

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 757 274**

51 Int. Cl.:

**C01B 39/48** (2006.01)

**C01B 39/38** (2006.01)

**C01B 39/02** (2006.01)

**B01J 29/04** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.07.2015 PCT/US2015/041596**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.01.2016 WO16014702**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2015 E 15824521 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2019 EP 3177564**

54 Título: **Síntesis de zeolita con alto contenido de sílice a través de transformación de interzeolita sin OSDAS**

30 Prioridad:

**23.07.2014 US 201462028265 P**  
**11.05.2015 US 201514708896**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**28.04.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 757 274 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

Síntesis de zeolita con alto contenido de sílice a través de transformación de interzeolita sin OSDAS

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método para preparar zeolitas sin el uso de un agente de direccionamiento de estructura orgánica. Más específicamente, el método implica la transformación de interzeolita sin un SDA orgánico.

Antecedentes

10 Las zeolitas de aluminosilicato son sólidos cristalinos microporosos con diversas estructuras de marco y redes vacías construidas por disposiciones de unidades tetraédricas de  $\text{SiO}_4^{4-}$  y  $\text{AlO}_4^{5-}$ . Estos materiales son ampliamente utilizados en procesos de adsorción, catálisis e intercambio iónico. Las zeolitas se sintetizan normalmente mediante tratamiento hidrotérmico de geles de aluminosilicato amorfo en presencia de agentes inorgánicos (por ejemplo,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , etc.) o agentes de direccionamiento de estructura orgánicos (OSDA) en medios de hidróxido o fluoruro. Los reactivos de OSDA, en particular, aumentan el coste y la carga ambiental de muchas síntesis de zeolita a gran escala.

15 Se han dedicado muchos esfuerzos al desarrollo de protocolos de síntesis libres de OSDA para disminuir dichos costes y la emisión de especies tóxicas en las corrientes gaseosas y de agua generadas durante la síntesis o los tratamientos posteriores requeridos para descomponer especies orgánicas contenidas dentro de huecos de zeolita. Recientemente, varios grupos han informado protocolos mejorados para la síntesis hidrotérmica asistida por semillas de zeolitas a partir de geles de aluminosilicato amorfo sin el uso de especies de OSDA. Estos métodos utilizan grandes concentraciones de cationes alcalinos para estabilizar los marcos objetivo y, como resultado, han tenido éxito principalmente en la síntesis de marcos ricos en Al ( $\text{Si}/\text{Al} < 10$ ). Protocolos similares no están disponibles para síntesis libre de OSDA de zeolitas objetivo (por ejemplo, CHA, STF, MTW, MFI, etc.) con menores contenidos de Al, que a menudo se prefieren debido a su mayor estabilidad estructural y del sitio ácido. En algunos casos, simplemente no es posible cultivar una determinada estructura de zeolita de interés (por ejemplo, STF, MTW, etc.) en condiciones con un  $\text{Si}/\text{Al}$  de menos de 10, o incluso 7.

25 Las zeolitas son cinéticamente (pero no termodinámicamente) estables hacia la conversión a estructuras de marco más densas (por ejemplo,  $\alpha$ -cuarzo). Como resultado, su síntesis a menudo implica la formación de estructuras de estabilidad intermedia en el curso de la formación de las estructuras objetivo finales, que a menudo se estabilizan solo mediante el uso de cationes orgánicos o inorgánicos específicos. Se han explorado las transformaciones de una estructura de zeolita en otra - transformaciones de interzeolita - porque pueden proporcionar una estrategia para la síntesis selectiva de estructuras específicas, a menudo con tiempos de síntesis más cortos. Sin embargo, los detalles mecanicistas de tales transformaciones interzeolíticas siguen sin estar claros y las predicciones de su éxito son en gran medida empíricas.

35 La mayoría de las interconversiones informadas utilizan fracciones de OSDA para inducir la nucleación de marcos que en realidad tienen densidades estructurales más bajas y, por lo tanto, menos estables que la zeolita original, o para formar estructuras que no se formarían en absoluto sin la presencia de un OSDA. Varios estudios han utilizado semillas para ayudar a la formación de las estructuras deseadas sin la ayuda de especies de OSDA; otros han inducido transformaciones de interzeolita en presencia de semillas y OSDA. Las transformaciones exitosas de interzeolita sin semillas ni OSDA se han reportado solo para zeolitas con bajas relaciones  $\text{Si}/\text{Al}$  (relación  $\text{Si}/\text{Al}$  de menos de 10, generalmente de 2-5). Hasta la fecha, los materiales objetivo con relaciones  $\text{Si}/\text{Al}$  más altas ( $\text{Si}/\text{Al} > 10$ ) no parecen haber sido sintetizados a través de transformaciones interzeolíticas sin la ayuda de especies de OSDA.

40 Proporcionar un método más fácil y rentable para sintetizar zeolitas con alto contenido de sílice sería de gran valor para la industria de la catálisis.

El documento US 2013/165315 describe la fabricación de un catalizador compuesto ZSM-5/MCM-41.

45 El documento US 2012/269719 describe la síntesis de un material cristalino microporoso que comprende un metal que contiene chabacita que tiene un tamaño de cristal superior a 0.5 micras y una relación de sílice a alúmina (SAR) entre 5 y 15.

Resumen de la invención

50 De acuerdo con lo anterior, se proporciona un método para convertir zeolitas de densidad estructural inferior en zeolitas de alta relación  $\text{Si}/\text{Al}$  que tienen un valor de densidad estructural superior, sin el uso de un SDA orgánico. El método comprende proporcionar la zeolita de densidad estructural más baja para convertirla en la zeolita de densidad estructural más alta, y luego convertir la zeolita de densidad estructural más baja en una zeolita de alta relación  $\text{Si}/\text{Al}$ , es decir, una relación de al menos 10. La conversión se realiza en la ausencia de un OSDA. La conversión generalmente se logra mediante síntesis hidrotérmica directa. Este proceso elimina el costoso SDA y el tratamiento de residuos en la planta. Por lo tanto, el proceso es más rentable y requiere menos equipo.

En esencia, los presentes inventores han desarrollado una estrategia y un conjunto de reglas orientadoras para la síntesis sin agente de direccionamiento de estructura orgánica (OSDA) de zeolitas a través de protocolos de transformación de interzeolita. Más específicamente, las zeolitas con alto contenido de sílice MFI (ZSM-5), CHA (chabacita), STF (SSZ-35) y MTW (ZSM-12) se pueden sintetizar a partir de zeolitas originales FAU (faujasita) o BEA (beta) a través de estos métodos. Las transformaciones exitosas requieren que se superen los obstáculos cinéticos mientras se explota la tendencia termodinámica de los materiales microporosos para aumentar su densidad estructural (FD). Las barreras cinéticas para las transformaciones de interzeolita se superan para las zeolitas sin unidades de construcción compuestas (CBU) comunes entre las zeolitas original y derivada mediante el uso de semillas. El uso de semillas generalmente no se requiere cuando las estructuras iniciales y finales comparten componentes de CBU en común. Estos fenómenos de transformación interzeolítica parecen ser de naturaleza pseudomórfica. Las conversiones conservan el volumen ocupado por los cristales originales y conducen a tamaños y formas de cristales similares en los materiales derivados. Dichos fenómenos reflejan que la nucleación incipiente de las nuevas estructuras ocurre en las regiones externas de los cristales originales y conduce a la nucleación de la mesoporosidad durante las transformaciones, como una consecuencia natural de la naturaleza conservadora del espacio de los cambios estructurales y de la mayor densidad estructural derivada.

La presente invención proporciona un método para preparar una zeolita como se establece en la reivindicación 1.

#### Breve descripción de los dibujos

Las Figuras 1A y 1B muestran difractogramas de rayos X de los productos sintetizados a partir de BEA original (Figura 1A) y FAU (Figura 1B) a través de transformaciones (a, b) directas, (c) asistidas por plantilla y (d) asistidas por semillas (utilizando semillas MFI ( $S_1$ )). La síntesis se llevó a cabo a 423 K,  $\text{NaOH/SiO}_2=0.35$  (a partir de BEA Figura 1A) y  $\text{NaOH/SiO}_2=0.5$  (a partir de FAU Figura 1B) y  $\text{H}_2\text{O/SiO}_2=65$  (a partir de BEA Figura 1A) y  $\text{H}_2\text{O/SiO}_2=95$  (a partir de FAU Figura 1B) (Tabla 1).

Las Figuras 2A, 2B, 2C y 2D muestran imágenes de TEM de semillas  $S_1$  de MFI (Figura 2A) y semillas  $S_2$  de MFI (Figura 2B) y productos sintetizados a partir de transformaciones de interzeolita de FAU original ( $\text{Si/Al}=40$ ) semillas de MFI  $S_1$  (Figura 3C) y semillas de MFI  $S_2$  (Figura 2D). La síntesis se llevó a cabo a 423 K,  $\text{NaOH/SiO}_2=0.5$ ,  $\text{H}_2\text{O/SiO}_2=95$  durante 40 h con 10% en peso de semillas de MFI.

La Figura 3 muestra patrones de difracción de rayos X de los productos sintetizados a partir de transformaciones asistidas por semillas de FAU original ( $\text{Si/Al}=40$ ) durante un tiempo de síntesis de (a) 4h, (b) 8h, (c) 20h, (d) 24h, (e) 29h, y (f) 40 h. La síntesis se llevó a cabo a 423 K,  $\text{NaOH/SiO}_2=0.5$ ,  $\text{H}_2\text{O/SiO}_2=95$  con 10% en peso de semillas de MFI ( $S_1$ ).

Las Figuras 4A - 4F muestran imágenes de TEM de los productos sintetizados a partir de transformaciones asistidas por semillas de FAU original ( $\text{Si/Al}=40$ ) durante un tiempo de síntesis de 0h (FAU original) (Figura 4A), 4h (Figura 4B), 8h (Figura 4C), 20h (Figura 4D), 29h (Figura 4E), y 40 h (Figura 4F).

La Figura 5 muestra distribuciones de tamaño de cristal del FAU original y MFI de producto (MFI<sub>F</sub>- $S_1$ ), sintetizado a través de transformaciones asistidas por semillas de FAU original ( $\text{Si/Al}=40$ ). La síntesis se llevó a cabo a 423 K,  $\text{NaOH/SiO}_2=0.5$ ,  $\text{H}_2\text{O/SiO}_2=95$  durante 40 h con 10% en peso de semillas de MFI ( $S_1$ ).

