCM-41] en diferentes focos. Los patrones de difracción de electrones se incluyen como recuadros.

La Fig. 11 representa una imagen TEM de una zeolita mesoestructurada totalmente cristalina de la presente invención.

La Fig. 12 representa una imagen TEM de una zeolita mesoestructurada completamente cristalina de la presente invención.

La Fig. 13 muestra una ilustración esquemática del craqueo catalítico de 1,3,5-triisopropilbenceno mediante la zeolita H-Y convencional no modificada.

La Fig. 14 representa una ilustración esquemática del craqueo catalítico de 1,3,5-triisopropilbenceno, una zeolita mesoestructurada completamente cristalina de la presente invención.

La Fig. 15 muestra la actividad catalítica para el craqueo de 1,3,5-triisopropilbenceno como conversión en función del tiempo para la zeolita mesoestructurada H-Y [MCM-41] completamente cristalina, marcada como Meso-H-Y, su versión zeolítica no modificada H-Y y una Al-MCM-41 convencional. Un flujo de 50 ml/min de flujo He saturado con 1,3,5-triisopropilbenceno a 120°C se hizo fluir a 200°C sobre 50 mg de catalizador.

La Fig. 16 muestra el craqueo catalítico de 1,3,5-triisopropilbenceno con la zeolita mesoestructurada H-Y [MCM-41] completamente cristalina, marcada como Meso-H-Y, a diisopropilbenceno y cumeno. Los resultados de H-Y [MCM-41] se comparan con los resultados normalizados de una muestra comercial de zeolita H-Y completamente no modificada. El craqueo catalítico con la zeolita mesoestructurada completamente cristalina H-Y [MCM-41] da como resultado una mayor selectividad y reducción en la producción de benceno.

La Fig. 17 representa la estabilidad hidrotermal de la zeolita H-Y mesoestructurada completamente cristalina H-Y, H-Y [MCM-41], etiquetada como Meso-H-Y, en comparación con la zeolita no-mesoolítica convencional Al-MCM-41.

La Fig. 18 muestra la actividad catalítica para el craqueo de 1,3,5-triisopropilbenceno como conversión en función del tiempo para la zeolita H-MOR [MCM-48] mesoestructurada completamente cristalina, marcada como Meso-H-MOR, y su versión zeolítica no modificada H-MOR. Un flujo de 50 ml/min de He saturado con 1,3,5-triisopropilbenceno a 120°C se hizo fluir a 200°C en 50 mg de cada catalizador, H-MOR [MCM-48] y H-MOR.

La Fig. 19 muestra la actividad catalítica para el craqueo de 1,3,5-triisopropilbenceno como conversión en función del tiempo para la zeolita H-ZSM-5 [MCM-41] completamente mesoestructurada cristalina, marcada como Meso-H-ZSM-5, y su Versión zeolítica H-

ZSM-5 no modificada. Un flujo de 50 ml/min de He saturado con 1,3,5-triisopropilbenceno a 120°C se hizo fluir a 200°C en 50 mg de cada catalizador, H-ZSM-5 [MCM-41] y H-ZSM-5.

La Fig. 20A representa, en el eje Y del lado izquierdo, la conversión de 1,3,5-triisopropilbenceno en función del tiempo para la nanoestructura H-MOR [ZNR] y la zeolita H-MOR totalmente cristalina no modificada. La relación de benceno producida por H-MOR/benceno producida por H-MOR [ZNR] en función del tiempo también se muestra en el eje Y del lado derecho. Se introdujo un flujo de helio de 50 ml/min saturado con 1,3,5-triisopropilbenceno a 120°C a lo largo de 50 mg de cada catalizador, H-MOR [ZNR] y H-MOR, a 200°C.

La Fig. 20B muestra los resultados de la prueba de microactividad (MAT) de una zeolita H-Y completamente cristalina convencional (Si/Al = 15) y su versión H-Y de mesoestructura completamente cristalina [MCM-41].

La Fig. 20C muestra la composición de la fracción de LPG obtenida mediante el ensayo de microactividad (MAT) de una zeolita H-Y completamente cristalina convencional (Si/Al = 15) y su versión mesoestructurada H-Y [MCM-41] completamente cristalina.

La Fig. 21 muestra el porcentaje de peso de polietileno (PE) perdido frente a la temperatura para las mezclas de catalizadores en relación de peso a PE etiquetado: (A): sin catalizador, (B): H-ZSM-5:PE 1:2, (C): H-ZSM-5 [MCM-41]:PE 1:2, (D): H-ZSM-5:PE 1:1, (e) H-ZSM-5:PE 2:1, (F): H-ZSM-5 [MCM-41]:PE 1:1, y (G) H-ZSM-5 [MCM-41]:PE 2:1.

La Fig. 22 muestra los espectros FTIR de a) H-Y [MCM-41], b) NH₄-Y [MCM-41], c) NH₂(CH₂)₂NMe₃Cl, d) NMe₃-Y [MCM-41], e) Rh(PPh₃)₃Cl, y f) Rh(PPh₃)₃NH₂(CH₂)₂NMe₃-Y [MCM-41].

Descripción detallada de la invención

Definiciones

[0061] En aras de la conveniencia, antes de una descripción adicional de la presente invención, aquí se recogen ciertos términos empleados en la memoria descriptiva, los ejemplos y las reivindicaciones adjuntas. Estas definiciones deben leerse a la luz del resto de la divulgación y entenderse como por un experto en la técnica.

[0062] Los artículos "un" y "una" se usan en este documento para referirse a uno o más de uno (es decir, al menos uno) del objeto gramatical del artículo. A modo de ejemplo, "un elemento" significa un elemento o más de un elemento.

[0063] El término "catalizador" es reconocido en la técnica y se refiere a cualquier sustancia que afecta notablemente la velocidad de una reacción química sin que ella misma se consuma o altera de manera significativa.

[0064] Los términos "comprende" y "que comprende" se utilizan en el sentido inclusivo, abierto, lo que significa que los elementos adicionales pueden ser incluidos.

[0065] El término "craqueo" es reconocido en la técnica y se refiere a cualquier proceso de romper los compuestos orgánicos en moléculas más pequeñas.

[0066] El término "incluyendo" se usa para significar "incluyendo, pero no limitado a". "Incluyendo" e "incluyendo pero no limitado a" se usan indistintamente.

[0067] "MCM-41" representa un compuesto de Mobil de materia y se refiere a una sílice mesoporosa amorfa con una disposición de poros hexagonales, en donde el diámetro medio de poro está en el rango de aproximadamente 2-10 nm.

[0068] "MCM-48" representa un compuesto de Mobil de materia y se refiere a una sílice mesoporosa amorfa con una disposición de poros cúbicos, en la que el diámetro medio de los poros está en el rango de aproximadamente 2-10 nm.

[0069] "MCM-50" representa un material compuesto de Mobil y se refiere a una sílice mesoporosa amorfa con una disposición de poros laminares, en donde el diámetro medio de los poros está en el rango de aproximadamente 2-10 nm.

[0070] El término "mesoporoso" es reconocido en la técnica y se refiere a un material poroso que comprende poros con un tamaño intermedio, que van desde aproximadamente 2 a aproximadamente 50 nanómetros.

[0071] El término "mesoestructura" es reconocido en la técnica y se refiere a una estructura que comprende mesoporos que controlan la arquitectura del material en la escala mesoscópica o nanómetros, incluyendo materiales ordenado y no ordenado mesoestructurados, así como materiales nanoestructurados, es decir, materiales en el que al menos una de sus dimensiones se encuentra en el rango de tamaño de nanómetros, como nanotubos, nanoanillos, nanobarras, nanoalambres, nanobloques y similares.

[0072] El término "zeolitas mesoestructuradas" como se usa en el presente documento incluye todos los materiales mesoporosos cristalinos, tales como zeolitas, aluminofosfatos, galofosfatos, zincofosfatos, titanofosfatos, etc. Su mesoestructura tal vez en forma de mesoporosidad ordenada (como en, por ejemplo MCM-41, MCM-48 o SBA-15), mesoporosidad no ordenada (como en espumas mesocelulares (MCF)), o morfología de mesoescala (como en nanobarras y nanotubos). La notación zeolita [mesoestructura] se utiliza para designar los diferentes tipos de zeolitas mesoestructuradas.

[0073] "MOR" representa una mordenita que es una zeolita que comprende aproximadamente 2 moles de sodio y potasio y aproximadamente 1 mol de calcio en su estructura cristalina ortorrómbica. Este término también incluye la forma ácida de MOR, que también puede representarse como "H-MOR".

[0074] "MSU-S (MFI)" representa un material mesoporoso hecho con zeolitas nanométricas con un rango de poros de aproximadamente 2-15 nm. La(MFI) se refiere a su estructura.

[0075] "MSU-S (BEA)" representa un material mesoporoso hecho con zeolitas en tamaño nanométrico con un rango de poros de aproximadamente 1-15 nm. El (BEA) se refiere a su estructura.

[0076] "PNA" representa una forma semicristalizada de MCM-41.

[0077] "SBA-15" representa sílices mesoporosas (aluminio) con diámetros de poro de hasta 30 nm dispuestos en forma hexagonal y paredes de poros de hasta 6 nm de espesor.

[0078] El término "tensioactivo" es reconocido en la técnica y se refiere a cualquier agente de superficie activa o sustancia que modifica la naturaleza de las superficies, reduciendo frecuentemente la tensión superficial del agua. El bromuro de cetiltrimetilamonio es un ejemplo no limitativo de un tensioactivo.

[0079] "Y" representa una faujasita que es una zeolita que comprende 2 moles de sodio y 1 mol de calcio en su estructura cristalina octaédrica. Este término también incluye la forma ácida de Y, que también puede representarse como "H-Y".

[0080] El término "zeolita" se define como en la Constitución de Asociación Zeolita Internacional (Sección 1,3) para incluir zeolitas naturales y sintéticas, así como tamices moleculares y otros materiales microporosos y mesoporosos que tienen propiedades y/o estructuras relacionadas. El término "zeolita" también se refiere a un grupo, o cualquier miembro de un grupo, de minerales de aluminosilicato estructurados que comprenden cationes tales como sodio y calcio o, con menor frecuencia, bario, berilio, litio, potasio, magnesio y estroncio; caracterizado por la relación (Al+Si):O = aproximadamente 1:2, una estructura de marco tetraédrica abierta capaz de intercambio iónico, y moléculas de agua sin apretar que permiten la deshidratación reversible. El término "zeolita" también incluye "materiales relacionados con la zeolita" o "zeotipos" que se preparan al reemplazar Si⁴⁺ o Al³⁺ con otros elementos como en el caso de los aluminofosfatos (por ejemplo, MeAPO, SAPO, E1APO, MeAPSO, y E1APSO), galofosfatos, zincofosfatos, titanosilicatos, etc.

[0081] "ZSM-5" o "ZSM-5 (MFI)" representa una zeolita-5 sintética Mobil. Este término también incluye la forma ácida de ZSM-5 que también puede representarse como "H-ZSM-5". La (IMF) se relaciona con su estructura.

[0082] Una lista completa de las abreviaturas utilizadas por los químicos orgánicos de habilidad ordinaria en la técnica aparece en el primer número de cada volumen del *Journal of Organic Chemistry*; esta lista se presenta normalmente en una tabla titulada

Lista estándar de abreviaturas.

[0083] Para los propósitos de esta invención, los elementos químicos se identifican de acuerdo con la Tabla Periódica de los Elementos, versión CAS, Handbook of Chemistry and Physics, 67ª Ed., 1986-87, portada interior.

[0084] Los equivalentes contemplados de las estructuras zeolíticas, subunidades y otras composiciones descritas anteriormente incluyen materiales que de otro modo corresponden a los mismos, y que tienen las mismas propiedades generales de los mismos (por ejemplo, biocompatibles), en donde se realizan una o más variaciones

simples de sustituyentes que no afectan adversamente la eficacia de dicha molécula para lograr su propósito previsto. En general, los compuestos de la presente invención pueden prepararse mediante los métodos ilustrados en los esquemas de reacción generales como, por ejemplo, se describen a continuación, o mediante modificaciones de los mismos, utilizando materiales de partida, reactivos y procedimientos de síntesis convencionales fácilmente disponibles. En estas reacciones, también es posible hacer uso de variantes que son conocidas en sí mismas, pero que no se mencionan aquí.

Síntesis de zeolitas mesoestructuradas completamente cristalinas

[0085] En los últimos años, la experiencia ha sido adquirida en la síntesis de zeolitas con propiedades deseadas por la elección de la molécula orgánica usada como agente director de la estructura (SDA), control de las condiciones de síntesis, y los tratamientos post-síntesis. van Bekkum, H., Flanigen, EM, Jacobs, PA, Jansen, JC (editores) Introduction to Zeolite Science and Practice, 2ª edición. Studies in Surface Science and Catalysis, 2001, 137; Corma, A., Chem. Rev., 1997, 97, 2373-2419; Davis, ME, Nature, 2002, 417, 813 - 821; Davis, ME, y col., Chem. Mater., 1992, 4, 756-768; de Moor PP.EA et al., Chem. EUR. J., 1999, 5 (7), 2083-2088; Galo, J. de AA, et al., Chem. Rev., 2002, 102, 4093-4138. Al mismo tiempo, la familia de materiales mesoporosos ordenados se ha expandido en gran medida por el uso de diferentes tensioactivos y condiciones de síntesis. Corma, A., Chem. Rev., 1997, 97, 2373-2419; Davis, ME, Nature, 2002, 417, 813 - 821; Galo, J. de AA, et al., Chem. Rev., 2002, 102, 4093-4138; Ying, JY, y otros, Angew. Chem. Int. Ed., 1999, 38, 56-77. La familia de zeolitas mesoestructuradas completamente cristalinas descrita en este documento es un material híbrido de una fase que consiste en una estructura zeolítica con mesoporosidad controlada, que cierra el vacío entre los materiales cristalinos microporosos y mesoporosos amorfos. De acuerdo con la presente invención, se emplea un tensioactivo para penetrar en una estructura de zeolita totalmente cristalina formando poros, más específicamente, formando una pluralidad de mesoporos a lo largo de al menos una porción del volumen de la estructura de zeolita completamente cristalina. Una superficie mesoporosa rodea cada mesoporo dentro de la mesoestructura. La cristalinidad completa incluye todos los sólidos con una o más fases que incluyen estructuras repetitivas, denominadas células unitarias, que se repiten en un espacio durante al menos 10 nm. Una estructura de zeolita completamente cristalina puede tener, por ejemplo, cristalinidad simple, monocristalinidad o cristalinidad múltiple. La cristalinidad múltiple incluye todos los sólidos que tienen más de una fase con estructuras repetitivas, denominadas células unitarias, que se repiten en un espacio de al menos 10 nm. Una zeolita completamente cristalina se expone al tensioactivo, durante un tiempo, bajo temperatura y en condiciones de pH adecuadas para lograr una estructura mesoporosa deseada en todo o en una parte del volumen de la zeolita completamente cristalina. Se espera que cualquier material inorgánico completamente cristalino tenga una estructura similar, se produzca de manera similar y/o se emplee de manera similar cuando, por ejemplo, se describa una zeolita, una zeolita completamente cristalina o zeolitas.

[0086] En contraste con la Fig. 1A, la Fig. 1B es una ilustración esquemática de una zeolita mesoestructurada totalmente cristalina 200 de la presente invención, que cuenta con una estructura de la zeolita totalmente cristalina 205 con mesoporos 210 que penetran en todo el volumen de la estructura de la zeolita 205. La mesoestructura 215 que rodea los mesoporos 210 es totalmente cristalina. La pared de poro o pared interior entre mesoporos adyacentes tiene un grosor de pared 230. Como se ilustra en la Fig. 1B, la mesoestructura 215 y los mesoporos 210 se ven desde un lado 220 de la estructura de zeolita 205. Aunque no se muestra en esta ilustración esquemática, la mesoestructura y los mesoporos se pueden ver desde otros lados de la zeolita 200 mesoestructurada.

[0087] Con referencia ahora a las Figs. 1A y 1B, a diferencia de la mesoestructura 215 completamente cristalina de la zeolita 200 mesoestructurada completamente cristalina de la presente invención, en el material 100 del núcleo de zeolita mesoporosa cristalina agregada, las paredes de los poros que rodean el volumen de poro de tamaño de mesoporos 110 es discontinuo, con múltiples cristales de zeolita, por ejemplo, 105a, 105b, 105c.

[0088] La síntesis de zeolitas mesoestructuradas totalmente cristalinas es aplicable a una amplia variedad de materiales. La primera estrategia se basa en la reorganización a corto plazo de una estructura de zeolita en presencia de un tensioactivo para adaptarse a la mesoporosidad sin pérdida de la cristalinidad completa zeolítica. Se agrega una zeolita a una solución de pH controlado que contiene un tensioactivo. Alternativamente, se agrega una zeolita a una solución de pH controlado y luego se agrega un tensioactivo. La solución de pH controlado puede ser, por ejemplo, una solución básica con un pH que varía de aproximadamente 8 a aproximadamente 12, o de aproximadamente 9 a aproximadamente 11, o alternativamente, el pH de la solución básica puede ser de aproximadamente 10. La resistencia de la base y la concentración de la solución básica se selecciona para proporcionar un pH dentro del rango deseado. Puede emplearse cualquier base adecuada que se encuentre dentro del intervalo de pH deseado.

[0089] Los tensioactivos adecuados que pueden emplearse de acuerdo con la invención incluyen catiónicos, tensioactivos, y/o combinaciones neutras iónicos. La cantidad de tensioactivo varía según, por ejemplo, el tensioactivo y la zeolita que se mezclan. Por ejemplo, en una realización, el peso de tensioactivo es aproximadamente igual al peso de zeolita agregada a la solución. Alternativamente, el peso del tensioactivo puede ser aproximadamente la mitad del peso de zeolita agregada a la solución.

[0090] La mezcla se trata hidrotérmicamente para un período de tiempo que se selecciona para permitir que la

zeolita totalmente cristalina logre una mesoestructura deseada, por ejemplo, un H-Y [MCM-41] es una forma ácida completamente cristalina de faujasita que tiene una mesoestructura totalmente cristalina que rodea una disposición de poros hexagonales. De manera similar, un H-Y [MCM-48] es una forma ácida completamente cristalina de faujasita que tiene una mesoestructura completamente cristalina que rodea una disposición de poros cúbicos, y un H-Y [MCM-50] es una forma ácida completamente cristalina de faujasita que tiene una mesoestructura completamente cristalina que rodea una disposición de poros lamelares, etc. En general, el tiempo y la temperatura se relacionan de modo que una temperatura más alta requiere un período de tiempo más corto para lograr una mesoporosidad deseada y una mesoestructura determinada en comparación con una temperatura más baja, lo que requeriría un periodo de tiempo relativamente más largo para lograr la misma mesoporosidad debido a que el tiempo y la temperatura están relacionados, se puede emplear cualquier combinación adecuada de tiempo y temperatura cuando se trata hidrotérmicamente la mezcla. Por ejemplo, la temperatura varía de aproximadamente la temperatura ambiente a aproximadamente 60°C, alternativamente, la temperatura varía de 100 a aproximadamente 200°C. Cuando la temperatura es de aproximadamente 60°C o más, las condiciones de temperatura controladas tienen lugar bajo condiciones hidrotérmicas, por ejemplo, en un reactor sellado. El tiempo varía desde aproximadamente una hora hasta aproximadamente dos semanas.

[0091] En dos experimentos de síntesis, los parámetros de tiempo, temperatura, tipo de zeolita y la cantidad y tipo de tensioactivo y la cantidad se mantienen constantes, sin embargo, el pH en la primera síntesis es de 9 y el pH en la segunda síntesis es 11. Como resultado de los diferentes valores de pH en los dos experimentos de síntesis, las dos mesoestructuras de zeolita totalmente cristalinas difieren entre sí. Específicamente, la mesoestructura de zeolita completamente cristalina sintetizada con la solución de pH 9 presenta menos superficies de mesoporos, debido a que se incorporaron menos mesoporos a la zeolita completamente cristalina convencional, en comparación con la mesoestructura de zeolita completamente cristalina sintetizada con el pH 11, que tiene más superficies mesoporosas, debido a que la mayor concentración de la base dio lugar a un aumento de la mesoporosidad.

[0092] En una síntesis a modo de ejemplo, se añade una zeolita a una solución diluida NH_4OH que contiene tensioactivos de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB). La mezcla se trata hidrotérmicamente a aproximadamente 100 a aproximadamente 200°C, aproximadamente 120 a aproximadamente 180°C, aproximadamente 140 a aproximadamente 160°C, o aproximadamente 150°C durante aproximadamente 20 horas o toda la noche durante la cual la estructura de zeolita experimenta reordenamientos de corto alcance para acomodar el tipo de mesoestructura MCM-41. Las concentraciones más altas de tensioactivo y tratamientos hidrotérmicos más largos producirían zeolitas mesoestructuradas con el tipo de mesoestructura MCM-48. Después del lavado y secado, el tensioactivo se elimina mediante, por ejemplo, calcinación o extracción de tensioactivo. En una realización, el material resultante se calcinó en N_2 a una temperatura máxima de aproximadamente 500 a 600°C, o a aproximadamente 550°C; y luego en el aire para la eliminación de tensioactivo. La técnica de eliminación de tensioactivo se selecciona en función, por ejemplo, del tiempo necesario para eliminar todo el tensioactivo de las zeolitas mesoestructuradas. Este esquema sintético podría usarse para producir zeolitas mesoestructuradas con varias estructuras zeolíticas.

[0093] Sin desear estar vinculado por ninguna teoría, se cree que la solución de pH controlado suaviza la superficie de la zeolita totalmente cristalina convencional permitiendo que el tensioactivo penetre en la zeolita creando la zeolita mesoestructurada. Más específicamente, las condiciones de pH que se emplean permiten que el tensioactivo penetre en la estructura de la zeolita; sin embargo, las condiciones de pH no disuelven la zeolita. A medida que el tensioactivo penetra en la zeolita, formando mesoporos, la porción penetrada se expone a la solución de pH controlado y se ablanda, permitiendo una mayor penetración del tensioactivo. La penetración continúa de esta manera en todo el volumen de la zeolita. La penetración a través del volumen de zeolita puede ser en cualquier dirección única o en una combinación de direcciones, por ejemplo, la penetración puede ser a través de la dirección x, la dirección y, la dirección z, o cualquier combinación de las mismas. La dirección o velocidad de penetración no es necesariamente lineal. La penetración puede ser ordenada u opcionalmente la penetración y, en consecuencia, los mesoporos pueden ser desordenados o aleatorios. Opcionalmente, uno o más de los mesoporos se intersecan, se interconectan, convergen y/o se alinean, lo que afecta la disposición de la mesoestructura totalmente cristalina mesoporosa resultante. El tensioactivo permite la penetración en la zeolita totalmente cristalina, creando mesoporos. El tipo de tensioactivo determina, al menos en parte, el tamaño del mesoporo, que incluye, por ejemplo, el tamaño del diámetro del mesoporo y/o el tamaño de la sección transversal del mesoporo. La penetración en la zeolita totalmente cristalina convencional no se observa cuando una solución de pH controlado, por ejemplo, una base que tiene un pH de 10, mantenida en condiciones de tiempo y temperatura controladas se mezcla con una zeolita sin un agente tensioactivo.

[0094] Ciertas zeolitas completamente cristalinas convencionales son muy estables (por ejemplo, ZSM-5, MOR, CHA, etc.) y es difícil incorporar mesoporosidad en estas zeolitas. En tales casos, una base fuerte que tiene, por ejemplo, un pH que varía de aproximadamente 11 a aproximadamente 14, o de aproximadamente 12 a aproximadamente 13, o un ácido, por ejemplo, HF que tiene, por ejemplo, un pH que varía de aproximadamente 2 a aproximadamente 6, o de aproximadamente 3 a aproximadamente 5, o aproximadamente a 4, es necesario para disolver la sílice y suavizar la superficie de zeolita completamente cristalina convencional para permitir que el tensioactivo penetre y cree mesoporos a través de la zeolita completamente cristalina.

[0095] Las zeolitas completamente cristalinas convencionales con una estructura densa (por ejemplo, ZSM-5) son más resistentes a los ácidos y se basan en las zeolitas completamente cristalinas con estructuras menos densas. Las zeolitas con una baja solubilidad (por ejemplo, ZSM-5) y/o una estructura densa son relativamente estables con respecto a la penetración de ácidos y bases, por lo tanto, un hidróxido de tetrametilamonio diluido (TMA-OH) que tiene un pH que varía de aproximadamente 10 a aproximadamente 14 o una solución de ácido, por ejemplo ácido fluorhídrico, HF, que tiene un pH que varía de aproximadamente 2 a aproximadamente 6, se puede usar en lugar de una solución diluida de NH_4OH , que tiene un pH que varía de aproximadamente 9 a aproximadamente 10, en el esquema de síntesis. Más específicamente, el tratamiento de base solo, incluso a un pH muy alto, no es suficiente para suavizar algunas de las zeolitas muy estables. El ácido HF disuelve la sílice y suaviza la estructura de la zeolita completamente cristalina convencional densamente estructurada (por ejemplo, ZSM-5). Después de ablandar la zeolita completamente cristalina convencional al exponerla a HF, el pH se incrementa al incluir una solución base que tiene un pH de aproximadamente 9 a aproximadamente 11 y se agrega un tensioactivo adecuado en una cantidad seleccionada según, por ejemplo, la cantidad de la zeolita y el volumen de mesoporosidad deseado. La mezcla se expone a las condiciones apropiadas de tiempo y temperatura para proporcionar la mesoporosidad deseada y la mesoestructura resultante en una zeolita mesoestructurada completamente cristalina.

[0096] En otra síntesis ejemplar, se añade una zeolita totalmente cristalina a una solución de ácido que tiene un pH de aproximadamente -2 a aproximadamente 2, o de aproximadamente -1 a aproximadamente 1, o a aproximadamente 0, que contiene un agente tensioactivo neutro, por ejemplo, PLURONIC(C) (disponible en BASF (Florham Park, NJ)). La mezcla se expone a las condiciones de temperatura adecuadas durante un período de tiempo seleccionado para lograr una mesoestructura deseada. La mezcla se puede mantener a temperatura ambiente y se agita durante aproximadamente 1 hora al día a aproximadamente 1 semana. Alternativamente, la mezcla se trata hidrotérmicamente. En una realización, la mezcla se trata hidrotérmicamente a aproximadamente 120°C durante aproximadamente 4 horas a aproximadamente 1 semana. Los mesoporos resultantes tienen un diámetro de poro que mide de aproximadamente 5 a 60 nm. Una superficie de mesoporos rodea cada mesoporo de la mesoestructura.

[0097] El tamaño de mesoporos y arquitectura también pueden ser convenientemente sintonizados por técnicas bien conocidas, tales como el uso de tensioactivos con diferentes longitudes de cadena alifática, tensioactivos no iónicos, copolímeros de tribloque, agentes de hinchamiento, etc. Por ejemplo, el uso de un tensioactivo con una longitud de cadena más larga aumenta el tamaño de los poros y, a la inversa, el uso de un tensioactivo con una longitud de cadena más corta disminuye el tamaño de los poros. Por ejemplo, el uso de un agente de hinchamiento expandirá las micelas de tensioactivo. Cualquiera de estas propiedades de alteración del tamaño de mesoporos y de la arquitectura de la mesoestructura se puede usar sola o en combinación. Además, los tratamientos posteriores a la síntesis (p. ej., silanación, injerto, funcionalización de la superficie, intercambio iónico, inmovilización de catalizadores homogéneos y deposición de nanoclústeres metálicos) podrían emplearse para mejorar aún más las propiedades texturales de los materiales y/o modificar su química superficial.

[0098] Otro aspecto de la invención caracteriza mesoestructuras, por ejemplo, como se ilustra en la Fig. 1C. Dichas mesoestructuras se pueden lograr en base a la disolución de una zeolita en un medio de pH controlado, ya sea en un medio ácido o básico, seguido de un tratamiento hidrotérmico en presencia de un tensioactivo. Los tensioactivos adecuados que pueden emplearse incluyen tensioactivos catiónicos, iónicos, neutros, y/o combinaciones de los tensioactivos catiónicos, iónicos y neutros. La cantidad de tensioactivo se varía según, por ejemplo, el tensioactivo seleccionado y la zeolita seleccionada. Por ejemplo, el peso de tensioactivo puede ser aproximadamente igual al peso de zeolita agregada a la solución, alternativamente, el peso de tensioactivo puede ser aproximadamente la mitad del peso de zeolita agregada a la solución. Cuando el medio de pH controlado es básico, el pH que disuelve la zeolita varía de aproximadamente 10 a aproximadamente 14. Cuando el medio de pH controlado es ácido, el pH que disuelve la zeolita varía de aproximadamente -2 a aproximadamente 2, cuando se usa HF, El rango de pH es de aproximadamente 2 a aproximadamente 6. En estas condiciones de pH más extremas, se obtuvo un sólido mesoporoso en el que las paredes de los poros eran inicialmente amorfas. Las paredes de los poros se pueden transformar posteriormente en una fase zeolítica, con o sin afectar la estructura mesoporosa. Más específicamente, después de que la zeolita se expone a este tratamiento agresivo de pH, el pH se ajusta a aproximadamente 10 agregando, por ejemplo, NH_4OH y tensioactivo (por ejemplo, CTAB) para producir zeolitas parcialmente disueltas autoensambladas. Esta mezcla de síntesis puede tratarse hidrotérmicamente o agitarse a temperatura ambiente durante un período de tiempo para obtener un aluminosilicato amorfo mesoporoso altamente estable. Más específicamente, si la mezcla de síntesis se trata hidrotérmicamente a, por ejemplo, desde aproximadamente 100 a aproximadamente 150°C, se obtiene un aluminosilicato amorfo mesoporoso altamente estable. Alternativamente, la mezcla de síntesis se agita a temperatura ambiente durante un tiempo suficiente (de aproximadamente 4 horas a aproximadamente 1 día) para obtener un aluminosilicato amorfo mesoporoso altamente estable. El aluminosilicato amorfo mesoporoso mantiene su mesoporosidad después de hervirse durante 48 horas en condiciones de reflujo. La acidez del material producido es mayor que la de los materiales mesoporosos amorfos obtenidos de fuentes de sílice y alúmina no zeolíticas. Cuando la mezcla de síntesis se trata hidrotérmicamente durante un período de tiempo más largo (de aproximadamente 12 horas a aproximadamente 2 semanas), se obtiene una mesoestructura zeolítica. Al ajustar las condiciones de síntesis (p. ej., PH, tiempo, temperatura, tipo de zeolita, concentración de tensioactivo) se pueden producir diferentes nanoestructuras de zeolita, por ejemplo, nanotubos, nanoanillos, nanobarras, nanoalambres, nanobloques, nanofibras, nanodiscos, etc. Refiriéndonos nuevamente a la Fig. 1C, una

nanoestructura que incluye, por ejemplo, nanobarras está hecha de miembros adyacentes (por ejemplo, una primera nanobarra adyacente a una segunda nanobarra). Se pueden formar vacíos entre miembros adyacentes (p. ej., nanobarras adyacentes). Cada miembro de nanoestructura define una pluralidad de poros (por ejemplo, cada nanobarra tiene poros en su estructura). Diferentes miembros pueden unirse en una única nanoestructura, por ejemplo, un nanobarra puede ser adyacente a un nanoanillo.

[0099] Nanobarras zeolíticas (ZNRs) han sido preparadas por este enfoque en tres etapas: (i) tratamiento básico de una zeolita en un medio de pH controlado para disolver parcialmente la zeolita y producir una suspensión de aluminosilicato amorfo, (ii) el ajuste del pH y la adición de tensioactivo para producir MCM-41, y (iii) el tratamiento hidrotérmico del sólido resultante a una temperatura que varía típicamente de aproximadamente 100 a aproximadamente 200°C durante aproximadamente 12 horas a aproximadamente 2 semanas. Durante el último paso, la mesoestructura MCM-41 (la disposición de poros hexagonales) se transforma primero en MCM-48 (la disposición de poros cúbicos) y luego se transforma en MCM-50 (la disposición de poros laminares), mientras que las paredes de poros amorfos son transformados en una fase zeolítica cristalina. MCM-50 es una estructura lamelar y es un precursor de las nanoestructuras zeolíticas que incluyen, por ejemplo, nanotubos, nanoanillos, nanobarras, nanoalambres, nanobloques, etc. La nanoestructura específica formada mediante los pasos (i)-(iii) está determinada por la zeolita, tensioactivo, temperatura, tiempo y pH. La zeolita y otras condiciones pueden seleccionarse para lograr una única forma de nanoestructura (por ejemplo, nanobarra) o, alternativamente, múltiples formas de nanoestructura. Sin limitarse a ninguna teoría única, parece que las nanoestructuras se logran, al menos en parte, porque la zeolita disuelta por una solución de pH controlado en una suspensión de aluminosilicato amorfo retiene cierto grado de la conectividad zeolítica que es característica de un material de partida de zeolita. Se espera que algunas de las bandas de espectros de IR características de las zeolitas permanezcan presentes en la solución disuelta, es decir, en la suspensión de aluminosilicato amorfo. En cambio, si en lugar de disolver una zeolita para producir una suspensión de aluminosilicato amorfo, se expuso una alúmina, una lila o un aluminosilicato amorfo a los pasos (ii)-(iii), descritos anteriormente, la nanoestructura no se forma. Los bloques de construcción de conectividad presentes en la solución de zeolita disuelta parecen jugar un papel en la formación de nanoestructuras.

[0100] Aunque las nanoestructuras son cristalinas, no son completamente cristalinas. Tienen unas pocas unidades en una dirección y son semi cristalinas o policristalinas. Semicristalino y policristalino se refiere, por ejemplo, a cristales nanométricos, núcleos de cristal o cristallitos que, por ejemplo, se agregan para formar un sólido. Las células unitarias son la unidad de repetición más simple en una estructura cristalina o material cristalino. Las nanoestructuras tienen una estructura abierta. Tienen un área de superficie alta debido a una estructura extendida en el espacio, así como debido a espacios entre múltiples estructuras o vacíos dentro de las propias estructuras. Generalmente, estas nanoestructuras también tienen un área de superficie externa alta. En una realización, una nanoestructura es adyacente a otra nanoestructura. La Fig. 1C representa una imagen de TEM de una zeolita nanoestructurada de la presente invención en la que la forma de nanoestructura incluye nanobarras. Las nanobarras tienen un espesor que mide aproximadamente 5 nm. Como se muestra, las nanobarras se sientan una al lado de la otra y la curva de las nanobarras. El fondo de las barras curvadas que se ve en la imagen TEM es ruido y debe ignorarse.

[0101] Los materiales de tipo zeolita, que representan una familia creciente de tamices moleculares inorgánicos y orgánicos/inorgánicos, también se pueden utilizar como precursores para la síntesis de zeolitas mesoestructuradas, puesto que los enfoques sintéticos descritos anteriormente se pueden adaptar para una amplia variedad de materiales.

[0102] Las zeolitas mesoestructuradas y los métodos para hacer las zeolitas mesoestructuradas de la presente invención utilizan materiales disponibles, baratos, no tóxicos, que no producen residuos. Los intentos anteriores de mejorar la porosidad en las zeolitas requirieron más pasos, ejercieron un control limitado sobre la estructura final y emplearon materiales más costosos y tóxicos. El método mejora el costo del material y la eficiencia de producción de los procesos de la técnica anterior, requiriendo menos pasos para lograr una mejor porosidad en las zeolitas. Además, los métodos de la invención producen zeolitas mesoestructuradas totalmente cristalinas. Los métodos de la invención también producen zeolitas nanoestructuradas que tienen un área de superficie alta.