La Figura 6 muestra perfiles de adsorción y desorción de Ar para MFI de producto (MFI<sub>F</sub>- $S_1$ ) sintetizado a través de transformaciones asistidas por semillas de FAU ( $\text{Si/Al}=40$ ). La síntesis se llevó a cabo a 423 K,  $\text{NaOH/SiO}_2=0.5$ ,  $\text{H}_2\text{O/SiO}_2=95$  durante 40 h con 10% en peso de semillas de MFI ( $S_1$ ).

La Figura 7 muestra difractogramas de rayos X de los productos sintetizados a partir de transformaciones de mezclas de FAU y BEA en (a) asistidas con semilla con 50% de BEA y libres de semilla con (b) 50% (c) 10%, y (d) 5% de BEA. La síntesis se llevó a cabo a 423 K,  $\text{NaOH/SiO}_2=0.45$ ,  $\text{H}_2\text{O/SiO}_2=80$  y 40 h con/sin 10% en peso de semillas de MFI ( $S_1$ ).

La Figura 8 muestra patrones de difracción de rayos X de los productos sintetizados a partir de transformaciones de FAU ( $\text{Si/Al}=40$ ) en relación de  $\text{NaOH/SiO}_2$  de (a) 0.50, (b) 0.68, y (c) 0.85 utilizando 10% en peso de semillas de CHA. La síntesis se llevó a cabo a 423 K,  $\text{H}_2\text{O/SiO}_2=95$  durante 40 h.

La Figura 9A muestra difractogramas de rayos X de los productos sintetizados a partir de transformaciones de interzeolita de FAU original ( $\text{Si/Al}=40$ ) con 10% en peso de semillas de STF y sus semillas correspondientes utilizadas.

La Figura 9B muestra difractogramas de rayos X de los productos sintetizados a partir de transformaciones de interzeolita de FAU original ( $\text{Si/Al}=40$ ) con 10% en peso de semillas de MTW y sus semillas correspondientes utilizadas. La síntesis se llevó a cabo a 423 K,  $\text{NaOH/SiO}_2=0.68$ ,  $\text{H}_2\text{O/SiO}_2=95$  durante 40 h.

La Figura 10 muestra patrones de difracción de rayos X de los productos sintetizados por transformaciones asistidas por semillas de FAU ( $\text{Si/Al}=40$ ) a varias temperaturas en la presencia de 10% en peso de semillas de STF. La síntesis se llevó a cabo a  $\text{NaOH/SiO}_2=0.5$ ,  $\text{H}_2\text{O/SiO}_2=95$  durante 40 h.

La Figura 11 muestra difractogramas de rayos X de los productos sintetizados a partir de transformaciones asistidas por semillas de FAU (Si/Al =40) utilizando 10% en peso de semillas de (a) MFI, (b) CHA, (c) STF y (d) MTW durante un tiempo de síntesis de 10 días. Se llevaron a cabo síntesis a 423 K, NaOH/SiO<sub>2</sub>= 0.5 (para MFI) y 0.68 (para CHA, STF, y MTW), y H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>= 95.

- 5 La Figura 12 muestra difractogramas de rayos X de (a) semillas de CHA y los productos sintetizados con 10% en peso semillas de CHA a partir de (b) fuentes de Si amorfo y Al y (c) FAU original. Se llevaron a cabo síntesis a 423 K, 0.68 NaOH: 1.0 SiO<sub>2</sub>: 0.0125 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 95.0 H<sub>2</sub>O durante 40 h. El rendimiento sólido de los productos fue 6% en (b) y 25% en (c).

- 10 La Figura 13 es una representación esquemática del mecanismo propuesto de transformaciones de interzeolita asistidas por semilla de FAU original MFI derivada.

Descripción detalla de las realizaciones

- 15 El presente método prepara una zeolita que tiene una relación Si/Al de al menos 10. El método comprende proporcionar una primera zeolita, por ejemplo, una zeolita original, y luego convertir la primera zeolita a una segunda zeolita, o zeolita objetivo, que tiene una mayor densidad estructural que la primera zeolita, y una relación Si/Al de al menos 10. La relación de Si/Al de la segunda zeolita obtenida luego de conversión puede ser, por ejemplo, en el rango de 11-25, o puede ser 40 o mayor. La conversión completa se realiza en la ausencia de un agente de dirección de estructura orgánica (OSDA).

- 20 Por ausencia de un agente de dirección de estructura orgánica se entiende que la síntesis es libre de OSDA soluble. La presente síntesis no necesita utilizar un reactivo OSDA como en síntesis convencional. Por lo tanto, se presenta OSDA no soluble en la síntesis. Aunque se pueden utilizar semillas de una zeolita, es decir, dichas semillas son como materiales elaborados, agregados externamente, se ha encontrado que el SDA que se puede asociar con las semillas se atrapa en el interior de las zeolitas, y no consigue que la zeolita impacte la síntesis. En otras palabras, la nueva zeolita no es nucleada por el SDA liberado de las semillas. No se presenta el SDA liberado de las semillas, y la síntesis permanece libre de SDA soluble.

- 25 La conversión se conduce generalmente en una solución básica bajo condiciones hidrotérmicas. La temperatura utilizada en el proceso de conversión puede estar por encima de la temperatura de cristalización de la primera zeolita. El pH de la solución básica es mayor de 7, y puede variar desde hasta 11, o incluso 13. Los cristales de semillas de la segunda zeolita pueden ayudar en la conversión, y generalmente se agregan a la primera zeolita ya sea antes de o durante la conversión.

- 30 La primera zeolita comprende BEA o FAU. La segunda zeolita comprende ZSM-5, SSZ-35, ZSM-12 o chabacita.

- 35 Por lo tanto, la presente invención proporciona un método de síntesis de zeolitas con alto contenido de sílice, en el que la Si/Al es al menos 10, 11-25, e incluso al menos 40. Se pueden sintetizar las zeolitas MFI, CHA, STF y MTW por los presentes métodos de transformación de interzeolita libre de OSDA. Las zeolitas originales, por ejemplo, BEA, densidad estructural (FD) 15.3; definido como átomo T/nm<sup>3</sup>, en el que T significa átomos de Si o Al en el marco de zeolita, o FAU, FD 13.3, se puede transformar en estructuras derivadas objetivo tales como MFI (FD 18.4), CHA (FD 15.1), STF (FD 16.9) y MTW (FD 18.2) a través de recristalización en NaOH acuoso en condiciones hidrotérmicas. Las estructuras con bajas densidades estructurales se pueden transformar exitosamente en estructuras de alto contenido de sílice más estable con mayores densidades estructurales. El valor de densidad estructural (FD) puede ser un valor absoluto o un valor normalizado sobre la base de una estructura de marco de sílice total teórica. Se puede utilizar como los valores relativos serán consistentes para reflejar mayores o menores valores de densidad estructural.

- 45 Los obstáculos cinéticos concomitantes pueden requerir la presencia de una CBU común entre estructuras original y objetiva o, en su ausencia, la adición de semillas. La adición de semillas también puede asegurar la estructura objetivo deseada. Un mecanismo de síntesis plausible, pseudomórfico en la naturaleza, para transformaciones asistidas por semillas es consistente con los efectos observados de la relación original de Si/Al, la relación de NaOH/SiO<sub>2</sub>, y la temperatura de síntesis requerida y tiempo, así como también con el hábito de cristal y los vacíos mesoporosos de intracristales en las estructuras hijas. Los conceptos y estrategias resultantes proporcionan una guía predictiva para sintetizar un amplio rango de marcos de zeolita en la dirección dictada por la termodinámica y con una cinética mediada por unidades estructurales comunes a lo largo de la coordenada de reacción o por semillas del producto objetivo.

- 50 Los requisitos generales para una transformación exitosa de la zeolita original a producto se resumen de la siguiente manera: (1) la zeolita objetivo debe tener una densidad estructural más alta que la zeolita original porque la escala ascendente de densidad estructural en las transformaciones debido a la termodinámica favorecida estructuras de alta densidad estructural, (2) se debe agregar una zeolita objetivo como material de semilla en la síntesis, cuando la estructura original y el producto deseado no comparten CBU común, (3) las semillas generalmente no serían necesarias en presencia de CBU común componentes, siempre y cuando las condiciones de síntesis estén optimizadas para la zeolita deseada, (4) el uso de zeolitas originales con alto contenido de sílice es importante porque la relación Si/Al determina su capacidad para reestructurar y formar zeolitas con alto contenido de sílice

mediante un enfoque de transformación pseudomórfica, y en una realización, la fuente de zeolita FAU tiene un Si/Al mayor que 10, (5) la sincronización del desprendimiento de los fragmentos de semillas y la reestructuración de se requiere zeolita original para transformaciones exitosas, (6) las relaciones NaOH/SiO<sub>2</sub> y Si/Al del gel de síntesis juegan un papel clave en dicha sincronización y deben optimizarse porque las zeolitas madre o semilla no deben disolverse completamente antes de su interacción con entre sí para nuclear la estructura deseada, y (7) la composición química del gel y las condiciones de síntesis deben optimizarse, además, para obtener productos de zeolita pura y altamente cristalina. La validez de estos requisitos se confirma mediante la síntesis de zeolitas CHA de alto contenido en sílice (FD 14.5), STF (FD 17.3) y MTW (FD 19.4) mediante transformaciones interzeolíticas de FAU (FD 13.3).

En la práctica del presente método, un equilibrio de las condiciones y componentes puede proporcionar productos mejorados. Por ejemplo, el contenido de NaOH se equilibra con el tiempo y la temperatura utilizados en el método de síntesis. En la síntesis, en general, la sílice y la alúmina son aportadas por la zeolita fuente (por ejemplo, FAU) y cualquier semilla. Cuando se utilizan semillas, pueden ser superiores al 5% en peso en la síntesis. La relación NaOH/SiO<sub>2</sub> es de 0.25 - 1.00, y la relación H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> es mayor de 50. El tiempo para la síntesis varía de aproximadamente 10 a aproximadamente 80 horas, y en una realización, la temperatura puede variar de aproximadamente 130 a aproximadamente 160°C. El producto de zeolita hecho es generalmente metaestable, por lo que demasiado de un factor dado puede dar como resultado un efecto de reacción en cascada donde puede resultar un producto con una densidad estructural más alta que el producto deseado. Por ejemplo, el calentamiento prolongado en algunas de las reacciones puede producir mezclas de cuarzo y mordenita, un producto más denso de lo que puede desearse. Por lo tanto, se necesita un equilibrio para optimizar el resultado deseado, lo que un experto en la técnica puede hacer en base a la discusión en este documento y los ejemplos establecidos a continuación.