Estructura de las zeolitas mesoestructuradas

[0103] La estructura híbrida de las zeolitas mesoestructuradas se estudió mediante XRD. Las Figs. 1D-3 muestran los patrones de XRD de H-Y, [MCM-41], y H-MOR [MCM-41] y H-ZSM-5 [MCM-41], respectivamente. Como se usa en este documento, la convención de nomenclatura para zeolitas mesoestructuradas, por ejemplo, H-Y [MCM-41] primero incluye la estructura de zeolita de partida, por ejemplo, H-Y y luego, colocado adyacente, entre paréntesis, es el nombre de la mesoestructura, por ejemplo, [MCM-41]. La zeolita mesoestructurada H-Y [MCM-41] retiene la cristalinidad completa de la zeolita H-Y y presenta poros hexagonales [MCM-41]. La mesoestructura completamente cristalina rodea estos mesoporos hexagonales que se han formado

por la invención. Por lo tanto, la estructura resultante es un material H-Y completamente cristalino que presenta un tipo de mesoestructura [MCM-41]. Por conveniencia, esto se designa como H-Y [MCM-41].

[0104] La Fig. 1D muestra el patrón de difracción de rayos X de la zeolita H-Y [MCM-41] mesoestructurada y tanto la mesoestructura ordenada MCM-41 (revelada por los picos de XRD en ángulos bajos) como la estructura H-Y completamente cristalina zeolítica. La Fig. 2 muestra el patrón de difracción de rayos X de la zeolita H-MOR mesoestructurada [MCM-41] y tanto la mesoestructura ordenada MCM-41 (revelada por los picos de XRD en ángulos bajos) como la estructura cristalina zeolítica H-MOR. La Fig. 3 muestra el patrón de difracción de rayos X de la zeolita H-ZSM-5 mesoestructurada [MCM-41] y están presentes tanto la mesoestructura ordenada MCM-41 (revelada por los picos de XRD en ángulos bajos) como la estructura cristalina zeolítica H-ZSM 5. Con referencia ahora a las Figs. 1D-3, los picos muy intensos, tanto a valores bajos y altos $2\theta^\circ$ revelan tanto la mesoestructura ordenada como la cristalinidad zeolítica de esta familia de materiales. En todos los casos, los picos a valores bajos de $2\theta^\circ$ se pueden indexar a simetría hexagonal que indica la presencia de MCM-41, mientras que los picos bien definidos de XRD a valores altos de $2\theta^\circ$ corresponden, respectivamente, a las zeolitas Y, MOR y ZSM-5. Esta observación es notable, ya que no se ha observado una cristalinidad de largo alcance en los óxidos metálicos mesoporosos y solo en la semicristalinidad (debido a la presencia de nanoclústeres zeolíticas) se ha logrado en materiales mesoporosos de pared gruesa preparados utilizando copolímeros tribloque. Kloetstra, KR, y col., Chem. Commun, 1997, 23, 2281-2282; Liu, Y. et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 7, 1255-1258; On, DT, et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 17, 3248-3251.

[0105] La conectividad de las zeolitas mesoestructuradas se estudió por espectroscopia infrarroja (FTIR) (véanse las Figs. 4-5). La Fig. 4 muestra los picos de caracterización de FTIR para la zeolita H-Y [MCM-41] mesoestructurada completamente cristalina, marcada como Meso-H-Y y zeolita Y. Con referencia todavía a la Fig. 4, los espectros FTIR de la zeolita H-Y mesoestructurada completamente cristalina H-Y [MCM-41] etiquetada como Meso-H-Y, está en la parte superior y los espectros FTIR de la zeolita H-Y totalmente cristalina convencional no modificada están en la parte inferior. La Fig. 5 muestra los espectros FTIR de H-Y [MCM-41] (parte superior), H-MOR [MCM-41] (centro superior), H-ZSM-5 [MCM-41] (parte inferior superior) y los espectros FTIR de sus versiones zeolíticas totalmente cristalinas en forma convencional, forma no modificada, H-Y (parte inferior superior), H-MOR (parte inferior media), H-ZSM-5 (parte inferior inferior). Los espectros de la zeolita mesoestructurada completamente cristalina H-Y [MCM-41] son los espectros superiores superiores y los espectros de la zeolita H-Y completamente cristalina no modificada son los espectros superiores inferiores. Los espectros de la zeolita mesoestructurada completamente cristalina H-MOR [MCM-41] son los espectros medios superiores y los espectros de la zeolita H-MOR completamente cristalina no modificada son los espectros medios inferiores. Los espectros de la zeolita mesoestructurada completamente cristalina H-ZSM-5 [MCM-41] son los espectros inferiores superiores y los espectros de la zeolita H-ZSM-5 completamente cristalina no modificada son los espectros inferiores inferiores. En la Fig. 5 se observa una coincidencia entre cada zeolita mesoestructurada totalmente cristalina y su zeolita totalmente cristalina no modificada correspondiente, lo que indica que la conectividad zeolítica está presente en las zeolitas mesoestructuradas completamente cristalinas. La Fig. 5 muestra una coincidencia notable entre los espectros de IR de las zeolitas mesoestructuradas totalmente cristalinas H-Y [MCM-41], H-MOR [MCM-41] y las de sus correspondientes versiones cristalinas sin modificaciones, H-Y, H-MOR, H-ZSM-5, al contrario que el Al-MCM-41 altamente estable, que presenta solo un pico ancho IR, debido a la conectividad zeolítica imperfecta. Liu, Y., Pinnavaia, TJ, J. Mater. Chem., 2002, 12, 3179-3190; Kloetstra, KR, y col., Chem. Commun, 1997, 23, 2281-2282; Liu, Y. et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 7, 1255-1258. El pico a 960 cm^{-1} en la muestra de zeolita mesoestructurada H-Y [MCM-41], característica de los grupos de silanol en las superficies de las paredes, es una evidencia adicional de la naturaleza híbrida mesoporosa/zeolítica de las zeolitas mesoestructuradas. Geidel, E., et al., Microporous and Mesoporous Materials, 2003, 65, 31-42.

[0106] La presencia de mesoporosidad bien definida en zeolitas mesoestructuradas puede ser adecuadamente estudiada por fisisorción de nitrógeno a 77 K. Storck, S., et al, Applied Catalysis A: General, 1998, 17, 137-146. Las Figs. 6-8 muestran las isotermas de nitrógeno a 77 K de las zeolitas mesoestructuradas totalmente cristalinas, H-Y [MCM-41], H-MOR [MCM-41] y H-ZSM-5 [MCM-41], respectivamente, y sus versiones zeolíticas no modificadas, H-Y, H-MOR y H-ZSM-5. La presencia de mesoporosidad de distribución de diámetro de tamaño de poro estrecho bien desarrollada es evidente en cada muestra mesoestructurada. El tamaño de los poros de la mesoporosidad se controla de manera tal que un diámetro y un área de la sección transversal de cada uno de los mesoporos en una zeolita mesoestructurada específica

completamente cristalina se encuentre dentro de una distribución de diámetro de tamaño de poro estrecho. De acuerdo con las zeolitas mesoestructuradas completamente cristalinas de la invención, en una realización, más del 95% de los mesoporos tiene un tamaño de poro (por ejemplo, un diámetro y/o un área de sección transversal) que cae dentro de más o menos el 10% del tamaño medio de poro. En otra realización, más del 95% de los mesoporos tiene un tamaño de poro (por ejemplo, un diámetro y/o un área de sección transversal) que cae dentro de más o menos el 30% del tamaño de poro promedio. En otra realización más, más del 95% de los mesoporos tiene un tamaño de poro (por ejemplo, un diámetro y/o un área de sección transversal) que cae dentro de más o menos el 75% del tamaño de poro promedio. Cada pared de poro o superficie del mesoporo que rodea un mesoporo de diámetro controlado es sustancialmente similar en tamaño. Las zeolitas mesoestructuradas totalmente cristalinas de la invención tienen un área de sección transversal de tamaño de poro de mesoporosidad controlada. Cuando los mesoporos son de forma sustancialmente cilíndrica además de tener un área de sección transversal de tamaño de poro, estos poros tienen un diámetro de tamaño de poro. Sin embargo, cuando la forma de los mesoporos no tiene forma cilíndrica y, por ejemplo, tiene forma de hendidura, como un gusano, por ejemplo, con un diámetro variable en al menos una parte de la profundidad de la superficie del mesoporo que rodea a un mesoporo ejemplar, o formas no definidas, entonces al menos una porción de dicha superficie mesoporosa tiene un área de sección transversal controlada del mesoporo. Se controla el tamaño de los mesoporos, por ejemplo, mediante el agente tensioactivo seleccionado y/o la cantidad de agente tensioactivo utilizado cuando se fabrica una zeolita mesoestructurada completamente cristalina a partir de una zeolita totalmente cristalina no modificada convencional. Los intentos anteriores de incorporar mesoestructuras en zeolitas han sido incapaces de lograr tal mesoporosidad controlada que resulta en prácticamente todos los mesoporos en una zeolita que tiene un tamaño sustancialmente similar (por ejemplo, diámetro y/o área de sección transversal) y una disposición de poros controlada (por ejemplo, [MCM-41] que tiene una disposición de poros hexagonales). Más bien, los intentos previos de formar mesoestructuras en zeolitas dan como resultado cualquiera o una combinación de una distribución de tamaño de poro más amplia que va desde poros de tamaño pequeño, mediano a grande, poros de formas diferentes y disposiciones no controladas.

[0107] Un volumen significativo de mesoporosidad se puede introducir en la muestra. Por ejemplo, refiriéndose a la Fig. 6, el volumen del mesoporo se duplica aproximadamente cuando la zeolita está mesoestructurada. De acuerdo con los principios de la invención, en este ejemplo, la zeolita H-Y no modificada tenía un volumen de mesoporos de 30 cc/g, mientras que la Meso-H-Y etiquetada con zeolita completamente mesoestructurada totalmente cristalina, que es H-Y [MCM-41], tiene un volumen de mesoporos 0,65 cc/g. Las zeolitas convencionales adsorben nitrógeno solo a bajas presiones, produciendo isothermas de tipo I que son características de los materiales microporosos. Storck, S., y otros, *Applied Catalysis A: General*, 1998, 17, 137-146. Sin embargo, las zeolitas mesoestructuradas totalmente cristalinas de la invención muestran fuertes captaciones de nitrógeno a presiones parciales más altas ($P/P_0 \sim 0,3$), que es un rasgo característico de los materiales mesoestructurados con una distribución estrecha del tamaño de los poros (diámetro de los poros $\sim 2,5$ nm). Storck, S., et al., *Applied Catalysis A: General*, 1998, 17, 137-146. Las Figs. 6-8 muestran resultados similares para las zeolitas mesoestructuradas completamente de línea de cristal H-Y [MCM-41], H-MOR y H-ZSM-5. La Fig. 9 muestra los volúmenes de poros de zeolita mesoestructurada (columnas más oscuras) de H-Y [MCM-41] (izquierda), H-MOR (centro) y H-ZSM-5 (derecha) y sus versiones zeolíticas convencionales no modificadas H-Y, H-MOR, y H-ZSM-5. La Fig. 9 muestra los volúmenes de poros de zeolita mesoestructurada (columnas más oscuras) de H-Y [MCM-41] (izquierda), H-MOR (centro) y H-ZSM-5 (derecha). En comparación con las zeolitas convencionales, las zeolitas mesoestructuradas totalmente cristalinas de la invención tienen más del doble del volumen de poros (véase Fig. 9) debido a la incorporación de una distribución estrecha y bien desarrollada de mesoporosidad de diámetro de poros. Refiriéndose aún a la Fig. 9, se puede controlar el volumen de mesoporosidad que se incorpora. El volumen de mesoporosidad de la zeolita mesoestructurada completamente cristalina se controla, por ejemplo, mediante la cantidad de tensioactivo agregado como porcentaje de la cantidad de zeolita. Otros factores que contribuyen al volumen de mesoporosidad incluyen el pH, el tiempo y las condiciones de temperatura empleadas. En una realización, el volumen del medio de pH controlado que se agrega es una cantidad adecuada para lograr la concentración deseada de tensioactivo en vista de la cantidad de zeolita. El volumen de los poros se expresa en cc/g, los centímetros cúbicos de los poros sobre los gramos de la zeolita. El volumen del poro de la zeolita mesoestructurada completamente cristalina puede variar de aproximadamente 0,05 cc/g a aproximadamente 2 cc/g, o de aproximadamente 0,5 cc/g a aproximadamente 1 cc/g. El tamaño del mesoporo se controla y el volumen del mesoporo se controla por el tipo y la cantidad de tensioactivo utilizado para crear la mesoestructura de la zeolita a partir de la zeolita. Las condiciones de tiempo y temperatura también contribuyen al tamaño del mesoporo y/o al volumen del mesoporo.

[0108] Las zeolitas mesoestructuradas tienen la absorción más nítida a presiones parciales bajas, lo que indica la presencia de microporosidad, y ligeramente superior de tamaño de poro. Como es bien conocido en la síntesis de sólidos mesoporosos templados con tensioactivo, el tamaño del mesoporo en las zeolitas mesoestructuradas se puede ajustar o controlar fácilmente cambiando la longitud de la cadena alifática del tensioactivo. Corma, A., *Chem. Rev.* 1997, 97, 2373-2419; Linssen, T., Cassiers, K., Cool, P., Vansant, EF, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, 103, 121-147; Ying, JY, y otros, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 38, 56-77, Opcionalmente, el diámetro

del tamaño de poro del mesoporo también puede controlarse, por ejemplo, mediante la elección del agente tensioactivo y/o la cantidad del agente tensioactivo.

[0109] Los intentos anteriores por otros para preparar materiales mesoestructurados zeolíticos llevaron a separación de fases en zeolita y los sólidos mesoporosos amorfos. Karlsson, A., et al., *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, 27, 181-192; Huang L., y col., *J. Phys. Chem. B*. 2000, 104, 2817-2823. Además, algunos autores señalaron la dificultad de fabricar materiales mesoporosos de paredes delgadas, como el MCM-41, con paredes zeolíticas, debido a la tensión superficial causada por la alta curvatura de la estructura. Yang, P., et al., *Nature*, 1998, 396, 152-155.

[0110] En un aspecto de la invención, una zeolita mesoestructurada totalmente cristalina se produce, como se describe anteriormente, mediante la exposición de una zeolita convencional a una solución controlada pH adecuada que contiene una concentración adecuada de un tensioactivo seleccionado bajo condiciones de tiempo y temperatura deseada para obtener un tamaño de mesoporos deseado y un volumen de mesoporos. La zeolita mesoestructurada completamente cristalina retiene sustancialmente el mismo contorno de la superficie exterior (por ejemplo, tiene sustancialmente el mismo tamaño externo y forma externa) y cubre sustancialmente el mismo perímetro que la zeolita completamente cristalina convencional no modificada utilizada para hacer la zeolita mesoestructurada completamente cristalina. Las zeolitas convencionales no modificadas adecuadas pueden variar en tamaño desde aproximadamente 400 nm hasta aproximadamente 5 micrómetros. Las condiciones empleadas para formar los mesoporos no cambian sustancialmente el tamaño externo, la forma externa o el perímetro de la zeolita no modificada. La densidad de la zeolita mesoestructurada completamente cristalina es menor que la densidad de la zeolita no modificada, sin embargo, la diferencia de densidad se debe a la zeolita eliminada cuando se formaron los mesoporos. Además, cuando la zeolita mesoestructurada completamente cristalina se produce a partir de una zeolita no modificada convencional completamente cristalina, la zeolita mesoestructurada completamente cristalina mantiene la cristalinidad completa de la zeolita convencional no modificada.

[0111] Cuando la zeolita convencional sin modificar tenga una composición química en su estructura, después de que se formen los mesoporos en la zeolita convencional, la composición química en la estructura de zeolita mesoestructurada completamente cristalina resultante seguirá siendo sustancialmente la misma que la composición química en la zeolita convencional no modificada. marco que se utilizó como material de origen. La composición química de la zeolita convencional no modificada puede variar desde la superficie externa (por ejemplo, alrededor del perímetro de la zeolita) al núcleo interno. Sin embargo, la composición química de la estructura de zeolita convencional no modificada, ya sea consistente o variable desde el perímetro hasta el núcleo interno de la zeolita, no se modifica cuando los mesoporos se forman en la zeolita. Por lo tanto, la formación de mesoporos para crear la zeolita mesoestructurada completamente cristalina no altera químicamente el marco de la zeolita convencional. La estequiometría de la zeolita permanece sin cambios desde la zeolita completamente cristalina convencional sin modificar a la zeolita mesoestructurada completamente cristalina.

[0112] Los intentos anteriores por otros para formar mesoestructuras en zeolitas se han traducido en un cambio en la composición química de la estructura de la zeolita convencional no modificada. Por ejemplo, en las zeolitas que contienen Si y Al, los métodos anteriores tratan la zeolita con una base seleccionada para eliminar más Al que Si de la zeolita. Cuando se emplean tales métodos de desaluminación, cambia al menos una parte de la composición química en el marco de la zeolita, específicamente, la relación tetracoordinada de alúmina. Cuando los métodos de la invención se emplean con una zeolita que contiene Si y Al, en una zeolita mesoestructurada de la invención, la alúmina dentro de la estructura de zeolita mesoestructurada permanece tetracoordinada.

[0113] Se obtuvo evidencia directa de la naturaleza monofásica híbrida de zeolitas mesoestructuradas a través de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las Figs. 10a y 10b muestran dos detalles de la microestructura zeolítica mesoestructurada H-Y [MCM-41] en diferentes focos en los que tanto la cristalinidad como la mesoporosidad ordenada se pueden observar en una sola fase. En las Figs. 11-12 se muestran imágenes adicionales de TEM de zeolitas mesoestructuradas.

[0114] Evidencia adicional de la naturaleza híbrida de las zeolitas mesoestructuradas proviene de la catálisis. La presencia de mesoporos, el área de superficie alta y el grosor de la pared del poro o la pared interior entre los mesoporos adyacentes es (~ 2 nm). Esto debe permitir el acceso a moléculas más voluminosas y reducir la resistencia a la difusión intracristalina en las zeolitas mesoestructuradas completamente cristalinas de la invención en comparación con las zeolitas no modificadas convencionales. Por lo tanto, se debe observar una actividad catalítica mejorada para moléculas voluminosas en las zeolitas mesoestructuradas en comparación con las zeolitas.

[0115] Por ejemplo, los materiales mesoporosos semicristalinos, como los PNA de aluminosilicatos nanocristalinos y Al-MSU-S_(MFI), muestran una actividad significativamente menor para el craqueo de cumeno (que generalmente se correlaciona con la fuerte acidez de Bronsted) que el H-ZSM-5 convencional. Las zeolitas mesoestructuradas, sin embargo, muestran una actividad aún mayor que las zeolitas, probablemente debido a su estructura totalmente zeolítica y la presencia de mesoporos. Por ejemplo, H-ZSM-5 [MCM-41] convierte el 98% de cumeno a 300°C, mientras que el H-ZSM-5 comercial convierte el 95% en condiciones similares.

[0116] El anclaje de las especies químicas en zeolitas mesoestructuradas fue confirmado por espectroscopia infrarroja (FTIR). Las especies químicas puras para anclar, las zeolitas mesoestructuradas y las zeolitas mesoestructuradas modificadas según el método descrito en el presente documento se analizaron por FTIR. Las zeolitas mesoestructuradas modificadas de la especie exhibieron las bandas FTIR de las especies químicas que no desaparecieron después de lavarse las muestras.

[0117] Algunas de las especies químicas ancladas en zeolitas mesoestructuradas se utilizaron como ligandos para catalizadores homogéneos. Este anclaje de un catalizador homogéneo se confirmó mediante espectroscopia infrarroja (FTIR) y mediante pruebas catalíticas tanto de los catalizadores homogéneos como de los catalizadores homogéneos anclados en la zeolita mesoestructurada. Estos experimentos se repitieron después de lavarse las muestras y no se observaron cambios importantes, lo que indica que este método es adecuado para anclar tanto las especies químicas como los catalizadores homogéneos.

Aplicaciones

[0118] La estructura única de zeolitas mesoestructuradas será útil para una variedad de campos, y debe abordar ciertas limitaciones asociadas con zeolitas convencionales. Como la catálisis es el campo de aplicación más importante para las zeolitas, se hace especial hincapié en las aplicaciones catalíticas de las zeolitas mesoestructuradas. van Bekkum, H., Flanigen, EM, Jacobs, PA, Jansen, JC (editores). Introduction to Zeolite Science and Practice, 2ª edición. Studies in Surface Science and Catalysis, 2001, vol. 137; Corma, A., Chem. Rev. 1997, 97, 2373-2419; Davis, ME, Nature 2002, 417, 813-821.

[0119] La combinación de una mesoestructura, una alta área de superficie, y de poro controlado o el espesor interior (~ 2 nm) medido entre mesoporos adyacentes debe proporcionar para el acceso a las moléculas voluminosas y reducir las barreras de difusión intracristalina. Por lo tanto, la actividad catalítica mejorada para moléculas voluminosas se debe observar sobre las zeolitas mesoestructuradas, en comparación con las zeolitas convencionales. Vea las Figs. 13-14. Las Figs. 13-20 incluyen reacciones con craqueo catalítico de 1,3,5-triisopropilbenceno para formar 1,3-diisopropilbenceno. El 1,3,5-triisopropilbenceno es representativo de las moléculas presentes en el petróleo crudo y el 1,3-diisopropilbenceno es representativo de un producto dentro del rango de la gasolina. Estos experimentos son un sustituto de las moléculas presentes en el petróleo crudo que se craquean para formar gasolina.

[0120] La Fig. 13 representa el proceso de craqueo catalítico de 1,3,5-triisopropilbenceno por zeolita H-Y. El craqueo catalítico está limitado por la selectividad y/o la eficiencia, porque la difusión está limitada por el tamaño de poro pequeño de la zeolita H-Y. Debido a que el cristal de zeolita no convertido convencional tiene una difusión limitada, es difícil que el producto de reacción, por ejemplo, 1,3-diisopropilbenceno, salga de la zeolita. Como resultado, se produce un craqueo excesivo y se forman compuestos ligeros que dan como resultado una formación excesiva de productos indeseables cumeno, benceno y coque. La Fig. 14 representa el proceso de craqueo catalítico de 1,3,5-triisopropilbenceno mediante una zeolita mesoestructurada de la presente invención. En contraste con el craqueo catalítico con la zeolita convencional H-Y no modificada, el mayor tamaño de los poros, el volumen controlado de mesoporos y el espesor controlado de la pared interior o de los poros presentes en la zeolita mesoestructurada completamente cristalina, facilita la salida de los productos deseados, por ejemplo, Se evita el 1,3-diisopropilbenceno, proveniente de la mesoestructura y sobre el craqueo que produce cumeno, benceno y coque. Como resultado, hay una mayor conversión de craqueo catalítico del producto deseado, 1,3-diisopropilbenceno.

[0121] Los catalizadores ácidos con poros ultralargos bien definidos son muy deseables para muchas aplicaciones, especialmente para el craqueo catalítico de la fracción de gasóleo de petróleo, con lo cual ligeras mejoras en la actividad catalítica o la selectividad se traduciría en beneficios económicos significativos. Venuto, PB, Habib, ET, Jr. Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts. Marcel Dekker, Nueva York, 1979; Harding, RH, et al., Appl. Catal. A: Gen., 2001, 221, 389-396; Degnan, TF, et al., Microporous Mesoporous Mater., 2000, 35-36, 245-252. Como reacción de prueba, hemos examinado el craqueo catalítico de 1,3,5-triisopropilbenceno (dimensión crítica ~ 0,95 nm) para producir 1,3-diisopropilbenceno. La Fig. 15 representa la actividad catalítica para el craqueo de 1,3,5-triisopropilbenceno como porcentaje de conversión a 1,3-diisopropilbenceno en función del tiempo para la zeolita H-Y

[MCM-41] mesoestructurada, que está etiquetada como Meso-H-Y, zeolita H-Y, y una Al-MCM-41 convencional. El craqueo catalítico se realizó cuando 50 ml/min de He saturado con 1,3,5-triisopropilbenceno a 120°C se hizo fluir a 200°C sobre 50 mg de cada catalizador. La zeolita mesoestructurada H-Y [MCM-41] demostró una actividad catalítica superior para esta reacción de craqueo después de 400 min a 200°C (conversión del 93%) en comparación con la zeolita H-Y (conversión del 71%) y el Al-MCM-41 mesoporoso (conversión del 39%) (véase Fig. 15). Este resultado fue atribuido a su combinación de fuerte acidez y la naturaleza mesoestructurada. Los mesoporos y la mesoestructura que rodea a los mesoporos facilitaron enormemente la difusión de hidrocarburos dentro del catalizador H-Y [MCM-41], mejorando así la conversión. La zeolita mesoestructurada H-Y [MCM-41] es estable y mantiene la integridad de la mesoestructura incluso en condiciones adversas. La Fig. 17 representa la estabilidad hidrotérmica de H-Y

[MCM-41], etiquetada como Meso-H-Y en comparación con la zeolita Al-MCM-41 no mesolítica. Por ejemplo, la zeolita mesoestructurada H-Y [MCM-41] hervida, etiquetada como Meso-H-Y, también mantuvo su integridad fisicoquímica incluso después de hervirla durante varios días, exhibiendo una alta actividad de 1,3,5-triisopropilbenceno (87% de conversión a 1, 3-diisopropilbenceno después de 400 min) incluso después de un tratamiento tan severo. El término hervido se usa por conveniencia, sin embargo, el tratamiento específico del material incluye suspender el sólido en agua y calentar el agua y el material sólido en condiciones de reflujo. Consulte la Fig. 17. Este resultado ilustra la estabilidad hidrotérmica superior de H-Y [MCM-41] sobre el catalizador amorfo Al-MCM-41, que perdió su actividad y ordenó la mesoestructura después de la exposición a condiciones similares. Estos resultados muestran que H-Y [MCM-41] hidrotérmicamente estable es un material cristalino y su cristalinidad contrasta con el catalizador amorfo Al-MCM-41 que se colapsó estructuralmente después de la ebullición, por lo que es incapaz de convertir cantidades apreciables a través del craqueo catalítico.

[0122] La Fig. 19 representa la actividad catalítica para el craqueo de 1,3,5-triisopropilbenceno como porcentaje de conversión en función del tiempo para H-ZSM-5 [MCM-41], etiquetado como Meso-H-ZSM-5, y su versión zeolítica, H-ZSM-5. Un flujo de 50 ml/min de He saturado con 1,3,5-triisopropilbenceno a 120°C se hizo fluir a 200°C en 50 mg de cada catalizador, H-ZSM-5 [MCM-41] y H-ZSM-5. H-ZSM-5 se usa como un aditivo importante en los catalizadores de craqueo para aumentar la producción de propileno y mejorar el índice de octano en la gasolina. Degnan, TF, et al., Microporous Mesoporous Mater., 2000, 35-36, 245-252. Sin embargo, debido a sus pequeños poros, el H-ZSM-5 está inactivo en el craqueo de 1,3,5-triisopropilbenceno a 200°C (<1% de conversión a 1,3-diisopropilbenceno después de 400 min). La incorporación de la mesoestructura de MCM-41 en esta zeolita (H-ZSM-5 [MCM-41]) logró con éxito una actividad sustancial, con una conversión del 40% de 1,3,5-triisopropilbenceno a 1,3-diisopropilbenceno después de 400 min (véase Fig. 19). En este caso, la actividad se atribuyó a los mesoporos y la fuerte acidez de la zeolita mesoestructurada.

[0123] Más de 135 estructuras zeolíticas diferentes han sido reportadas hasta la fecha, pero sólo alrededor de una docena de ellas tienen aplicaciones comerciales, en su mayoría las zeolitas con estructuras de poros 3-D. Corma, A., Chem. Rev., 1997, 97, 2373-2419; Davis, ME, Nature, 2002, 417, 813-821. La incorporación de mesoporos 3-D sería especialmente beneficiosa para las zeolitas con estructuras de poros 1-D y 2-D, ya que facilitaría enormemente la difusión intracristalina. Las zeolitas con estructuras de poros 1-D y 2-D no se usan ampliamente, porque la estructura de poros es menos óptima. Para ilustrar el potencial del procesamiento de mesoestructuras de zeolitas con baja interconexión de poros, se preparó H-MOR con poros 1-D con una mesoestructura MCM-48 al exponer la zeolita H-MOR con poros 1-D a una solución de pH controlado en presencia de un tensioactivo en condiciones adecuadas de tiempo y temperatura, descritas anteriormente. El H-MOR [MCM-48] resultante con estructuras mesoestructuradas en 3D se examinó para determinar el craqueo catalítico de 1,3,5-triisopropilbenceno a 200°C. La Fig. 18 representa la actividad catalítica para el craqueo de 1,3,5-triisopropilbenceno mostrado como conversión a 1,3-diisopropilbenceno en función del tiempo para Meso-HMOR etiquetada con H-MOR [MCM-48], y su versión zeolítica, H-MOR. Un flujo de 50 ml/min de He saturado con 1,3,5-triisopropilbenceno a 120°C se hizo fluir a 200°C en 50 mg de cada catalizador, H-MOR [MCM-48] y H-MOR. El craqueo catalítico con H-MOR [MCM-48] mostró una conversión del 50% después de 400 minutos, que fue significativamente mayor en comparación con la conversión del 7% lograda por la H-MOR (véase Fig. 18). Las zeolitas con estructuras de poros 1-D muestran una mejoría más dramática cuando se exponen al proceso de mesoestructura en comparación con las zeolitas con estructuras de poros 2-D, pero esto es de esperar, porque las zeolitas de estructura de poros 1-D comienzan con una difusión más limitada. Cuando se exponen al proceso de mesoestructura, las zeolitas con estructuras de poros en 2-D dan como resultado mesoestructuras en 3-D. La exposición de las zeolitas con estructura de poros 1-D y 2-D al proceso instantáneo para formar mesoestructuras en material inorgánico totalmente cristalino, por ejemplo, las zeolitas, puede aumentar la utilidad de estas zeolitas infrautilizadas.

[0124] Las zeolitas mesoestructuradas no solo mostraron una actividad catalítica mucho mayor, sino también una selectividad mejorada sobre las zeolitas. Con referencia ahora a la Fig. 16, se empleó una zeolita H-Y comercialmente disponible para craquear catalíticamente 1,3,5-triisopropilbenceno. Los productos resultantes fueron 1,3-diisopropilbenceno, benceno y cumeno y los resultados de la composición fraccional se normalizaron para ser del 100%. La zeolita mesoestructurada marcada con Meso-H-Y, que es H-Y [MCM-41], se empleó para craquear catalíticamente el 1,3,5-triisopropilbenceno en condiciones idénticas a las de H-Y. Aumento de la producción de 1,3-diisopropilbenceno (aproximadamente 110% del 1,3-diisopropilbenceno producido con la zeolita H-Y) y se observó una disminución de la producción de benceno y cumeno (aproximadamente el 75% del benceno y cumeno producido con la zeolita H-Y). En este ejemplo, la zeolita mesoestructurada H-Y [MCM-41] produjo solo el 75% del benceno generado por la zeolita H-Y. Consulte la Fig. 16. El benceno es un compuesto tóxico cuya presencia en la gasolina está siendo cada vez más restringida por la legislación. Degnan, TF, et al., Microporous Mesoporous Mater., 2000, 35-36, 245-252. La producción de benceno fue incluso menor en el caso de H-MOR

[MCM-48], y fue mínima en el caso de H-ZSM-5 [MCM-41]. La disminución en la producción de benceno se ha observado en pequeños cristales de zeolita y se relacionó con la capacidad intrínseca de los cristales con áreas de superficie más altas para limitar las reacciones de craqueo sucesivas. Al-Khattaf, S., et al., Appl. Catal. A: Gen. 2002, 226, 139-153. También redujo la formación de coque, que era el producto final no deseado del proceso de craqueo responsable de la desactivación del catalizador. Por lo tanto, las zeolitas mesoestructuradas no solo proporcionaron una mayor actividad catalítica y selectividad, sino también una mayor vida útil del catalizador.

[0125] Nanobarras zeolíticas (ZNRs), otra forma de zeolita mesoestructurada, también mejoran la actividad catalítica mediante el aumento de la accesibilidad al sitio activo. Las ZNR en forma de varilla tienen un diámetro de solo nanómetros, por lo que la resistencia a la difusión interna es mínima. Estas nuevas zeolitas mesoestructuradas (también denominadas nanoestructuras) se ensayaron como catalizadores de craqueo para la fracción de gasóleo del petróleo para evaluar su potencial. La Fig. 20A muestra, en el eje Y del lado izquierdo, el porcentaje de conversión de 1,3,5-triisopropilbenceno a 1,3-diisopropilbenceno frente al tiempo para H-MOR [ZNR] y H-MOR. La relación de benceno producida por H-MOR/benceno producida por H-MOR [ZNR] en función del tiempo también se muestra en el eje Y secundario ubicado en el lado derecho de la Fig. 20A y una flecha está presente en la línea que conecta estos datos. Se introdujo un flujo de helio de 50 ml/min saturado con 1,3,5-triisopropilbenceno a 120°C a lo largo de 50 mg de cada catalizador, H-MOR [ZNR] y H-MOR, a 200°C.

[0126] En el craqueo de 1,3,5-triisopropilbenceno, la zeolita H-MOR convencional mostró una actividad baja (7% de conversión al benceno 1,3-diisopropil después de 400 min) debido a su tamaño mediano (0,65 x 0,70 nm), poros 1-D. En contraste, H-MOR [ZNR] logró una actividad catalítica mucho mayor en condiciones similares (~ 52% de conversión a 1,3-diisopropilbenceno) (véase Fig. 20A). Este aumento significativo en la actividad catalítica se atribuyó a las áreas de superficie más altas de los ZNR, los sitios activos fácilmente accesibles y la difusividad intracristalina mejorada.

[0127] Además de una mayor actividad, los ZNR también mostraron una selectividad mejorada debido a su morfología en forma de varilla nanoestructurada. Por ejemplo, H-MOR [ZNR] produjo 3 veces menos benceno por mol de 1,3,5-triisopropilbenceno convertido en comparación con la zeolita H-MOR comercial (vea el eje Y secundario en el lado derecho de la Fig. 20A). El benceno puede incluir, por ejemplo, derivados de benceno tales como, por ejemplo, tolueno, xileno y otros compuestos derivados relacionados. Este aumento significativo en la selectividad también ayudó a reducir la formación de coque, que ha sido un problema importante con los catalizadores de craqueo convencionales, especialmente aquellos que contienen poros 1-D, como la mordenita.

[0128] La estrategia de síntesis simple, barata y generalizada descrita aquí permite la preparación de ZNR, un material cristalino con paredes que tienen un espesor de sólo varios nanómetros (3-20 nm), en donde nanoanillos y cruces son comunes. La nueva estrategia de síntesis se basó en la transformación zeolítica "programada" de los materiales mesoporosos, que evitó los inconvenientes típicos de la síntesis de zeolita a nanoescala (por ejemplo, bajo rendimiento, dificultad en la separación y altas caídas de presión), y no requirió el uso de un precursor en capas. La estructura cristalina única de los ZNR proporciona una conversión catalítica mejorada de moléculas voluminosas al aumentar la accesibilidad a su microporosidad, al tiempo que reduce las barreras de difusión entre partículas y entre partículas.