Los siguientes ejemplos se proporcionan con fines ilustrativos del presente proceso, y no pretenden ser limitantes.

### Ejemplos

Los materiales utilizados en los ejemplos incluyen SiO<sub>2</sub> ahumado (Cab-O-Sil, HS-5, 310 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), NaOH (99.995%, Sigma Aldrich), FAU (CBV780, Zeolyst, H-FAU, Si/Al = 40), FAU (CBV712, Zeolyst, NH<sub>4</sub>-FAU, Si/Al = 6), BEA (CP811E-75, Zeolyst, H-BEA, Si/Al = 37.5), BEA (CP814E, Zeolyst, NH<sub>4</sub>-BEA, Si/Al = 12.5) y bromuro de tetrapropilamonio (TPABr, 98%, Sigma Aldrich) se utilizaron como se recibieron.

### Semillas

En una síntesis típica, se agregaron 649 g de agua, 740 g de 1 mol dm<sup>-3</sup> de NaOH (Reactivo Baker), 98 g de bromuro de tetrapropilamonio (Kodak Chemicals) a 872 g de SiO<sub>2</sub> coloidal Ludox AS-30 (Dupont) La mezcla de síntesis se transfirió luego a un autoclave de acero inoxidable revestido con Hastelloy (3.8 dm<sup>3</sup>), se sometió a prueba de presión y se mantuvo a 423 K durante 4 días en un horno de convección en rotación (78 rpm). Después de 4 días, el autoclave se enfrió y el sólido resultante se recogió por filtración y se lavó con agua desionizada (resistividad de 17.9 MΩ.cm) hasta que los líquidos de enjuague alcanzaron un pH de 7-8. El producto resultante fue MFI cristalino (confirmado por difracción de rayos X en polvo (DRX)) con Si/Al ~300 (por análisis de espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)) y cristales de zeolita de tamaño ~6 μm (por microscopía electrónica de transmisión (TEM)). Estas semillas de MFI (S<sub>1</sub>) se utilizaron en todas las transformaciones de interzeolita asistidas por semillas de FAU a MFI a menos que se mencione lo contrario. El MFI (S<sub>2</sub>) se sintetizó al disolver Al(OH)<sub>3</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 53%, gel seco Reheis F-2000, 0.44 g) en una solución que contenía H<sub>2</sub>O desionizada (38 g), hidróxido de tetrapropil amonio (TPAOH, 40% en peso, Aldrich, 7.5 g) y KOH (solución 1 M en H<sub>2</sub>O desionizada, Fisher, 15 g). Se agregó sílice coloidal Ludox AS-30 (18 g) a la solución y la mezcla se transfirió luego a una autoclave de acero inoxidable con revestimiento de teflón (Parr, 125 cm<sup>3</sup>) y se mantuvo a 423 K durante 3 días bajo condiciones estáticas. Los sólidos resultantes se recogieron por filtración a través de un embudo de filtro Buchner de disco sinterizado (Chemglass, 150 ml, F) y se lavaron con agua desionizada (resistividad de 17.9 MΩ.cm) hasta que los líquidos de enjuague alcanzaron un pH de 8-9 y la muestra se calentó en horno de convección a 373 K durante la noche. En los presentes ejemplos, el material utilizado como semillas se preparó utilizando procedimientos de síntesis previamente descritos para zeolitas CHA<sup>1</sup>, STF<sup>2</sup> y MTW<sup>3</sup>. Véase Zonas, Patente S.I. US 8,007,763 B2, 30 de agosto de 2011, (2) Musilova-Pavlackova, Z., Zonas, S. I., Cejka, J. Top. Catal. 2010, 53, 273; (3) Jones, A. J., Zonas, S. I., Iglesia, E. J. Phys. Chem. C 2014, 118, 17787.

### Ejemplo 1

En una síntesis típica, se agregó zeolita BEA o FAU (0.5-1.0 g) a una solución acuosa de NaOH, en la que se agregaron cristales semilla de MFI o agentes de direccionamiento de estructura (TPABr) para preparar mezclas finales con las composiciones molares enumeradas en la Tabla 1. Estas mezclas se colocaron en recipientes de polipropileno sellados (Nalgene, 125 cm<sup>3</sup>) y se homogeneizaron mediante agitación magnética vigorosa (400 rpm; IKA RCT Basic) durante 1 hora a temperatura ambiente. La mezcla se transfirió luego a una autoclave de acero inoxidable con revestimiento de teflón y se mantuvo a 423 K durante 24-40 h en condiciones estáticas. Los sólidos resultantes se recogieron por filtración a través de un embudo de filtro Buchner de disco sinterizado (Chemglass, 150 ml, F) y se lavaron con agua desionizada (resistividad de 17,9 MΩ.cm) hasta que los líquidos de enjuague

alcanzaron un pH de 8-9. La muestra se calentó en un horno de convección a 373 K durante la noche. Los rendimientos sólidos de los productos resultantes se definieron como

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

5 Las muestras se trataron luego en un horno tubular en aire seco ( $1.67 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) a 773 K a  $0.03 \text{ K s}^{-1}$  y se mantuvieron a esta temperatura durante 3 h. Las muestras, después del tratamiento, se denotaron como MFI<sub>B</sub>-D, MFI<sub>B</sub>-T, MFI<sub>B</sub>-S, cuando se sintetizaron a partir de BEA, y MFI<sub>F</sub>-D, MFI<sub>F</sub>-T, MFI<sub>F</sub>-S, cuando se sintetizaron a partir de FAU, en directo (-D), transformaciones de interzeolita asistida por plantilla (-T) y asistida por semillas (-S), respectivamente.

10 Tabla 1 Composiciones molares de síntesis inicial, fase del producto, rendimiento y pH final de muestras para síntesis de MFI<sup>a</sup>.

Nombre de muestra	Zeolita original (Si/Al)	NaOH/SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	Tiempo (h)	Adicional (OSDA/Semilla) <sup>c</sup>	Producto <sup>d</sup> (Si/Al)	pH Final	Rendimiento (%)
MFI <sub>B</sub> -D1	BEA(12.5)	0.35	65	24	-	Am.	-	-
MFI <sub>B</sub> -D2	BEA(37.5)	0.35	65	24	-	MFI (22)	11.8	46
MFI <sub>B</sub> -T	BEA(37.5)	0.35	65	24	TPABr (0.05) <sup>f</sup>	MFI (35)	12.5	47
MFI <sub>B</sub> -S	BEA(37.5)	0.35	65	24	10% en peso de Semillas de MFI	MFI (23)	11.8	47
MFI <sub>F</sub> -D1	FAU(6)	0.50	95	40	-	Am.	-	-
MFI <sub>F</sub> -D2	FAU(40)	0.50	95	40	-	Am.	-	-
MFI <sub>F</sub> -T	FAU(40)	0.50	95	40	TPABr (0.05) <sup>f</sup>	MFI (33)	12.5	58
MFI <sub>F</sub> -S1	FAU(40)	0.50	95	40	10% en peso de Semillas de MFI	MFI (22)	11.8	47
MFI <sub>F</sub> -S2	FAU(40)	0.23	95	40	10% en peso de Semillas de MFI	MFI (42)	11.7	76
MFI <sub>F</sub> -S3	FAU(40)	0.85	95	40	10% en peso de Semillas de MFI	MFI (11)	12.0	18

<sup>a</sup> T = 423 K para todas las síntesis.

<sup>b</sup> Los valores informados excluyen la cantidad de SiO<sub>2</sub> presente en los materiales de semilla.

$$\text{Semilla (\% en peso)} = \frac{\text{Material de semilla (g)}}{\text{Zeolita original (g)}} \times 100$$

<sup>d</sup> Am. = Amorfo

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

<sup>f</sup> Los valores entre paréntesis muestran la composición molar de TPABr en relación con la cantidad de SiO<sub>2</sub> de zeolita original.

## Ejemplo 2

15 La síntesis de zeolitas CHA, STF y MTW se logró mediante transformaciones interzeolíticas de FAU como zeolita original. Se agregó FAU (0.5-1.0 g) a una solución acuosa de NaOH para lograr composiciones molares de x NaOH: 1.0 SiO<sub>2</sub>: 0.0125 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 95 H<sub>2</sub>O (x = 0.50, 0.68, 0.85), en las que al 10% en peso (% en peso basado en la FAU original) se agregaron cristales de semillas (CHA, STF o MTW) para preparar mezclas finales con las composiciones

5 molares enumeradas en la Tabla 2. Estas mezclas se colocaron en recipientes de polipropileno sellados (Nalgene, 125 cm<sup>3</sup>) y se homogeneizaron mediante agitación magnética vigorosa (400 rpm; IKA RCT Basic) durante 1 hora a temperatura ambiente. Estas mezclas se transfirieron luego a una autoclave de acero inoxidable con revestimiento de teflón y se mantuvieron a la temperatura de cristalización deseada (423, 428 o 433 K) durante 40 h bajo condiciones estáticas. Los sólidos resultantes se recogieron por filtración a través de un embudo de filtro Buchner de disco sinterizado (Chemglass, 150 ml, F) y se lavaron con agua desionizada (resistividad de 17.9 MΩ.cm) hasta que los líquidos de enjuague alcanzaron un pH de 7-8. Las muestras se calentaron en un horno de convección a 373 K durante la noche. Las muestras se trataron luego en un horno tubular en aire seco (1.67 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) a 873 K a 0.03 K s<sup>-1</sup> y se mantuvieron a esta temperatura durante 3 h. Las muestras resultantes después del tratamiento se denominaron CHA<sub>F</sub>-S, STF<sub>F</sub>-S, MTW<sub>F</sub>-S, sintetizadas a través de transformaciones interzeolíticas de FAU utilizando semillas de CHA, STF y MTW, respectivamente.

10 Para la síntesis de la forma H de estas zeolitas, las zeolitas de Na tratadas se agregaron a una solución acuosa de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> con agitación a 353 K durante 4 h. El proceso se repitió dos veces más para recuperar las zeolitas de NH<sub>4</sub>, que se trataron en un horno tubular en aire seco (1.67 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) a 873 K a 0.03 K s<sup>-1</sup> durante 3 h para formar zeolita H.