[0129] Con referencia ahora a las Figs. 20B y 20C, las zeolitas mesoestructuradas se ensayaron para refinado de petróleo crudo mediante el Ensayo de Microactividad (ASTM D-3907). Esta es una técnica bien conocida y ampliamente aceptada para estimar el rendimiento de los catalizadores FCC (Fluid Catalytic Cracking). Se utilizó gasoil de vacío como alimentación en un reactor de acero inoxidable de lecho fluido. Los experimentos se realizaron en condiciones idénticas con zeolitas mesoestructuradas y sus contrapartes zeolitas convencionales.

[0130] La Fig. 20B muestra los resultados de la prueba de microactividad (MAT) de una zeolita H-Y completamente cristalina convencional (Si/Al = 15) y su versión H-Y (MCM-41) mesoestructurada completamente cristalina. Las condiciones de la prueba de microactividad incluyeron la temperatura de reacción de 500°C, el tiempo de contacto del catalizador fue de 60 segundos, la carga del catalizador fue de 1 gramos, la relación catalizador/gasóleo al vacío fue de 2, la WHSV fue de 30 g/h/g. La conversión, específicamente, la cantidad de la alimentación de gasóleo al vacío se convirtió en producto, con todo el rendimiento normalizado al 100% para fines de comparación, fue para la zeolita H-Y totalmente cristalina no modificada: 61,22% y para la zeolita mesoestructurada completamente cristalina, H-Y [MCM-41]: 67,20%. Aunque no se muestra en la Fig. 20B, los resultados de esta prueba proporcionan una fracción de LPG de H-Y del 17,45% y una fracción de LPG de H-Y [MCM-41] de 15,27%.

[0131] La Fig. 20C muestra la composición de la fracción de LPG obtenida mediante el ensayo de microactividad (MAT) de una zeolita H-Y completamente cristalina convencional (Si/Al = 15) y su versión mesoestructurada H-Y [MCM-41] completamente cristalina, descrita anteriormente en conjunto con la Fig. 20B. La composición de la

fracción de LPG se analizó para determinar los componentes de la fracción de LPG. Donde se usó la zeolita H-Y completamente cristalina, la fracción de LPG fue de 17,45%. Donde se usó la zeolita mesoestructurada completamente cristalina H-Y

[MCM-41], la fracción de LPG fue del 15,27%. Además, las zeolitas mesoestructuradas completamente cristalinas produjeron más olefinas, que son productos deseados. Refiriéndose ahora al eje X en la Fig. 20C, la etiqueta C3 indica propano, la etiqueta C3 = indica propeno, la etiqueta i-C4 indica isobutano, la etiqueta n-C4 indica butano normal, la etiqueta i-C4 = indica isobuteno, y la etiqueta n-C4 = indica buteno normal. Específicamente, la zeolita mesoestructurada completamente cristalina produjo un aumento de propeno, isobuteno y buteno normal en la fracción de LPG y luego la zeolita completamente cristalina no modificada. Además, la zeolita mesoestructurada completamente cristalina produjo una fracción menor de LPG que con su contraparte zeolita completamente cristalina no modificada convencional. El grosor de la pared interna de la zeolita mesoestructurada totalmente cristalina es menor que el grosor de la pared interna de la zeolita totalmente cristalina no modificada. Por lo tanto, las paredes internas más finas en las zeolitas mesoestructuradas completamente cristalinas reducen las reacciones de transferencia de hidrógeno, que son responsables de la conversión no deseada de olefinas en parafinas. Por consiguiente, se produce un número incrementado de olefinas deseadas donde se usan zeolitas mesoestructuradas completamente cristalinas en lugar de zeolitas completamente cristalinas sin modificar convencionales.

[0132] En el MET, en general, las muestras se visualizan en un reactor de acero inoxidable de lecho fluidizado. La temperatura de reacción fue de 500°C, la cantidad de catalizador fue de 3,0 g, la relación catalizador/aceite fue de 2,0, la WHSV fue de 30 g/h/g, y el tiempo de contacto fue de 60 segundos. Estas pruebas mostraron que el uso de H-Y

[MCM-41] en lugar de H-Y convencional resultó en un aumento del 43% en la producción de gasolina, un aumento del 75% en propileno y un aumento del 110% en butenos. Además, hay una disminución del 32% en la formación de coque, una disminución del 23% en el gas seco total y una disminución del 12% en el LPG (gases licuados de petróleo). La presencia de mesoporos en el H-Y [MCM-41], que tiene al menos el doble del área superficial de H-Y, favorece el craqueo de las moléculas más grandes presentes en el petróleo crudo, que no pueden transformarse dentro de los microporos de las zeolitas convencionales. Típicamente, las zeolitas convencionales tienen poros que miden aproximadamente 0,7 nm, que son demasiado pequeños para procesar eficientemente productos deseados, por ejemplo, alquilbenceno, contenido en fracciones de crudo pesado. Se requieren tamaños de poros más grandes para facilitar un mejor contacto del área de la superficie (incluso dentro de las paredes de los poros o las superficies del mesoporo) con los materiales de hidrocarburos. Para comparación, el diámetro de cada uno de los mesoporos, que están rodeados por las superficies del mesoporo de la mesoestructura completamente cristalina de la invención, puede medir, por ejemplo, aproximadamente 2 nm. El aumento de la producción de olefinas ligeras se relaciona con la reducción de la reacción de transferencia de hidrógeno debido a la presencia de grosor favorable interior o de pared de poro o en las zeolitas mesoestructuradas totalmente cristalinas (~ 2 nm) en comparación con los gruesos cristales de zeolitas convencionales (~ 1.000 nm). Este grosor de la pared interior o de los poros también resulta en la reducción de la saturación, reduce significativamente la formación de coque y reduce la producción de Gas Seco Total y LPG.

[0133] La pirólisis de plásticos ha recibido renovada atención debido a la posibilidad de convertir estos productos de desecho abundantes en productos químicos valiosos al mismo tiempo que se produce energía. Williams, PT Waste Treatment and Disposal; John Wiley and Sons, Chichester, Reino Unido, 1998. Se ha demostrado que los catalizadores ácidos, como las zeolitas, pueden reducir significativamente la temperatura de descomposición de los plásticos y controlar la gama de productos generados. Williams, PT Waste Treatment and Disposal. John Wiley and Sons, Chichester, Reino Unido, 1998; Park, DW, et al., Polym. Degrad. Stability 1999, 65, 193-198; Bagri, R., y otros, J. Anal. Pirólisis, 2002, 63, 29-41. Sin embargo, la accesibilidad de las moléculas voluminosas producidas durante la degradación del plástico se ha visto gravemente limitada por los microporos de las zeolitas.

[0134] La degradación catalítica de polietileno (PE) por zeolitas disponibles comercialmente y sus correspondientes zeolitas mesoestructuradas se estudió mediante análisis termogravimétrico (TGA). La Fig. 21 representa el porcentaje de peso de polietileno (PE) perdido frente a la temperatura para las siguientes mezclas de catalizadores en relación de peso a PE. Las curvas etiquetadas (A)-(G) representan los resultados de las siguientes curvas de degradación: (A): sin catalizador, (B): H-ZSM-5:PE 1:2, (C): H-ZSM-5 [MCM-41]:PE 1:2, (D): H-ZSM-5:PE 1:1, (E) H-ZSM-5:PE 2:1, (F): H-ZSM-5 [MCM-41]:PE 2:1, y (G) H-ZSM-5 [MCM-41]:PE 2:1. En todos los casos, las zeolitas mesoestructuradas totalmente cristalinas permiten temperaturas de descomposición reducidas en comparación con las zeolitas comerciales no modificadas (por ~ 35°C en el caso de (C) H-ZSM-5 [MCM-41] vs. (B) H-ZSM-5), incluso en proporciones altas de catalizador: PE (véase Fig. 21). De hecho, al referirse a la curva etiquetada (F), con una relación de peso H-ZSM-5 [MCM-41]:PE de 1:1, se logró una menor temperatura de descomposición en comparación con la requerida, refiriéndose a la curva marcada (E), una relación en peso ZSM-5:PE de 2:1.

[0135] Las grandes propiedades de área de superficie accesible y de intercambio iónico de zeolitas mesoestructuradas totalmente cristalinas facilitarán también la funcionalización de la superficie, la inmovilización de catalizadores homogéneos, y la deposición de agrupaciones de metales. Por lo tanto, las zeolitas mesoestructuradas

completamente cristalinas también sirven como un soporte catalítico muy útil para una variedad de reacciones.

[0136] Con su accesibilidad y difusividad mejoradas en comparación con las zeolitas convencionales, también pueden emplearse zeolitas mesoestructuradas totalmente cristalinas en lugar de zeolitas convencionales no modificadas en otras aplicaciones, tales como la adsorción de gases y fases líquidas, separación, catálisis, craqueo catalítico, hidrocrqueo catalítico, isomerización catalítica, hidrogenación catalítica, hidroformilación catalítica, alquilación catalítica, acilación catalítica, intercambio iónico, tratamiento de aguas, remediación de la contaminación, etc. Muchas de estas aplicaciones tienen actualmente limitaciones asociadas con los poros pequeños de las zeolitas, especialmente cuando están involucradas las moléculas voluminosas. van Bekkum, H., Flanigen, EM, Jacobs, PA, Jansen, JC (editores), Introduction to Zeolite Science and Practice, 2ª edición. Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 137, 2001; Corma, A., Chem. Rev., 1997, 97, 2373-2419; Davis, ME, Nature, 2002, 417, 813-821. Las zeolitas mesoestructuradas presentan atractivos beneficios sobre las zeolitas en tales aplicaciones.

[0137] Tinte orgánico y la eliminación de contaminantes del agua es de gran importancia del medio ambiente, y representa el tercer uso más grande de zeolitas (que representan 80 toneladas de zeolitas por año). Galo, J. de AA, et al., Chem. Rev. 2002, 102, 4093-4138. Sin embargo, la mayoría de los tintes orgánicos son voluminosos, lo que hace que su eliminación sea lenta o incompleta, lo que requiere un gran exceso de zeolitas en el proceso. Las zeolitas mesoestructuradas totalmente cristalinas ofrecen una ventaja significativa sobre las zeolitas convencionales no modificadas en la eliminación de colorantes orgánicos y contaminantes con su mayor área de superficie y tamaño de poro.

Kits

[0138] Esta invención también proporciona kits para implementar de manera conveniente y eficaz los métodos de esta invención. Tales kits comprenden cualquiera de las estructuras zeolíticas de la presente invención o una combinación de las mismas, y un medio para facilitar su uso de acuerdo con los métodos de esta invención. Tales kits proporcionan un medio conveniente y efectivo para asegurar que los métodos se practican de manera efectiva. El medio de cumplimiento de tales kits incluye cualquier medio que facilite la práctica de un método de esta invención. Tales medios de cumplimiento incluyen instrucciones, embalaje y medios de distribución, y combinaciones de los mismos. Los componentes del kit pueden estar empaquetados para la práctica manual o parcial o totalmente automatizada de los métodos anteriores. En otras realizaciones que implican kits, esta invención contempla un kit que incluye copolímeros de bloques de la presente invención, y opcionalmente instrucciones para su uso.

Ejemplificación

[0139] La invención está ahora descrita de forma general, se entenderá más fácilmente por referencia a los siguientes ejemplos, que se incluyen meramente para fines de ilustración de ciertos aspectos y realizaciones de la presente invención, y no pretenden limitar la invención.

Ejemplo 1

	Síntesis	de	H-Y
[0140]			
[MCM-41]	0,79 g de zeolita H-Y (Zeolyst CBV-720 Si/Al = 15) se agitaron en 50 ml de una solución de 0,37 M NH ₄ OH que contiene 0,55 g de CTAB, durante 20 minutos, después de ese tiempo, la mezcla de síntesis se trató hidrotérmicamente a 150°C durante 10 horas. El sólido se filtró, se lavó y, finalmente, aumentó en nitrógeno a 5°C/min hasta 550°C, y luego se cambió a aire durante 4 horas. Se usaron condiciones similares para calcinar todas las muestras. Alternativamente, 1 g de H-Y (Zeolyst CBV-720 Si/Al = 15) se agitó en 30 ml de una solución de hidróxido de tetrametilamonio de 0,09 M (TMA-OH). Luego se agregaron 0,5 g de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB). Después de 30 minutos de agitación, la suspensión se trató hidrotérmicamente durante 20 horas a 150°C. Los parámetros estructurales se presentan en la Tabla 1.		

Ejemplo 2

	Síntesis	de	H-MOR
[0141]			
[MCM-41]	- 2,0 g de la zeolita H-MOR (Zeolyst CBV21A Si/Al = 10 calcinado) se agitó en 50 ml de solución de 0,27 M TMA-OH. Posteriormente, se añadieron 1,0 g de CTAB. Después de otros 30 minutos de agitación, la solución de síntesis se trató hidrotérmicamente a 150°C durante 20 horas. Los parámetros estructurales se presentan en la Tabla 1.		

Ejemplo 3

	Síntesis	de	H-ZSM-5
[0142]			
[MCM-41]	- 1,0 g de NH ₄ -ZSM-5 (Zeolyst CBV3024E Si/Al = 15) se agitó en 50 ml de solución de HF 0,8 M durante 4 horas. Esta suspensión se añadió a una solución que contenía 0,69 g de CTAB y se agitó durante 30 minutos. La		

mezcla de síntesis resultante se basificó por adición lenta de 2,5 g de un 30% de solución de NH_4OH . Finalmente, se trató hidrotérmicamente a 150°C durante 20 horas. Los parámetros estructurales se presentan en la Tabla 1. El grosor de la pared se determinó mediante el método estándar dentro de la técnica mediante la sustracción de la distancia entre dos centros de poros (a_0 , obtenido mediante difracción de rayos X) y el tamaño de poro (determinado por la adsorción de N_2).

Tabla 1. Parámetros estructurales para las zeolitas mesoestructuradas.

	a_0 (nm)	Diámetro del poro (nm)	Espesor de la pared (nm)
H-Y[MCM-41]	4,2	2,6	1,6
H-MOR[MCM-41]	4,7	2,5	2,2
H-ZSM-5[MCM-41]	4,8	2,6	2,2

Ejemplo 4

[0143] Craqueo catalítico de cumeno y 1,3,5-triisopropilbenceno - los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor catalítico de lecho compacto a escala de laboratorio conectado a un cromatógrafo de gases (Serie Hewlett Packard HP6890) con gasolina DB (50 mx 0,2) columna de mm x 0,5 micrones). En todos los casos, se aplicaron 50 ml/min de He a través de 50 mg de catalizador. Para el craqueo de cumeno, el flujo de gas se saturó con cumeno a temperatura ambiente y la temperatura de reacción fue de 300°C . Para el craqueo con 1,3,5-triisopropilbenceno, el flujo de gas se saturó a 120°C y las temperaturas de reacción fueron 300°C .

Ejemplo 5

[0144] Degradación del polietileno (PE) - una masa inicial de ~ 10 mg de catalizador: muestras de PE con relaciones 1:2, 1:1 y 2:1 se incrementaron en un analizador termogravimétrico (Perkin Elmer TGA7) a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en un flujo de 250 ml/min de He hasta 600°C . Los resultados se muestran en la Fig. 21.

Ejemplo 6

[0145] Especies químicas y anclaje homogéneo en zeolitas mesoestructuradas - La forma ácida de la zeolita mesoestructurada completamente cristalina con estructura de faujasita y MCM-41, arquitectura, H-Y [MCM-41], ($\text{Si}/\text{Al} \sim 15$), se intercambió iónicamente en una solución de NH_4OH 0,1 M durante 24 h para producir $\text{NH}_4\text{-Y}$ [MCM-41]. El material resultante se volvió a intercambiar de iones nuevamente en una solución de $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_3\text{Cl}$ 7,0 mM durante 24 h. Después de filtrar y lavar a fondo, la muestra se secó a 60°C durante la noche. Finalmente, se añadió esta zeolita mesoestructurada de amina funcionalizada a una solución de $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3$ 2,0 mM (catalizador de Wilkinson) durante 24 h. Después de filtrar y lavar a fondo, la muestra se secó a 60°C durante la noche. Todos los productos, así como la amina cuaternaria y el catalizador de Wilkinson, fueron analizados por FTIR para confirmar la presencia de las diferentes especies en la zeolita mesoestructurada incluso después de un lavado completo (véase Fig. 22). La Fig. 22 muestra los espectros FTIR de a) H-Y [MCM-41], b) $\text{NH}_4\text{-Y}$ [MCM-41], c) $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_3\text{Cl}$, d) $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_3\text{-Y}$ [MCM-41], e) $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$, y f) $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_3\text{-Y}$ [MCM-41].

Ejemplo 7

[0146] Síntesis de nanobarras zeolíticas (ZNRs) - En un síntesis de zeolitas nanoestructuradas, 0,36 g de NaOH se disuelven en 30 ml de agua para producir una solución básica con un pH de medición 13,5. A continuación, se añade 1 g de H-Y (Zeolyst CBV 720) con una relación original Si/Al de ~ 15 a la solución básica. Después de 12 horas de agitación a temperatura ambiente, la mezcla de zeolita y base tenía un pH de 11,5. A continuación, se añadieron 0,5 g de CTAB (bromuro de cetil-trimetil amonio) a la mezcla de zeolita y base para producir una suspensión turbia. La suspensión turbia se transfirió a autoclaves de acero inoxidable revestido con teflón y se trató hidrotérmicamente a 150°C bajo presión autógena. Las muestras se recolectaron en diferentes momentos, se lavaron, se secaron y se analizaron mediante Difracción de rayos X, Espectroscopía IR, TEM, adsorción de N_2 a 77 K, TGA y Análisis Elemental. En un procedimiento de síntesis similar, se produjo H-ZSM-5 [ZNR] utilizando H-Y (Zeolyst $\text{Si}/\text{Al} \sim 80$).