15

Tabla 2 Composiciones molares de síntesis inicial, fase del producto, rendimiento y pH final de muestras para transformaciones de FAU utilizando semillas CHA, STF y MTW.<sup>a</sup>

Nombre de muestra	(Si/Al) original	NaOH/SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	Temp (K)	Semillas <sup>c</sup> (10% en peso)	Fase de Producto <sup>d</sup>	Producto (Si/Al)	pH Final	Rendimiento <sup>e</sup> (%)	Cristalinidad (%)
CHA-F-S1	FAU(40)	0.50	423	CHA	CHA+Am.	19	11.8	46	50
CHA-F-S2	FAU(40)	0.68	423	CHA	CHA+Am.	11	11.7	25	66
CHA-F-S3	FAU(40)	0.85	423	CHA	CHA+MOR		12.2	22	
CHA-F-S4	FAU(40)	0.50	428	CHA	CHA+Am.		11.9	49	
STF-F-S1	FAU(40)	0.50	423	STF	STF+Am.		11.8	47	
STF-F-S2	FAU(40)	0.50	428	STF	STF+Am.		11.8	48	
STF-F-S3	FAU(40)	0.50	433	STF	STF+MFI		12.0	52	
STF-F-S4	FAU(40)	0.68	423	STF	STF+AM	11	11.7	26	78
STF-F-S5	FAU(40)	0.85	423	STF	STF+MOR		12.0	33	
MTW-F-S1	FAU(40)	0.50	423	MTW	MTW+Am.		11.9	44	
MTW-F-S2	FAU(40)	0.50	428	MTW	MTW+Am.		11.8	48	
MTW-F-S3	FAU(40)	0.68	423	MTW	MTW+Am.	12	12.0	29	60

<sup>a</sup> H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 95 y tiempo de síntesis = 40 h para todas las síntesis.

<sup>b</sup> Los valores informados excluyen la cantidad de SiO<sub>2</sub> presente en los materiales de semilla.

$$\text{Semilla (\% en peso)} = \frac{\text{Material de semilla (g)}}{\text{Zeolita original (g)}} \times 100$$

<sup>c</sup> :  
<sup>d</sup> Am = Amorf.

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

<sup>e</sup>

**Ejemplo 3**

La identidad y la pureza de fase de las zeolitas del producto se demostraron mediante mediciones de XRD en polvo (radiación Cu K $\alpha$   $\lambda$  = 0.15418 nm, 40 kV, 40 mA, Bruker D8 Advance). Se recogieron difractogramas para valores de  $2\theta$  de 5-35° a intervalos de 0.02° con un tiempo de exploración de 2 s. El contenido de Si, Al y Na de las muestras se midió mediante ICP-AES (espectrómetro IRIS Intrepid; Galbraith Laboratories). Las imágenes TEM se tomaron en un microscopio Philips/FEI Tecnai 12 operado a 120 kV. Antes del análisis TEM, las muestras se suspendieron en etanol y se dispersaron en películas de carbono ultradelgado/carbono holey soportadas en rejillas de Cu de 400 mallas (Ted Pella Inc.). Las mediciones de adsorción-desorción de argón (Ar) de los productos de zeolita se realizaron sobre Quantachrome Autosorb-1 a 87 K. Antes de las mediciones, todas las muestras se desgasificaron a 623 K durante 4 h bajo vacío. Los valores finales de pH se midieron a temperatura ambiente utilizando un electrodo combinado Orion Ross (Orion 8103BNUMP) con un medidor Orion Star A215 (calibrado utilizando soluciones tampón de pH 7.00, 10.01 y 12.00).

**Ejemplo 4**

Las zeolitas BEA originales con bajo contenido de Si (Si/Al = 12.5) formaron solo sólidos amorfos en NaOH acuoso (NaOH/SiO<sub>2</sub> = 0.35, H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 65; Tabla 1) a 423 K bajo condiciones hidrotérmicas (difractograma de rayos X; Figura 1A (a), aparentemente porque los marcos de MFI se forman preferiblemente en geles con altos contenidos de Si/Al, porque abundantes anillos de cinco miembros en MFI se desfavorecen con altos contenidos de Al.

Sin embargo, los cristales de MFI se formaron fácilmente a partir de zeolitas BEA originales con contenidos de Al más bajos (Si/Al = 37.5; (difractograma de rayos X; Figura 1A (b), 46% de rendimiento (Ec. 1); Tabla 1), en solución acuosa de NaOH (NaOH/SiO<sub>2</sub> = 0.35, H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 65; Tabla 1) bajo presiones autógenas a 423 K. Curiosamente, esta transformación ocurrió espontáneamente, sin requerir la presencia de semillas u OSDA. La relación Si/Al en el producto MFI (Si/Al = 22; Tabla 1) fue mucho más bajo que en el BEA original (Si/Al = 37.5) y el rendimiento de sólidos fue del 46% (Tabla 1) lo que sugiere que casi todo el Al en el BEA original se incorporó al producto MFI, mientras que algo de SiO<sub>2</sub> permaneció disuelto en solución. Se obtuvo MFI cristalino (difractogramas de rayos X; Figura 1A (c) y Figura 1A (d), 47% de rendimiento (Ec. 1) para ambos, también, a partir de transformaciones asistidas por plantilla (con TPABr) y asistidas por semillas (con 10% en peso de semillas MFI) de BEA original (Si/Al = 37.5). Por lo tanto, se puede concluir que BEA original con alto contenido de Si (Si/Al = 37.5) se transformó espontáneamente a IMF y en presencia individual de semillas de IMF u OSDA a relaciones Si/Al en BEA original que favorecen los marcos de las IMF.

Se observa que las estructuras marco y las unidades de construcción compuestas (CBU) de BEA principal y MFI del producto incluyen un motivo estructural mor común. Parece plausible, por lo tanto, que una CBU, presente en BEA y requerida para formar MFI, permanezca esencialmente intacta dentro de los intermedios derivados de BEA durante la conversión de BEA a MFI. Esta CBU puede ayudar a la nucleación local de MFI y, al hacerlo, minimizar los obstáculos cinéticos inherentes y permitir que ocurran transformaciones de BEA a MFI sin semillas u OSDA. Esta CBU común sirve como mediador cinético para nuclear la estructura derivada, lo que sugiere que las zeolitas que contienen CBU común pueden superar las barreras cinéticas que obstruyen sus interconversiones en la dirección dictada por la tendencia termodinámica de las zeolitas a formar estructuras con mayores densidades estructurales. Las zeolitas MFI se obtuvieron después de 24 h de las zeolitas BEA originales (Figura 1A), mientras que las síntesis hidrotérmicas de MFI a partir de geles de aluminosilicato amorfo, con o sin OSDA, generalmente requieren de 2 a 15 días. Por lo tanto, la presencia de la estructura BEA, plausiblemente debido a su CBU común con MFI, acorta los tiempos de síntesis debido a una nucleación más rápida.

**Ejemplo 5**

Las zeolitas FAU originales con relaciones Si/Al de 6 y 40 dieron solo sólidos amorfos en entornos de NaOH acuoso hidrotérmico (NaOH/SiO<sub>2</sub> = 0.5, H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 95; Tabla 1) a 423 K (difractogramas de rayos X; Figura. 1B (a) y Figura 1B (b), consistentes con obstáculos cinéticos que no pueden superarse a pesar de la termodinámica favorable (FAU, FD 13.3; MFI, FD 18.4), posiblemente debido a la falta de CBU común. Sin embargo, se formó MFI, cuando se trató FAU (Si/Al = 40) en entornos hidrotérmicos similares, pero con semillas de MFI en la mezcla de síntesis (difractogramas de rayos X; Figura 1B (c) y Figura 1B (d), 58 y 47% de rendimiento (Ec. 1), respectivamente; Tabla 1). Estos resultados contrastan la capacidad de los precursores de BEA para formar MFI incluso en ausencia de dicha mediación cinética. Se requieren semillas en el caso de las zeolitas FAU originales para ayudar a la nucleación de estructuras de MFI favorecidas.

Las Figuras 2A, 2B, 2C y 2D muestran imágenes TEM de dos semillas MFI de diferentes tamaños de cristal (6  $\mu$ m; semilla S<sub>1</sub>; Figura 2A y 0.2  $\mu$ m; semilla S<sub>2</sub>; Figura 2B) y de los productos MFI formados a partir de Las zeolitas originales FAU que utilizan cada una de estas semillas (Figuras 2C y 2D, respectivamente). El hábito cristalino y el tamaño de los productos MFI que utilizan semillas S<sub>1</sub> (TEM, Figura 2C) y S<sub>2</sub> (TEM, Figura 2D) son similares (~0.7  $\mu$ m de diámetro) y difieren notablemente de los de las semillas MFI utilizadas (TEM, Figuras 2A y 2B), que no permanecen intactas ya que median la nucleación de MFI a partir de cristales de FAU originales. Estas semillas no sirven como sitios de nucleación intactos, sino que proporcionan CBU o arrojan pequeños fragmentos, como en el caso de la nucleación homogénea y el crecimiento durante la síntesis hidrotérmica asistida por semillas a partir de

geles de aluminosilicato amorfo. De hecho, los cristales de los productos son más pequeños ( $\sim 0.7 \mu\text{m}$  de cristales, Figura 2C) que los cristales de semillas  $S_1$  ( $\sim 6 \mu\text{m}$  de cristales, Figura 2A), lo que hace que el crecimiento epitaxial de los cristales de MFI sobre las semillas sea inverosímil.

5 Las líneas de difracción de FAU desaparecieron después de tiempos de síntesis de 4 h, mientras que las líneas de MFI fueron detectables en todo momento (4-40 h; Figuras 3B-3F). El fondo amorfo en los difractogramas (Figuras 3A-3F;  $2\theta = 20-30^\circ$ ) desapareció y las líneas de difracción MFI fueron las únicas características discernibles después de 24 h. Estos datos indican que los cristales de FAU pierden su orden de largo alcance en los medios de NaOH en una escala de tiempo que aún conserva la identidad de las semillas de MFI, que proporcionan componentes esenciales para la recristalización final de las estructuras originales de FAU en MFI. El tamaño y la forma de los  
10 cristales de MFI, formados a partir de la conversión de FAU asistida por semillas a MFI, no cambiaron significativamente durante la síntesis (4-40 h; TEM; Figuras 4B-4F) y se parecen a aquellos de la zeolita FAU original (TEM; Figura. 4A). Los tamaños de cristal medios de MFI son solo ligeramente más grandes que en las zeolitas originales FAU (histogramas de tamaño de cristal; Figura 5). Esto es consistente con un crecimiento asistido por semillas en el que la estructura de FAU se hincha para formar estructuras sin orden local y los fragmentos de MFI  
15 desprendidos de las semillas de MFI inducen la nucleación de los marcos de MFI en sus superficies externas, fijando así una corteza externa que preserva el hábito y el tamaño de los cristales originales (ver Figura 13).

Dichas transformaciones conservadoras de volumen (pseudomórficas) reflejan el contacto exclusivo de fragmentos de semillas con la superficie externa de dominios FAU localmente interrumpidos, pero intactos, que nuclean MFI desde las regiones externas a las internas de estos dominios FAU. La naturaleza pseudomórfica de estos procesos requiere la nucleación de huecos para dar cuenta del aumento en la densidad estructural inherente en las transformaciones de FAU a MFI. La hipótesis mecanicista representada en la Figura 13 sugiere que las transformaciones exitosas requerirían la sincronización de la disrupción local de la estructura de FAU y el desprendimiento de fragmentos de nucleación de semillas de MFI. El requisito de que las zeolitas originales de FAU con alto contenido de sílice formen productos MFI con alto contenido de sílice implica dicha sincronización.

25 Las mediciones de adsorción y desorción de Ar (Figura 6) del producto (después de 40 h), sintetizadas a partir de transformaciones de FAU utilizando semillas MFI, muestran una histéresis después del valor P/P<sub>0</sub> de 0.4, lo que es indicativo de la presencia de mesoporos en la muestra. No se observó histéresis en las curvas de adsorción-desorción de Ar del producto si se cultiva MFI a partir de una reacción con componentes de hidrogel en las condiciones típicas de síntesis de zeolita. Estas mediciones de adsorción-desorción de Ar, por lo tanto, confirman la presencia de mesoporos en el producto MFI, lo cual es interesante y único porque los mesoporos están formados por síntesis en solo tubo y no requieren ningún tratamiento posterior a la síntesis, como desilicación o desaluminación, que generalmente se utilizan para crear mesoporos. Dichos mesoporos son útiles en la práctica porque disminuyen las distancias de difusión prevalentes para cristales intactos.

30 Las especies derivadas de FAU conservan su integridad física, y la nucleación incipiente de las estructuras del producto objetivo ocurre en las regiones externas de los cristales originales por subunidades desprendidas o especies de CBU derivadas de semillas de MFI, que retienen la estructura local de MFI requerida para ayudar a transformación de dominios derivados de FAU en cristales MFI. La naturaleza conservadora del espacio de la transformación requiere, a su vez, la nucleación de huecos mesoscópicos dentro de los cristales MFI formados porque su densidad estructural es mayor que la de la FAU original.

#### 40 **Ejemplo 6**

Las transformaciones de BEA a MFI ocurren espontáneamente, sin ningún obstáculo cinético significativo, e incluso en ausencia de semillas de MFI. En contraste, las semillas de MFI son útiles para convertir FAU a MFI para proporcionar la mediación cinética requerida en ausencia de cualquier CBU común. Por lo tanto, es plausible que las mezclas de BEA y FAU, sin semillas, puedan transformarse en MFI mediante la generación in situ de semillas de MFI o mediante la asistencia a través de unidades estructurales mor de BEA (comunes a MFI).

Se obtuvieron productos de MFI en las transformaciones de 50-50% en peso. Mezcla FAU-BEA con 10% en peso. Semillas de MFI (difractograma de rayos X; Figura 7 (a)), como se esperaba, y también en las transformaciones directas (difractograma de rayos X; Figura (b)), en ausencia de semillas de MFI. Los productos de MFI se obtuvieron, además, de transformaciones de 90-10 y 95-5% en peso. Mezclas FAU-BEA sin semillas (difractogramas de rayos X; Figura 7 (c), (d)), con rendimientos similares (46-48%) como aquellos observados en las transformaciones de BEA o FAU solo (46-47%, Tabla 1)

Estos datos sugieren que BEA puede ayudar en la nucleación de MFI a partir de FAU, ya sea proporcionando la unidad estructural mor (común a MFI) o mediante la generación in situ de semillas de MFI a partir de transformaciones directas de BEA.

55 Estos resultados indican aplicaciones prácticas de protocolos de transformación de interzeolita, ya que esto sugiere que no se requieren materiales de semillas caros u OSDA siempre que haya una fuente presente que pueda generar las semillas deseadas, in situ, durante la síntesis. Además, estos resultados son consistentes con las directrices de síntesis propuestas, que sugieren que la presencia de CBU común con el producto o las semillas del producto, en la

síntesis, ayuda a superar las barreras cinéticas para la síntesis de zeolitas favorecidas termodinámicamente, más densas que las estructuras originales.

### Ejemplo 7

5 La FAU (Si/Al = 40) se convirtió en sólidos amorfos en ausencia de semillas (0.5NaOH: 1.0SiO<sub>2</sub>: 0.0125Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 95H<sub>2</sub>O; Tabla 1), como se describió previamente en el Ejemplo 5 (difractogramas de rayos X; Figuras 1A y 1B), que indica que las condiciones de síntesis deben optimizarse para poder obtener los productos cristalinos deseados. En ausencia de dicha optimización, el uso de semillas de CHA en la síntesis debería, sin embargo, formar productos de CHA. La zeolita CHA (Si/Al = 19) se formó, de hecho, por transformaciones de la FAU original utilizando 10% en peso de semillas de CHA a 423 K (0.5NaOH: 1.0SiO<sub>2</sub>: 0.0125Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 95H<sub>2</sub>O; Tabla 2) durante 40 h de síntesis (difractograma de rayos X; Figura 8). Las condiciones de síntesis (con semillas de CHA) son las mismas que aquellas utilizadas para las transformaciones de BEA o FAU a MFI. El rendimiento sólido del producto resultante fue del 46% (Tabla 2), que es casi el mismo que el del MFI sintetizado mediante transformaciones asistidas por semillas de FAU o BEA (46-47%; Tabla 1). Sin embargo, los productos resultantes parecen contener algunos sólidos amorfos indicados por la señal de fondo amplia en un rango de 20-30 grados 2θ (Figura 8), lo que sugiere la sincronización inadecuada de la descomposición de las semillas de CHA y la FAU original, aparentemente debido al menor contenido de Si en las semillas de CHA (Si/Al = 15) que las semillas de MFI (Si/Al ~300), lo que hace que el CHA sea más difícil de descomponer en las condiciones de síntesis (Tabla 2).

Se formaron productos de CHA, también, para una relación NaOH/SiO<sub>2</sub> de 0.68 (figura 8). La cristalinidad de estos productos (66%; Tabla 2) fue mayor que la de aquellos sintetizados con una relación NaOH/SiO<sub>2</sub> de 0.50 (50%; Tabla 2) posiblemente debido a la mejor sincronización de la descomposición de CHA y la reestructuración de FAU debido a una mayor relación NaOH/SiO<sub>2</sub> del gel de síntesis y, a su vez, pH de la solución alto, lo que aumenta la solubilidad de los materiales semilla de FAU y CHA originales. Los rendimientos sólidos (Tabla 2), a su vez, disminuyeron del 46% al 25% y, por lo tanto, la relación Si/Al del producto de 19 a 11 también debido al alto pH de síntesis, en el que las especies de Si prefieren estar en solución debido a Alta solubilidad. El aumento en la relación NaOH/SiO<sub>2</sub>, además, a 0.85, conduce a la formación de la fase MOR, como subproducto, junto con CHA (Figura 8), lo que indica que la concentración muy alta de NaOH del gel de síntesis provoca la nucleación rápida de múltiples fases en la solución debido a la rápida disolución del material original o de semilla, seguido de su rápido crecimiento de cristales; así, las relaciones muy altas de NaOH/SiO<sub>2</sub> son indeseables para la formación de fases de zeolita pura a través de estos métodos. Por lo tanto, la síntesis de CHA con alto contenido de sílice (Si/Al = 11) se logró a partir de transformaciones de FAU con semillas de CHA, utilizando las directrices de síntesis desarrolladas; Sin embargo, existe un margen adicional para optimizar los parámetros de síntesis para obtener CHA altamente cristalino. Los geles de aluminosilicato amorfo en condiciones de síntesis similares (0.68 NaOH: 1.0 SiO<sub>2</sub>: 0.0125 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 95 H<sub>2</sub>O) con semillas de CHA al 10% en peso condujeron a una mezcla de zeolitas CHA y MOR como productos con solo 6% de rendimiento (Figura S1), confirmando que Las zeolitas FAU originales en estas transformaciones no se disuelven por completo y forman especies de aluminosilicato amorfo. Los resultados se muestran en la Figura 12.

### Ejemplo 8

40 Se formaron zeolitas STF y MTW (difractogramas de rayos X; Figura 9) en NaOH acuoso a partir de transformaciones de FAU original utilizando semillas STF y MTW, respectivamente, a 423 K durante 40 h de síntesis (0.5NaOH: 1.0SiO<sub>2</sub>: 0.0125Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 95H<sub>2</sub>O; Tabla 2), condiciones de síntesis iguales a aquellas utilizadas para las transformaciones de FAU a MFI. Sin embargo, los productos resultantes tenían una baja cristalinidad, indicada por un amplio trasfondo para sólidos amorfos en los difractogramas (Figuras 9A y 9B). La relación NaOH/SiO<sub>2</sub> del gel de síntesis varió, por lo tanto, de 0.50-0.85. Se alcanzaron resultados similares a CHA para las zeolitas STF y MTW, donde la relación NaOH/SiO<sub>2</sub> de 0.68 dio como resultado la mayor cristalinidad de las fases de zeolita puras deseadas (difractogramas de rayos X; Figuras 9A y 9B). Productos con alto contenido de sílice STF (Si/Al = 20) y MTW (Si/Al = 30) formados a partir de transformaciones de FAU (0.68NaOH: 1.0SiO<sub>2</sub>: 0.0125Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 95H<sub>2</sub>O; Tabla 2) con rendimientos sólidos de 26% y 29%, respectivamente (Tabla 2), que son similares a las del CHA formado a partir de FAU en las mismas condiciones de síntesis (Si/Al = 11, 25% de rendimiento, Tabla 2). La cristalinidad de las muestras STF y MTW fue 78 y 60% (Tabla 2), respectivamente.