Equivalentes

[0147] Los expertos en la técnica reconocerán, o serán capaces de determinar usando no más que experimentación rutinaria, muchos equivalentes a las realizaciones específicas de la invención descritas en este documento.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un material de zeolita mesoestructurada de una fase que comprende células unitarias que se repiten en el espacio durante al menos 10 nm, en donde dicha zeolita mesoestructurada comprende mesoporos que penetran en todo el volumen de la estructura de zeolita, en donde un área de la sección transversal de cada uno de la pluralidad de mesoporos es sustancialmente igual.
- 10 **2.** El material de zeolita mesoestructurada de la reivindicación 1, en el que la pluralidad de mesoporos tiene un volumen de poros y el volumen de poros está controlado.
- 3.** El material de zeolita mesoestructurada de la reivindicación 1, en el que el material de zeolita mesoestructurada tiene un contorno de superficie externa sustancialmente igual al contorno de la superficie externa del material de zeolita de mesoestructura antes de definir la pluralidad de mesoporos.
- 15 **4.** El material de zeolita mesoestructurada de la reivindicación 1, en el que el material de zeolita mesoestructurada tiene una estructura de composición química sustancialmente igual a la estructura de composición química del material de zeolita mesoestructurada antes de definir la pluralidad de mesoporos.
- 20 **5.** El material de zeolita mesoestructurada de la reivindicación 1, en el que el material de zeolita mesoestructurada tiene una conectividad sustancialmente igual a la conectividad del material de zeolita mesoestructurada antes de definir la pluralidad de mesoporos.
- 25 **6.** El material de zeolita mesoestructurada de la reivindicación 1, en el que el material de zeolita mesoestructurada tiene una difusión intracristalina mejorada en comparación con la difusión intracristalina del material de zeolita mesoestructurada antes de definir la pluralidad de mesoporos.
- 7.** El material de zeolita mesoestructurada de la reivindicación 1, en el que un área de cada uno de la pluralidad de mesoporos tiene un intervalo de área de sección transversal controlada.
- 30 **8.** El material de zeolita mesoestructurada de la reivindicación 7, en el que el área de sección transversal controlada tiene un intervalo de distribución controlado.
- 9.** El material de zeolita mesoestructurada de la reivindicación 7, en el que el área de sección transversal controlada tiene un diámetro y cada diámetro de mesoporo tiene un intervalo de distribución controlado.
- 35 **10.** El tema está estructurado en material mineral de la reivindicación 7, en el que la sección transversal cruzada controlada tiene un diámetro y cada diámetro de mesoporos cae dentro de un rango de distribución de 1 nm.
- 40 **11.** El material de zeolita mesoestructurada de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que más del 95% de los mesoporos tiene un área de sección transversal que cae dentro de más o menos el 75% del área de la sección transversal promedio.
- 45 **12.** El material de zeolita mesoestructurada de la reivindicación 11, en el que más del 95% de los mesoporos tiene un área de la sección transversal que cae dentro de más o menos el 30% del área de la sección transversal promedio.
- 50 **13.** El material de zeolita mesoestructurada de la reivindicación 12, en el que más del 95% de los mesoporos tiene un área de sección transversal que cae dentro de más o menos el 10% del área de sección transversal promedio.
- 55 **14.** El método para producir un producto de material hidrocarbonado que comprende:
poner en contacto un material de hidrocarburo de peso molecular más alto con el material de zeolita mesoestructurada de la reivindicación 1 en condiciones de temperatura y presión controladas para producir un producto de material de hidrocarburo que tiene un peso molecular más bajo.
- 15.** El método de la reivindicación 14, en el que el producto de material de hidrocarburo comprende:
gasolina, olefina, propileno, buteno, coque, gas seco total o gases de petróleo licuado, o combinaciones de los mismos.
- 60 **16.** Un método de craqueo catalítico de un compuesto orgánico que comprende la etapa de poner en contacto el compuesto orgánico con el material de zeolita mesoestructurada de la reivindicación 1.
- 65 **17.** Un método para procesar un polímero que comprende:
poner en contacto un polímero con el material de zeolita mesoestructurada de la reivindicación 1; y tratar térmicamente el polímero en presencia de material de zeolita mesoestructurada.
- 18.** Un método de tratamiento de agua que comprende:

poner en contacto agua contaminada con el material de zeolita mesoestructurada de la reivindicación 1; y eliminar contaminantes del agua con el material de zeolita mesoestructurada.

5 **19.** Un método para hacer un material de zeolita mesoestructurada de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo el método las etapas de:

a) proporcionar un material de zeolita mesoestructurada que comprende células unitarias que se repiten en el espacio durante al menos 10 nm;

10 b) exponer el material de zeolita mesoestructurada a un medio básico en un primer conjunto de condiciones de tiempo y temperatura;

c) exponer el material de zeolita mesoestructurada a un tensioactivo en un segundo conjunto de condiciones de tiempo y temperatura; y

15 d) tratar el material de zeolita mesoestructurada controlando el primer y el segundo conjunto de condiciones de tiempo y temperatura para formar una pluralidad de mesoporos que tienen un área de sección transversal controlada dentro del material de zeolita mesoestructurada que comprende células unitarias que se repiten en el espacio durante al menos 10 nm.

20 **20.** El método de la reivindicación 19, en el que los pasos (b) y (c) pueden combinarse y el material de zeolita mesoestructurada se expone a una solución que contiene un medio básico y un tensioactivo en un conjunto de condiciones de tiempo y temperatura adecuadas para formar una pluralidad de mesoporos.

21. El material de zeolita mesoestructurada de la reivindicación 1, en donde el volumen de mesoporo total del material de zeolita mesoestructurada cristalina es de 0,5 cc/g a 2 cc/g.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

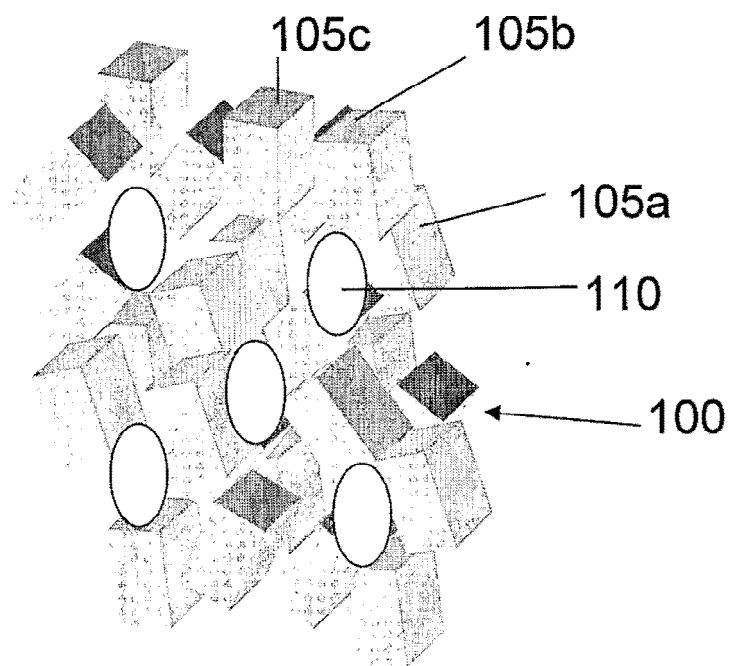


Figura 1A

(TÉCNICA ANTERIOR)