50 El aumento en la temperatura de síntesis de 423 K a 428 K, en las transformaciones de FAU utilizando semillas STF, no tuvo un efecto significativo sobre la cristalinidad del producto (difractograma de rayos X, Figura 10), indicado por ningún cambio detectable en la difracción Intensidades de línea, rendimientos y relación Si/Al de los productos resultantes (Tabla 2) formados después del mismo tiempo de síntesis (40 h). Sin embargo, un aumento adicional de la temperatura de síntesis de 428 K a 433 K condujo las transformaciones a una estructura de zeolita más densa, MFI (difractograma de rayos X, Figura 10); sugiriendo que los productos de estas transformaciones están atrapados cinéticamente. La hipótesis de la captura cinética de productos también se verificó al aumentar el tiempo de síntesis, lo que también debería impulsar las transformaciones a estructuras más densas. Los productos de las transformaciones de FAU utilizando semillas MFI, CHA, STF o MTW se convirtieron en estructuras más densas a medida que transcurrió el tiempo y condujeron a mezclas de fases de zeolita densa después de 10 días de síntesis (patrones de difracción de rayos X; Figura 11). Estos datos confirman que los productos de las transformaciones de interzeolita son estructuras atrapadas cinéticamente para un cierto conjunto de condiciones de síntesis y que estas estructuras, con el tiempo o la temperatura, se convertirán en estructuras termodinámicamente más estables (fases

más densas). Estas transformaciones, tomadas en conjunto, proporcionan evidencia del papel clave de la relación Si/Al de la zeolita original para determinar su capacidad de reestructurar y formar zeolitas con alto contenido de sílice, de las relaciones de NaOH a SiO<sub>2</sub> del gel de síntesis para garantizar la descomposición sincronizada de la matriz y semillas y de temperatura y tiempo para atrapar cinéticamente las estructuras deseadas. La síntesis de zeolitas CHA, STF y MTW con alto contenido de sílice respalda la validez de las directrices de síntesis; sin embargo, se requieren optimizaciones adicionales de las composiciones y condiciones de síntesis para formar productos altamente cristalinos. Esperamos que los protocolos de transformación de interzeolita desarrollados para la síntesis de zeolitas con alto contenido de sílice se puedan extender aún más a las zeolitas de diferentes marcos, entornos vacíos y composiciones de marco, en función de su densidad estructural y componentes de CBU. Este método no solo sintetiza zeolitas sin OSDA, sino que también forma cristales mesoporosos, que se sabe que mejoran la accesibilidad de los reactivos a los microporos de zeolita y, por lo tanto, tienen el potencial de mejorar la velocidad de rotación de las reacciones y ajustar la selectividad de la reacción.

En resumen, se ha proporcionado un método para la síntesis de zeolitas de alto contenido de sílice útiles tales como MFI, CHA, STF y MTW a través de la transformación de interzeolita libre de OSDA. Las zeolitas originales de bajas densidades estructurales, por ejemplo, FAU o BEA, pueden transformarse en zeolitas derivadas de densidades estructurales más altas, por ejemplo, MFI, CHA, STF y MTW mediante recristalización en NaOH acuoso en condiciones hidrotérmicas. Las transformaciones exitosas requieren que se superen los obstáculos cinéticos mientras se explota la tendencia termodinámica de los sólidos microporosos a aumentar su densidad estructural. La transformación de BEA a MFI puede ocurrir espontáneamente sin ningún obstáculo cinético y termodinámico significativo, mientras que la conversión de FAU a MFI, CHA, STF y MTW requiere semillas del producto, lo que sugiere la ausencia de suficientes fuerzas motrices cinéticas en estos casos. Se propuso que las transformaciones de interzeolita asistidas por semillas fueran de naturaleza pseudomórfica. Dichas conversiones conservan el volumen ocupado por los cristales originales y conducen a tamaños y formas de cristales similares en las zeolitas del producto. La nucleación incipiente de las nuevas estructuras se produce en las regiones externas de los cristales principales inflamados y conduce a la nucleación de la mesoporosidad durante las transformaciones debido a la naturaleza conservadora del espacio de las transformaciones pseudomórficas y de la mayores densidades estructurales derivados. Las transformaciones exitosas también parecían requerir la sincronización del aflojamiento del material original y el desprendimiento de las semillas, cuya ausencia conduce a sólidos amorfos. El mecanismo de síntesis y las pautas desarrolladas le permiten a uno diseñar las condiciones de síntesis de las zeolitas deseadas y ampliaría la diversidad de tipos de marco de zeolitas que se pueden sintetizar mediante estos métodos.

En particular, el presente método permite hacer una zeolita estable libre de OSDA que tiene una relación Si/Al de al menos 10. Mientras que la técnica anterior ejemplifica la fabricación de materiales con un Si/Al de 6 o menos sin un SDA en la síntesis, los productos con mayor Si/Al no son estables sin un SDA que llene los espacios vacíos en el producto de zeolita, ya que hay menos cationes hidratados para hacerlo, ya que el contenido general de aluminio está cayendo. Los productos de Si/Al más altos también suelen tener más 5 anillos en la estructura, que no les gusta el aluminio. Por el contrario, la presente síntesis permite hacer una zeolita estable que tiene un Si/Al mayor que 10 sin el uso de SDA soluble en la síntesis. Por ejemplo, SSZ-35 se puede hacer sin SDA. Dicho SSZ-35 está cargado con 5 anillos y tiene un Si/Al cercano a 25. La presente síntesis, por lo tanto, proporciona uno con un método más fácil y rentable para sintetizar zeolitas con alto contenido de sílice.

La especificación, ejemplos y datos anteriores proporcionan una descripción completa del método de la presente invención. Dado que pueden realizarse muchas realizaciones adicionales de la invención sin apartarse del alcance de la invención, la invención reside en las reivindicaciones proporcionadas a la presente.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para preparar una zeolita que tiene una relación Si/Al de al menos 10, que comprende:
  - a. proporcionar una primera zeolita que comprende BEA o FAU, y
  - b. convertir la primera zeolita a una segunda zeolita que tiene una mayor densidad estructural que la primera zeolita y con la segunda zeolita que tiene una relación Si/Al de al menos 10, y la segunda zeolita que comprende una zeolita MFI, CHA, STF o MTW, con la conversión realizada en la ausencia de un agente de dirección de estructura orgánica (OSDA), con el tiempo para la conversión que varía desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 80 horas, y la conversión realizada en una solución que tiene una relación H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> mayor de 50 y una relación NaOH/SiO<sub>2</sub> que varía desde 0.25 - 1.00.
- 5 2. El método de la reivindicación 1, en el que los cristales de semillas de la segunda zeolita se agregan a la primera zeolita antes de o durante la conversión.
- 10 3. El método de la reivindicación 1, en el que la conversión se logra mediante síntesis hidrotérmica, opcionalmente en el que la temperatura de la conversión está por encima de la temperatura de cristalización de la primera zeolita.
- 15 4. El método de la reivindicación 1, en el que la conversión se alcanza en una solución básica, opcionalmente en el que el pH de la solución básica está en el rango de mayor de 7 hasta 13, o está en el rango de mayor de 7 hasta 11.
5. El método de la reivindicación 1, en el que la temperatura de la conversión está en el rango de aproximadamente 130 hasta aproximadamente 160°C.
6. El método de la reivindicación 1, en el que la relación de Si/Al de la segunda zeolita está en el rango de desde 11 hasta 25.
- 20 7. El método de la reivindicación 1, en el que la relación de Si/Al de la segunda zeolita es al menos 40.
8. El método de la reivindicación 1, en el que la segunda zeolita comprende ZSM-5, SSZ-35, ZSM-12 o chabacita.
9. El método de la reivindicación 1, en el que la primera zeolita comprende FAU que tiene una relación Si/Al de al menos 10.