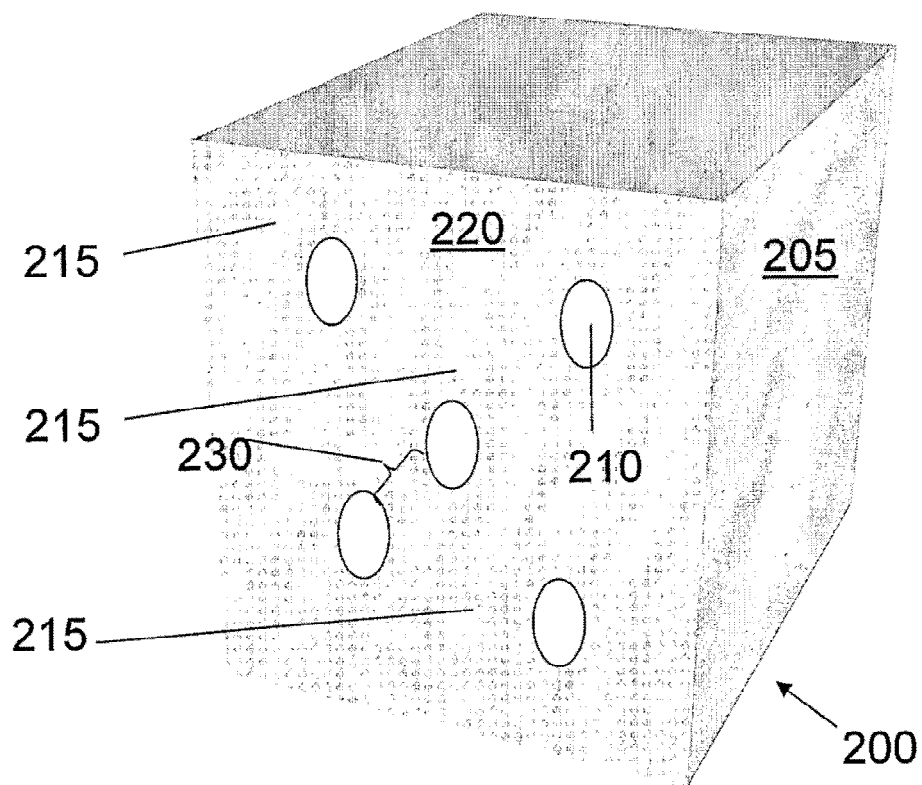


Figura 1B

Figura 1C

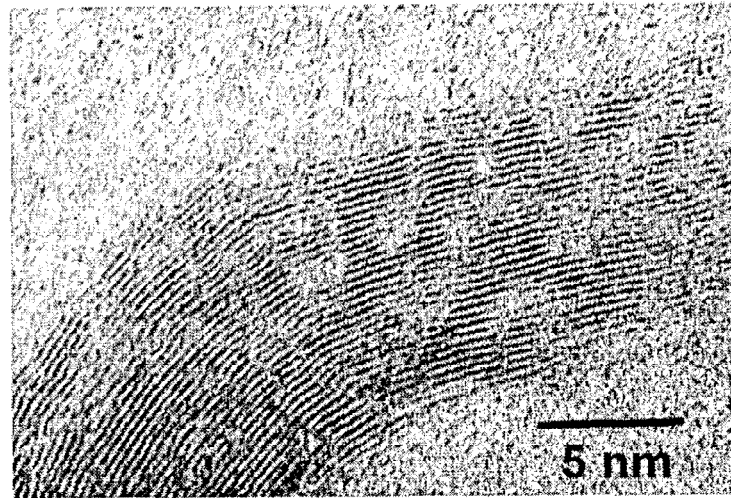


Figura 1D

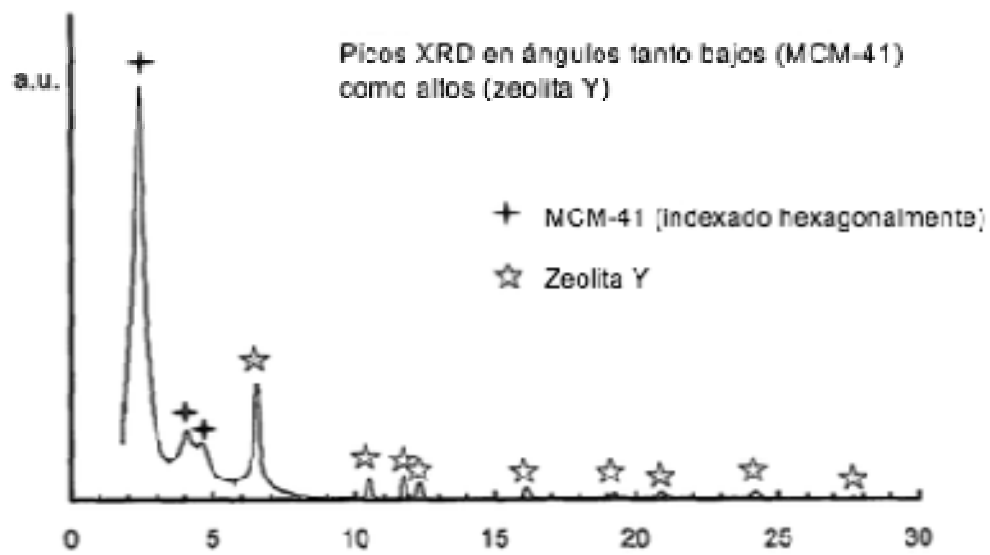


Figura 2

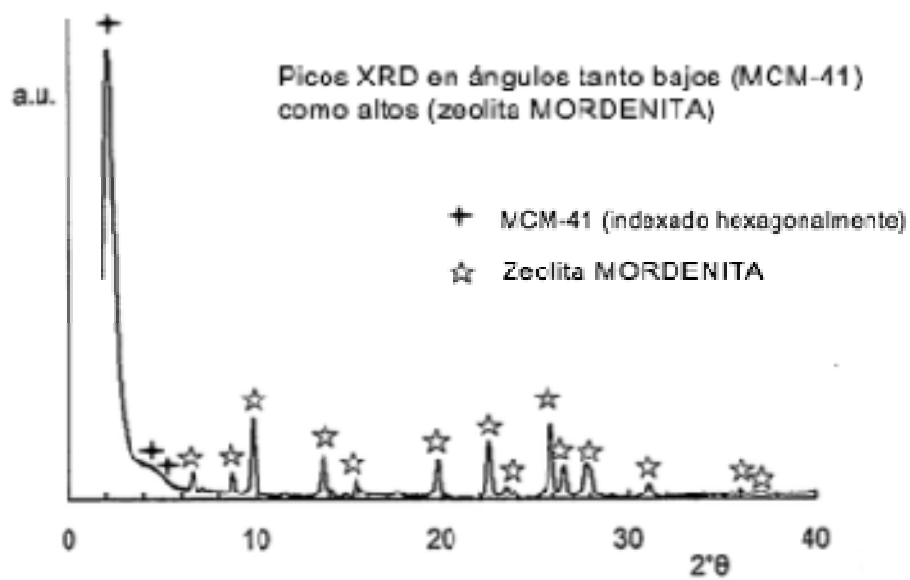


Figura 3

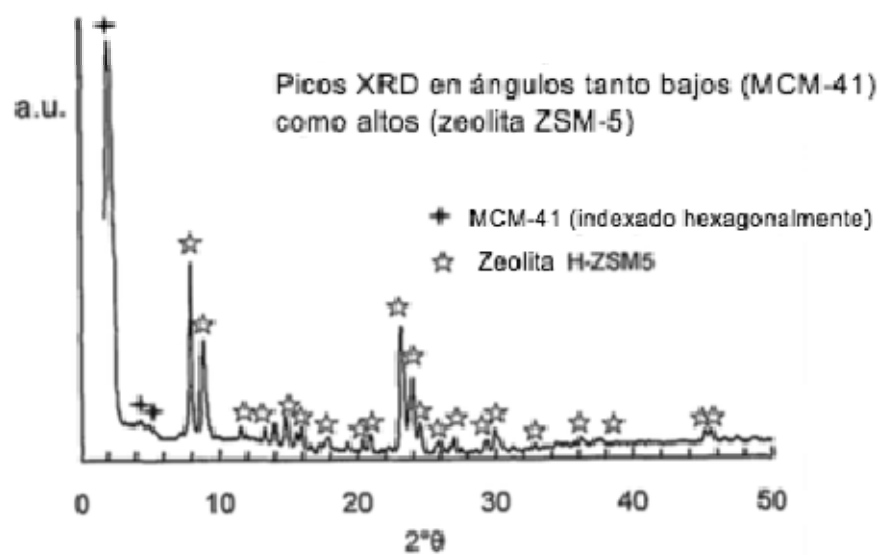


Figura 4

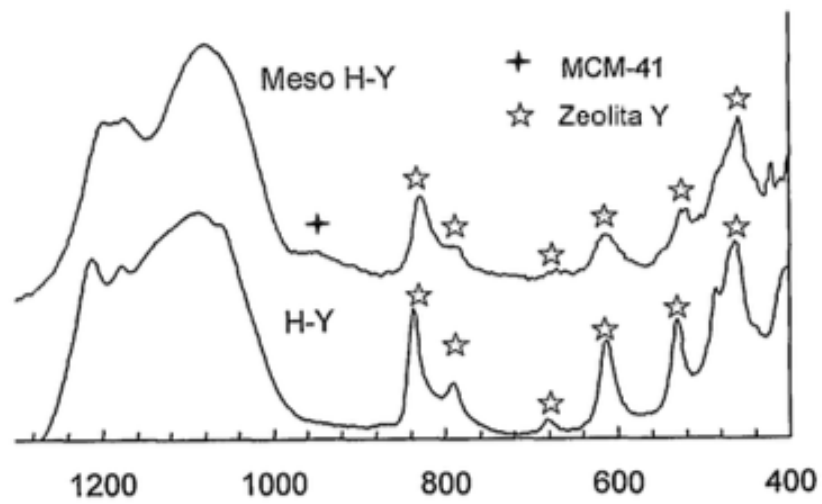


Figura 5

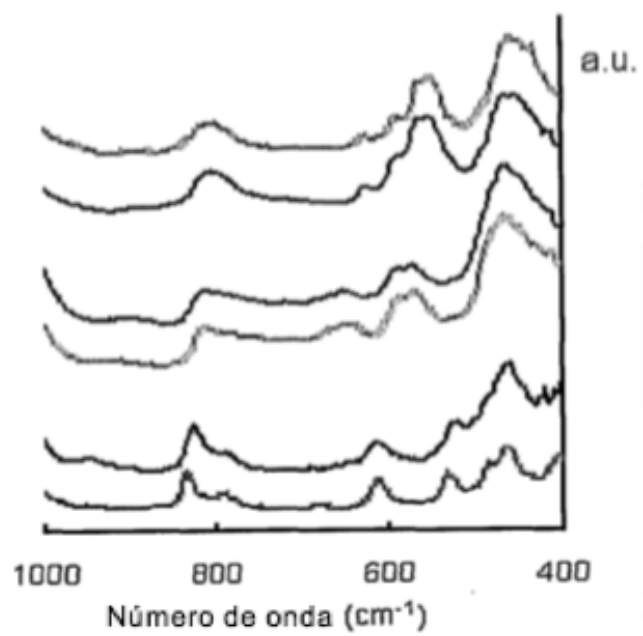


Figura 6

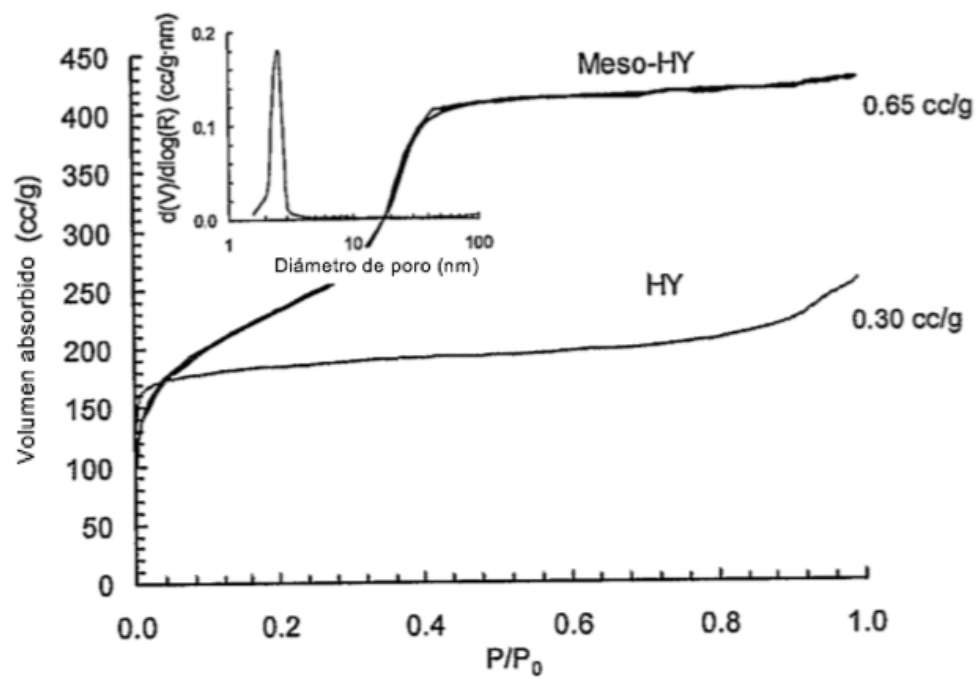


Figura 7

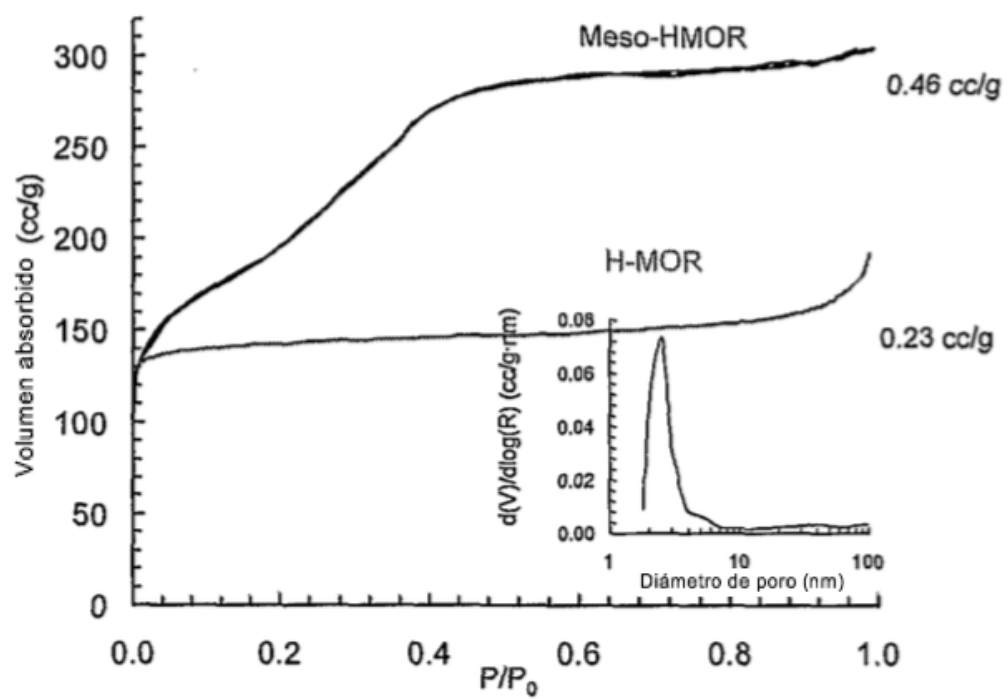


Figura 8

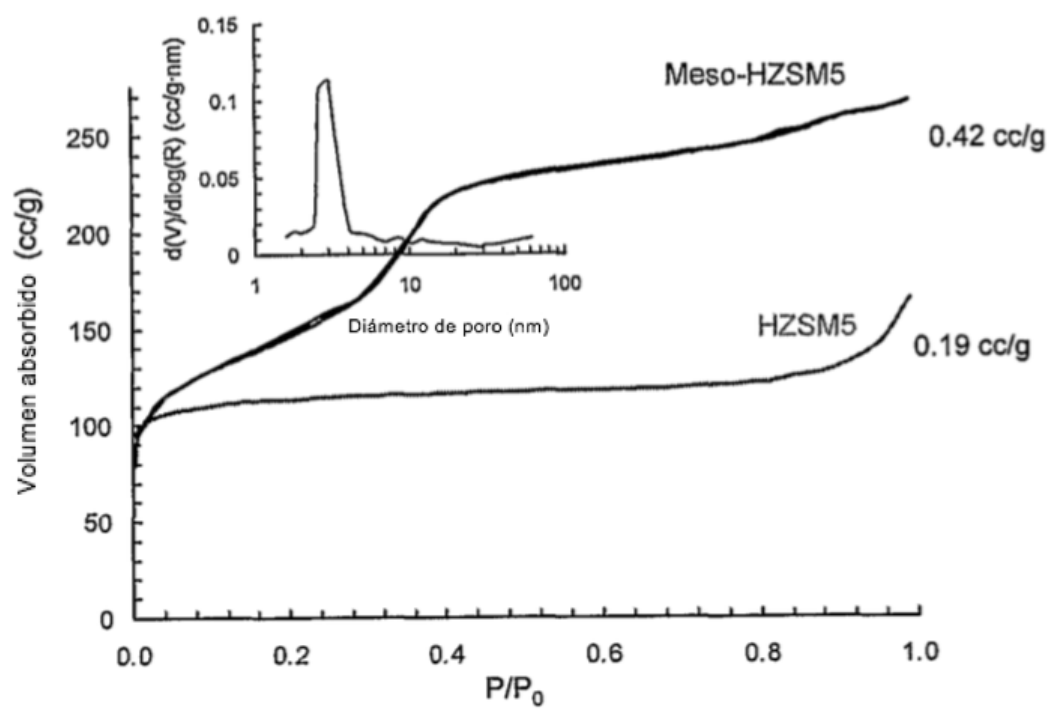


Figura 9

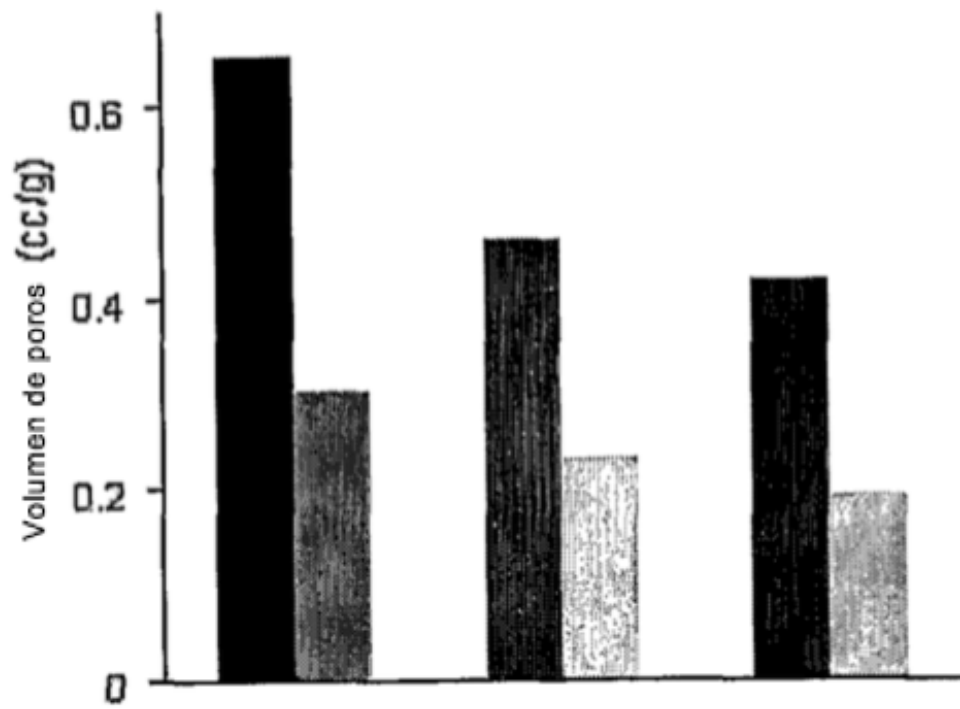


Figura 10

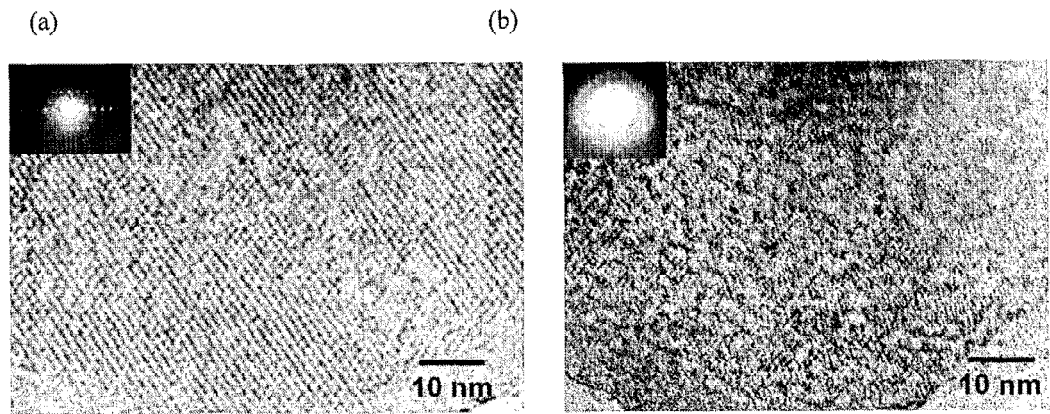


Figura 11

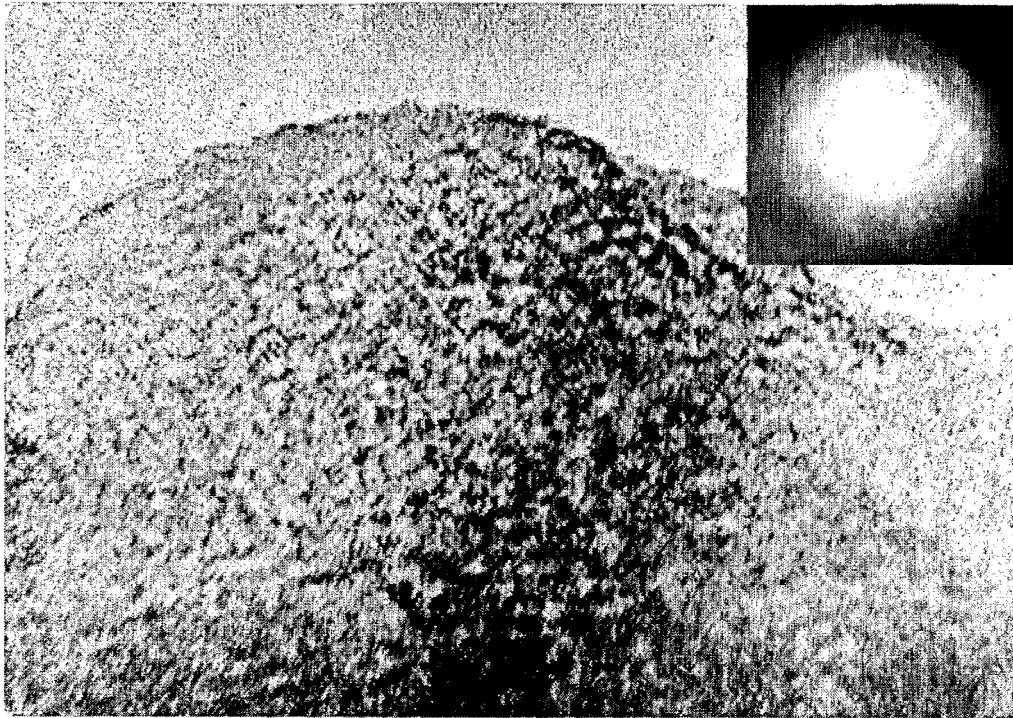


Figura 12

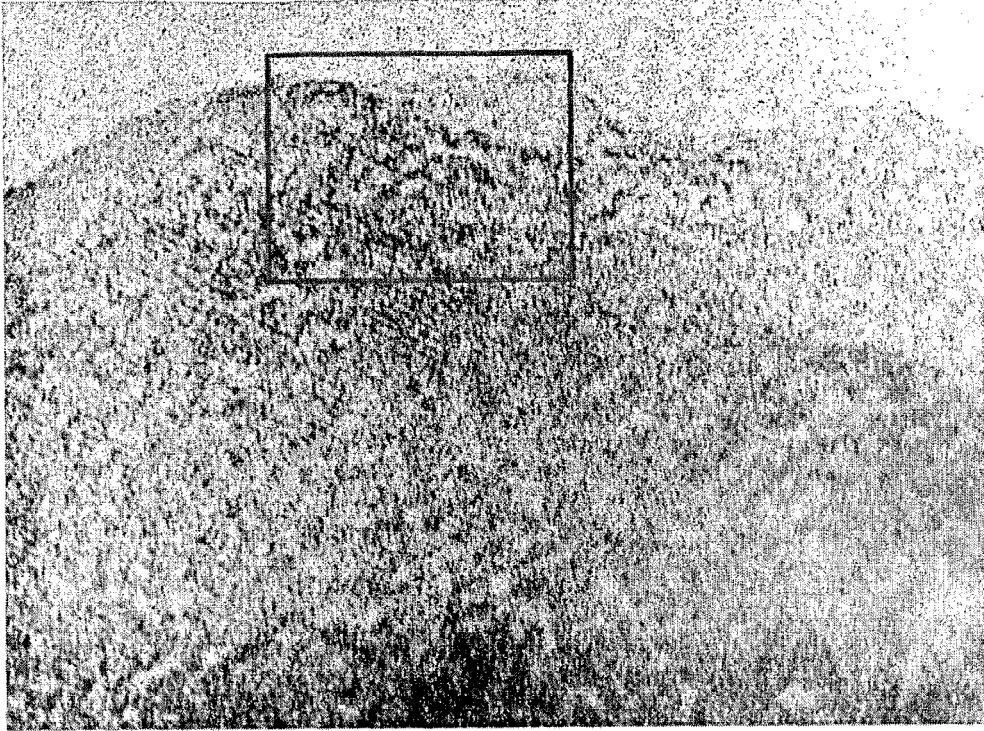


Figura 13

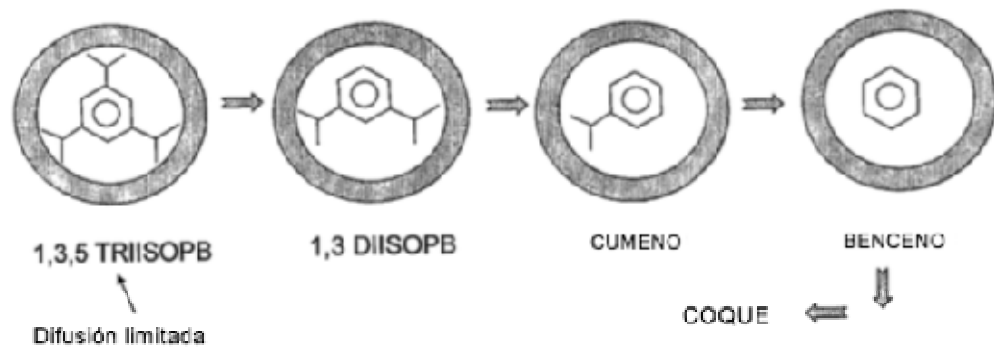


Figura 14

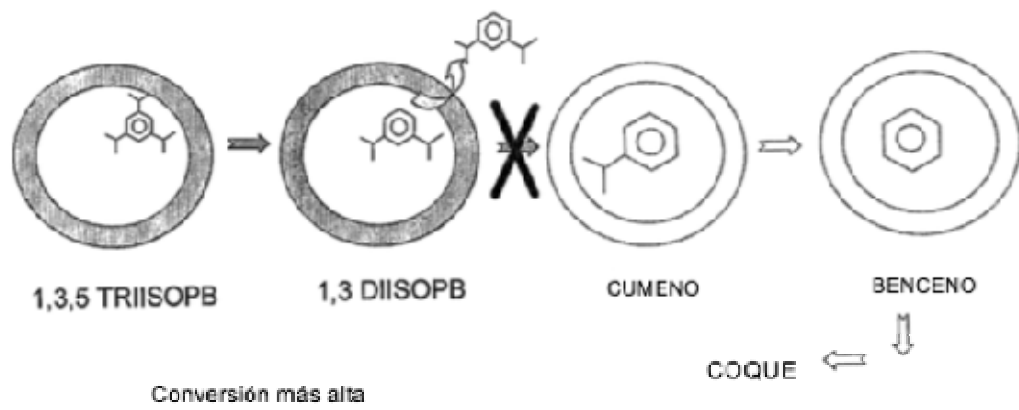


Figura 15

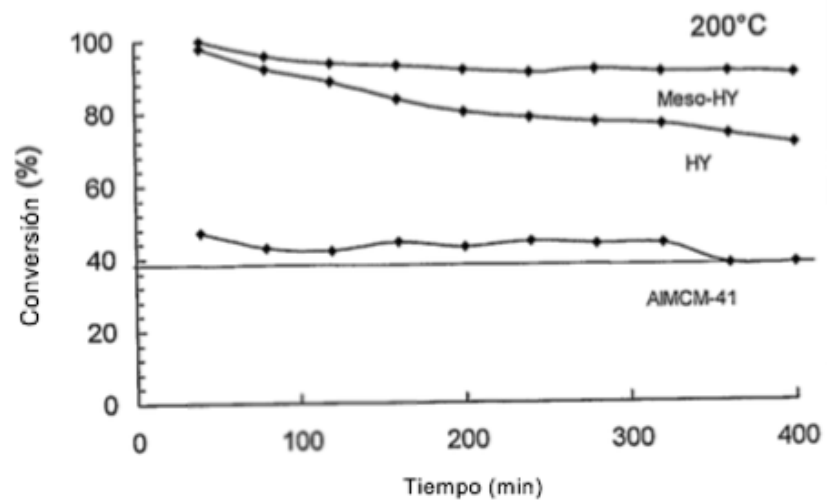


Figura 16

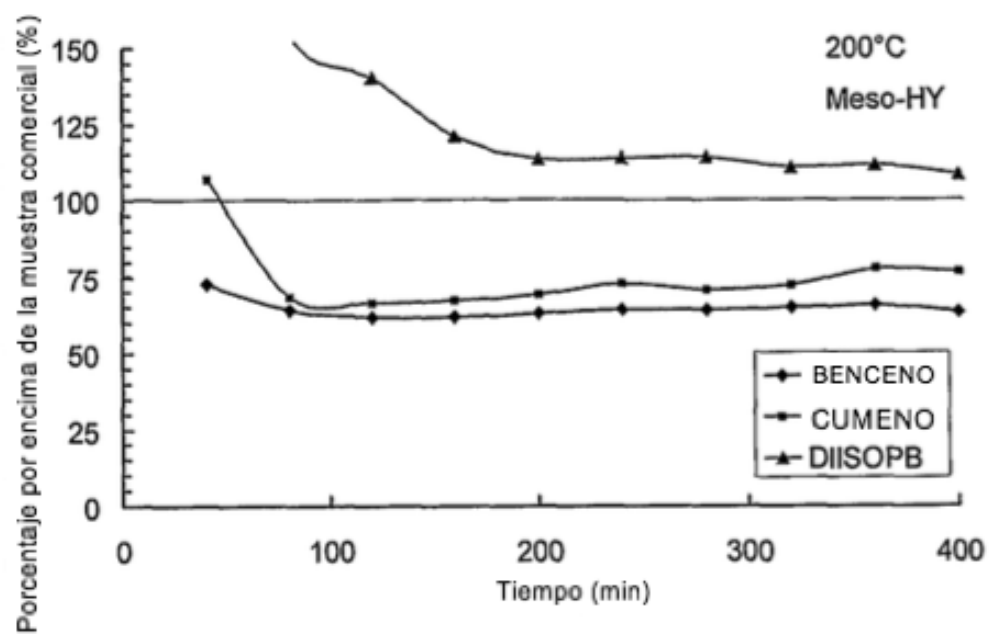


Figura 17

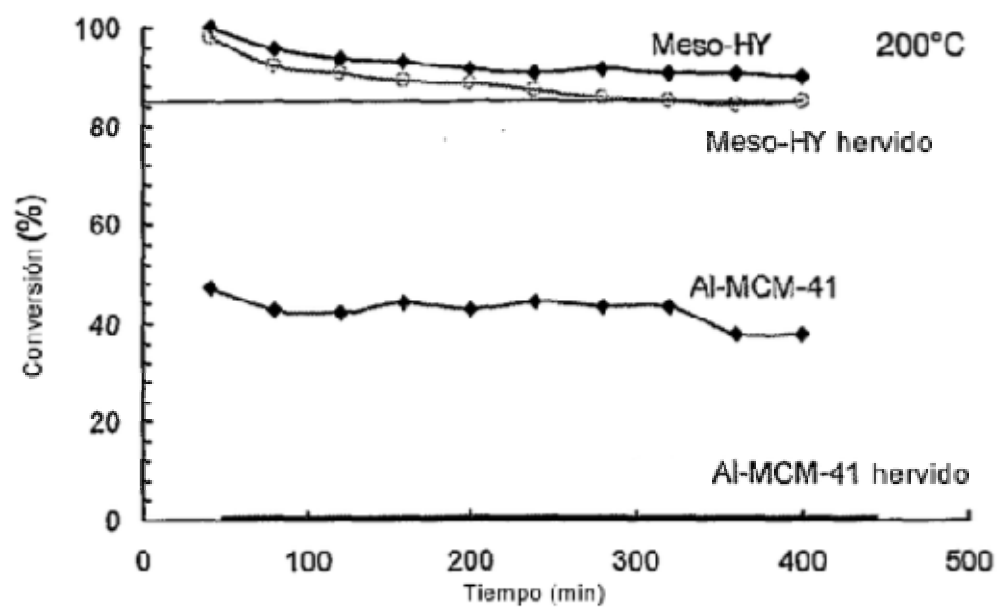


Figura 18

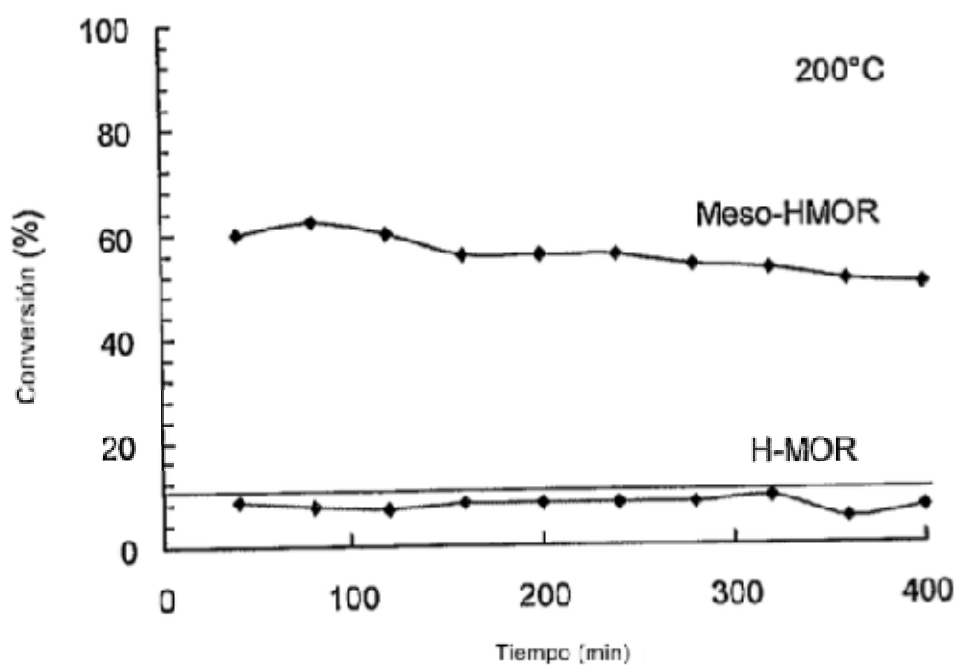


Figura 19

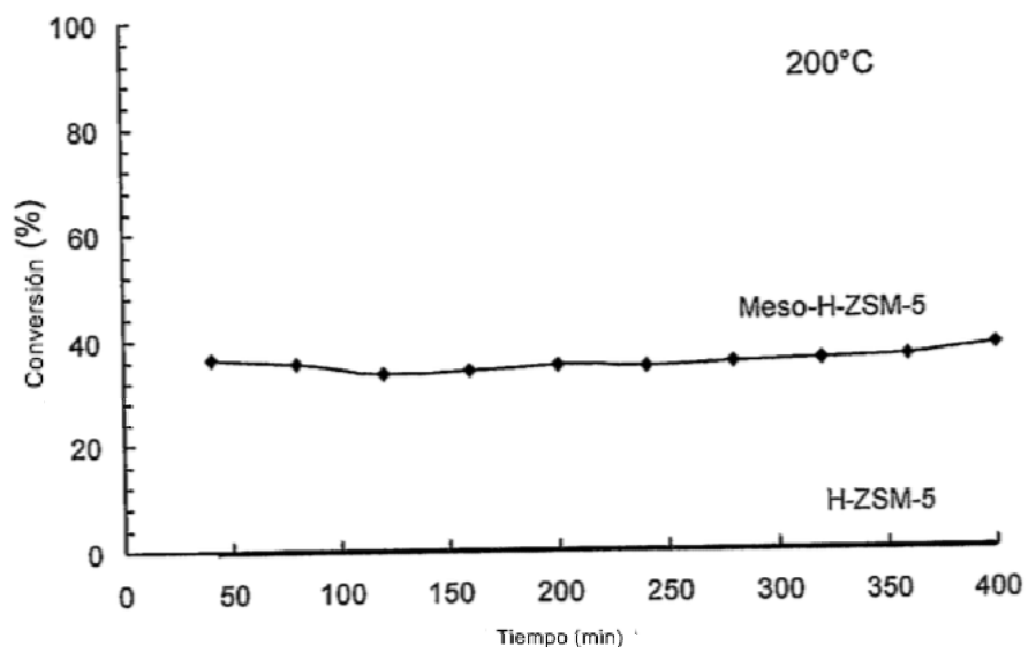
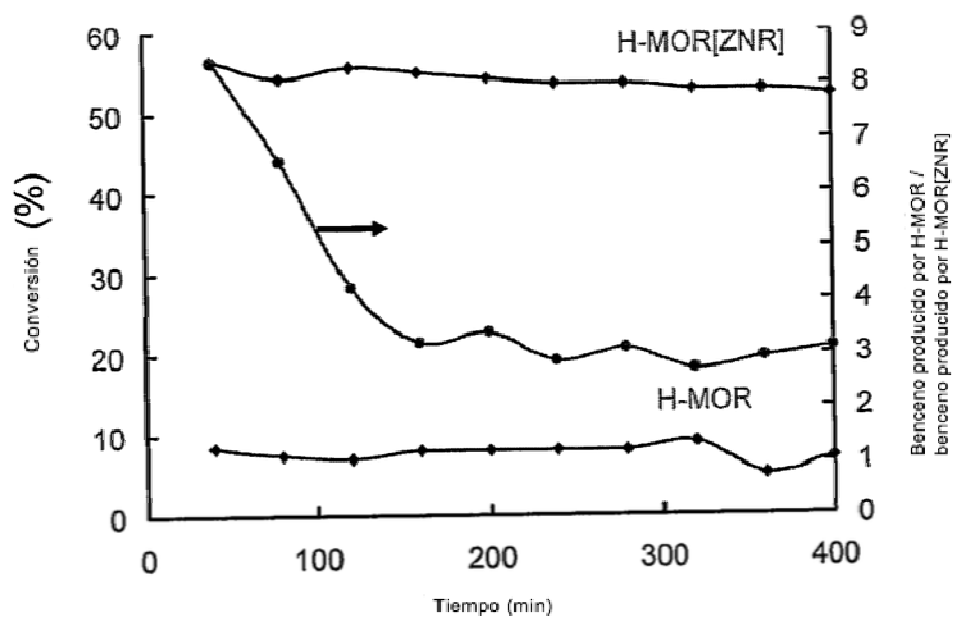


Figura 20A



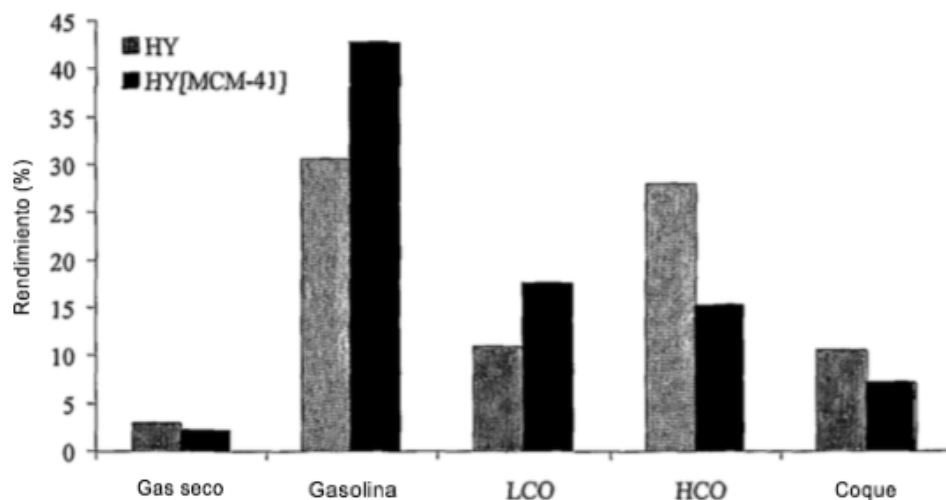


Figura 20B: representa resultados de prueba de microactividad (MAT) de una zeolita H-Y convencional plenamente cristalina ($\text{Si/Al}=15$) y su versión mesoestructurada plenamente cristalina H-Y[MCM-41].

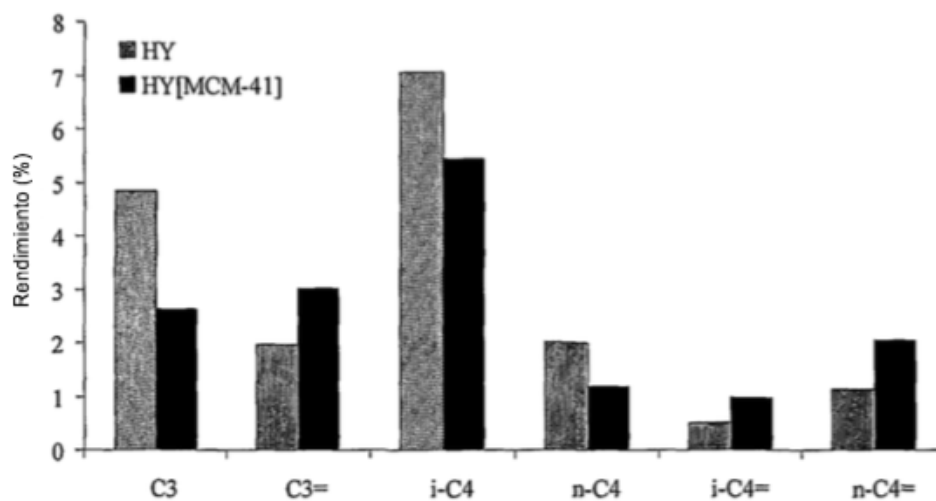


Figura 20C: representa la composición de la fracción LPG obtenida por la prueba de microactividad (MAT) de una zeolita H-Y convencional plenamente cristalina ($\text{Si/Al}=15$) y su versión mesoestructurada plenamente cristalina H-Y[MCM-41].

Figura 21

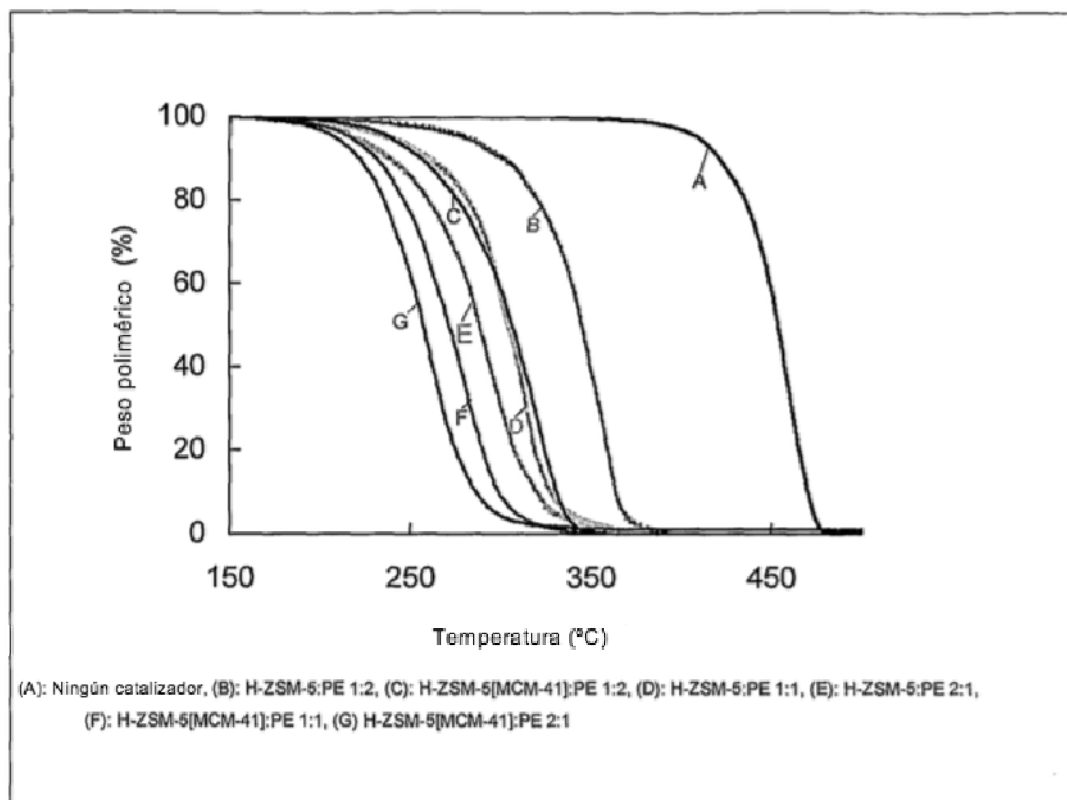


Figura 22