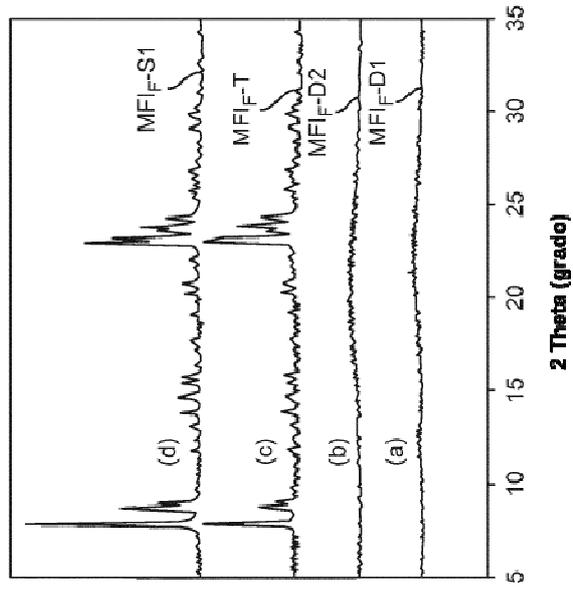


FIG. 1B

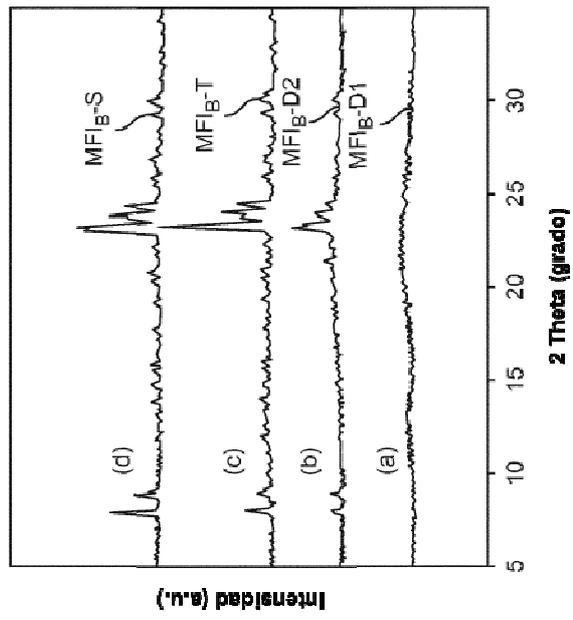


FIG. 1A

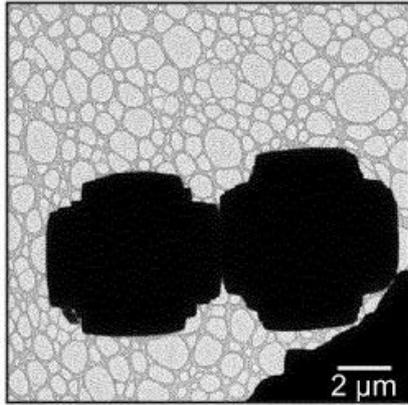


FIG. 2A

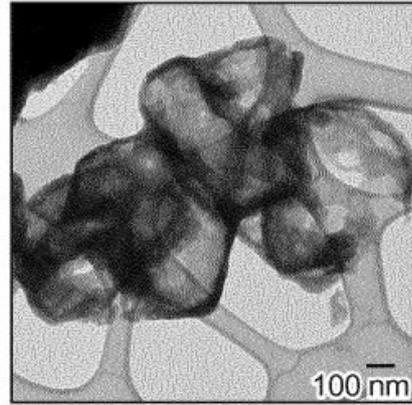


FIG. 2C

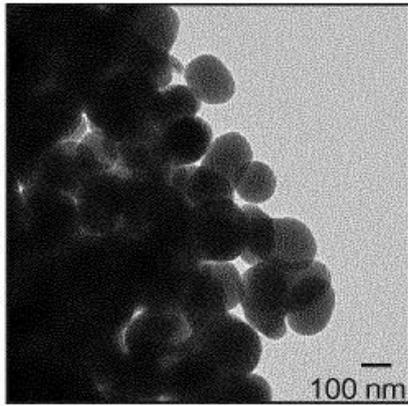


FIG. 2B

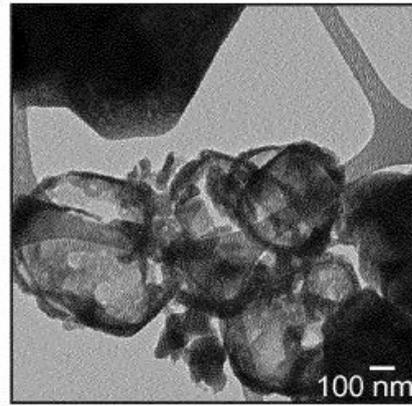


FIG. 2D

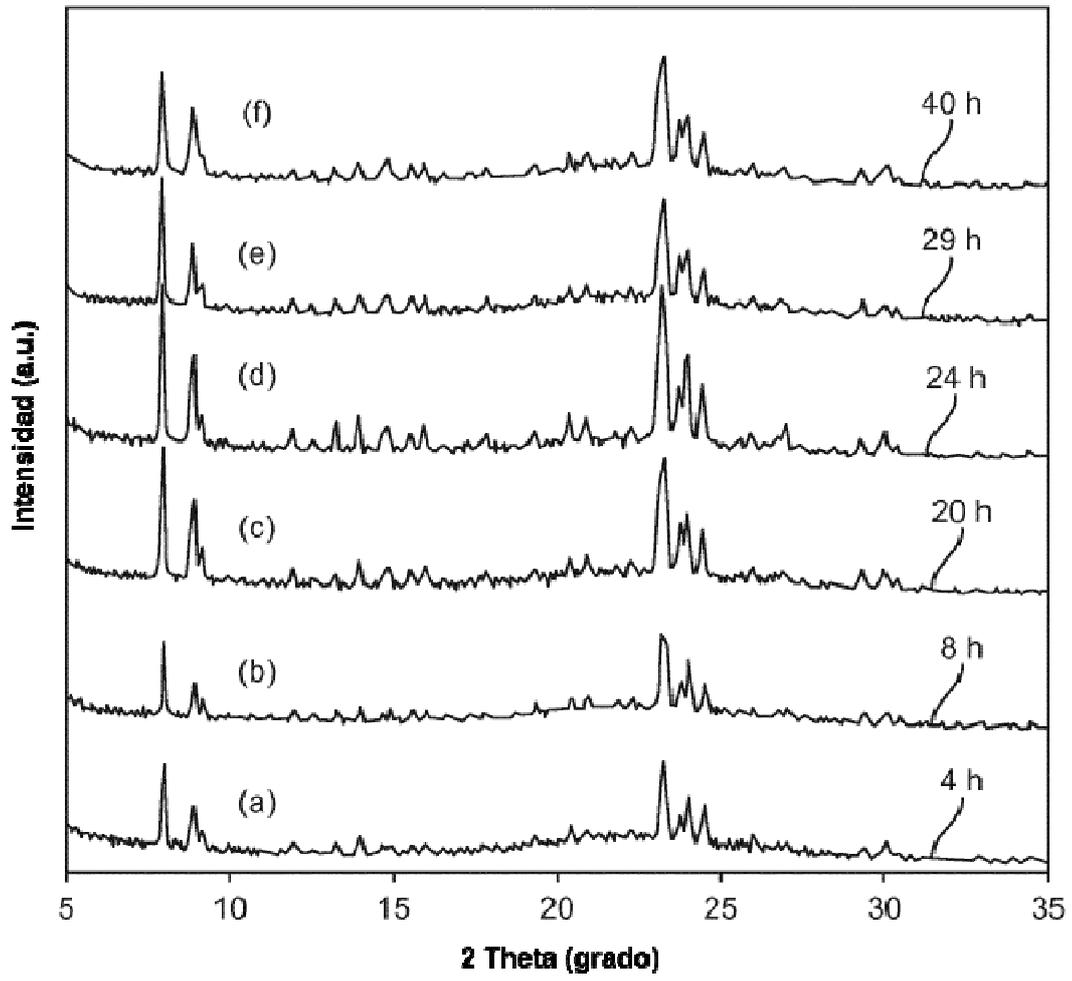


FIG. 3

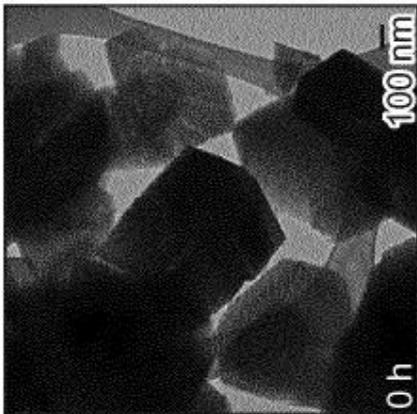


FIG. 4A

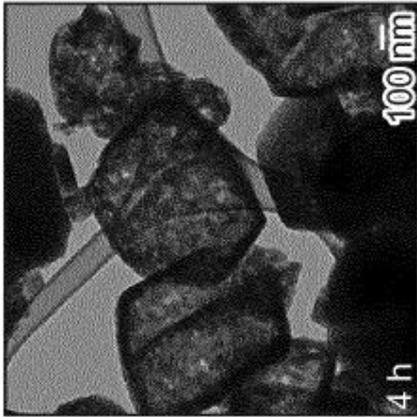


FIG. 4B

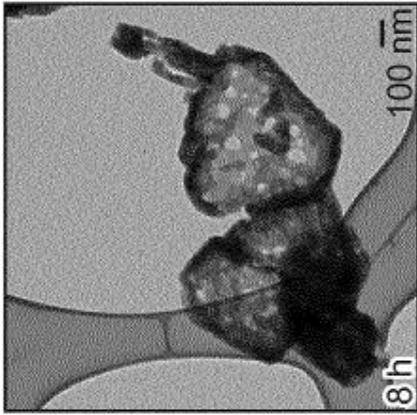


FIG. 4C

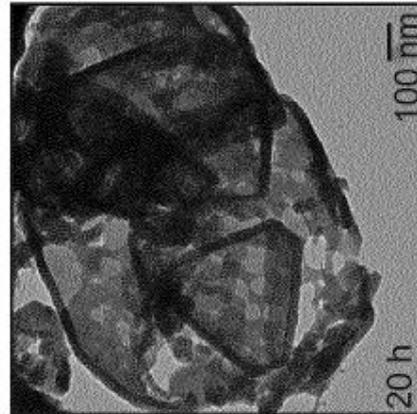


FIG. 4D

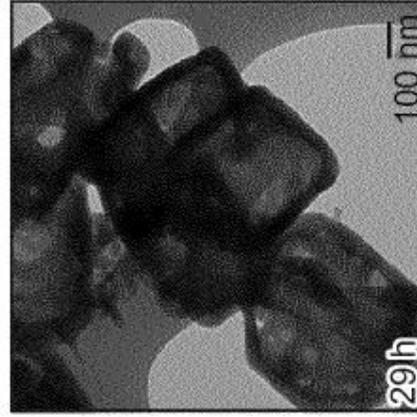


FIG. 4E

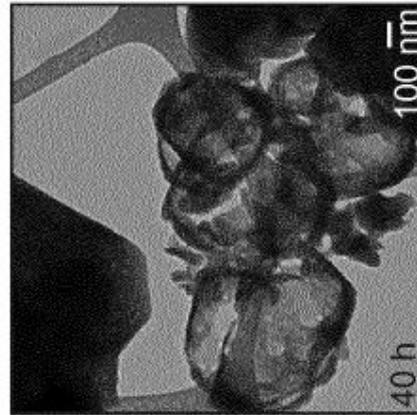


FIG. 4F

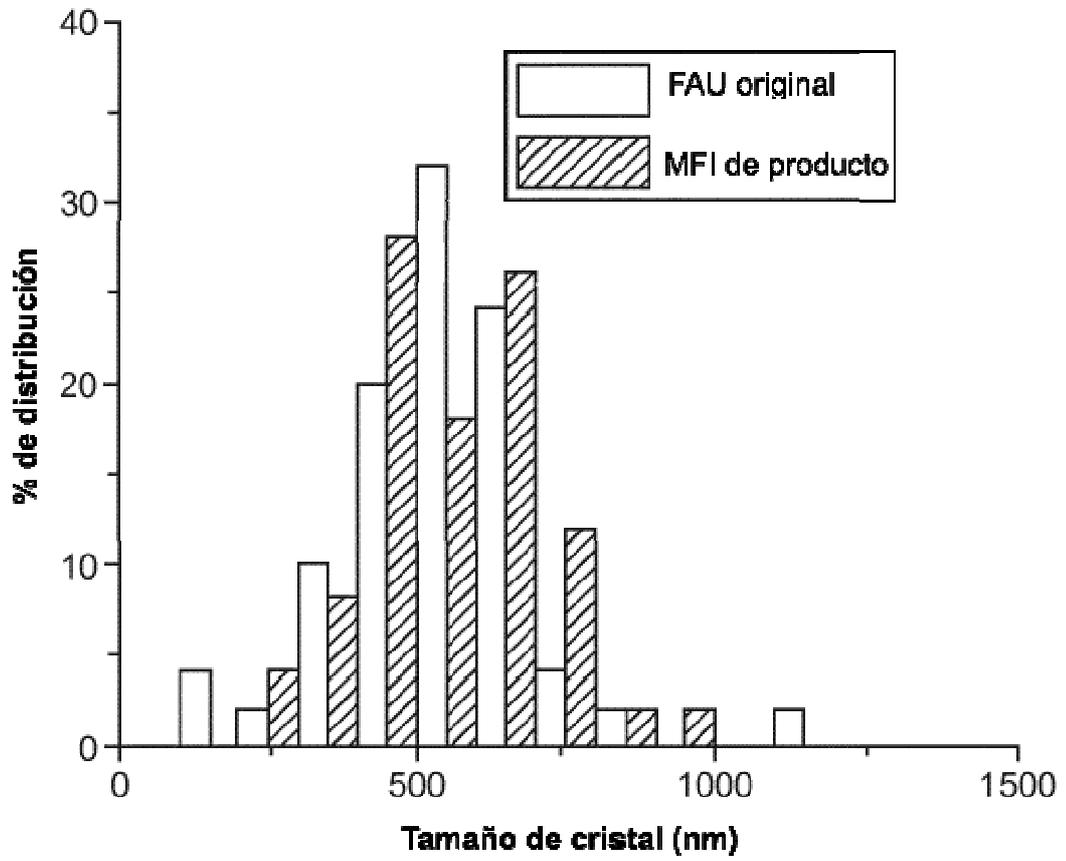


FIG. 5

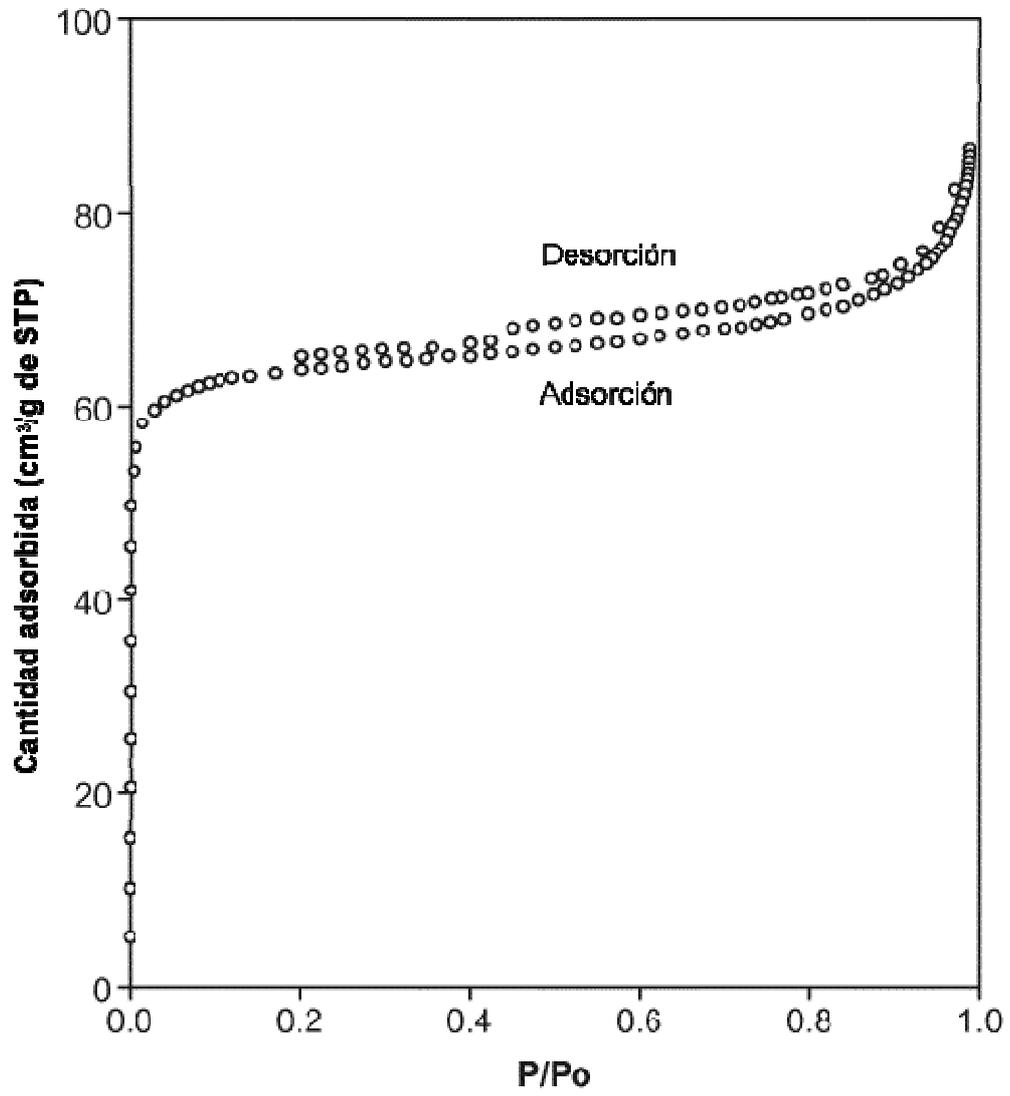


FIG. 6

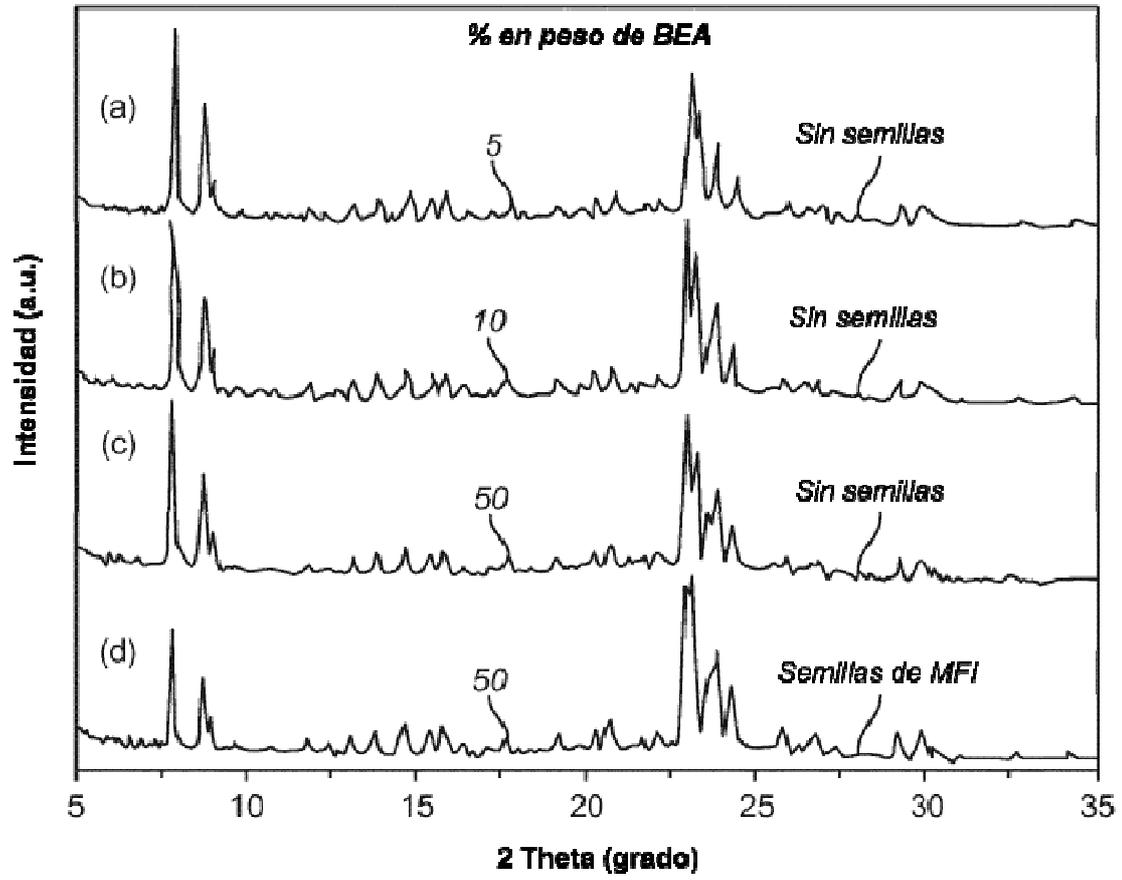


FIG. 7

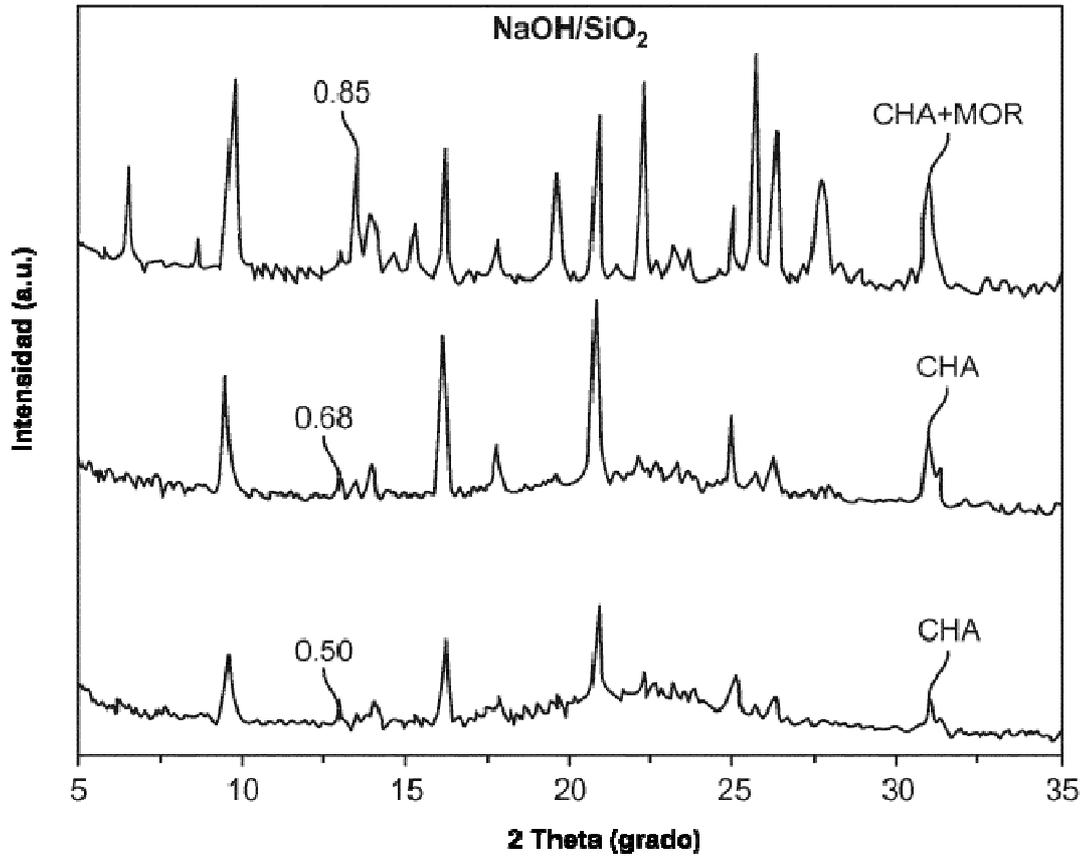


FIG. 8

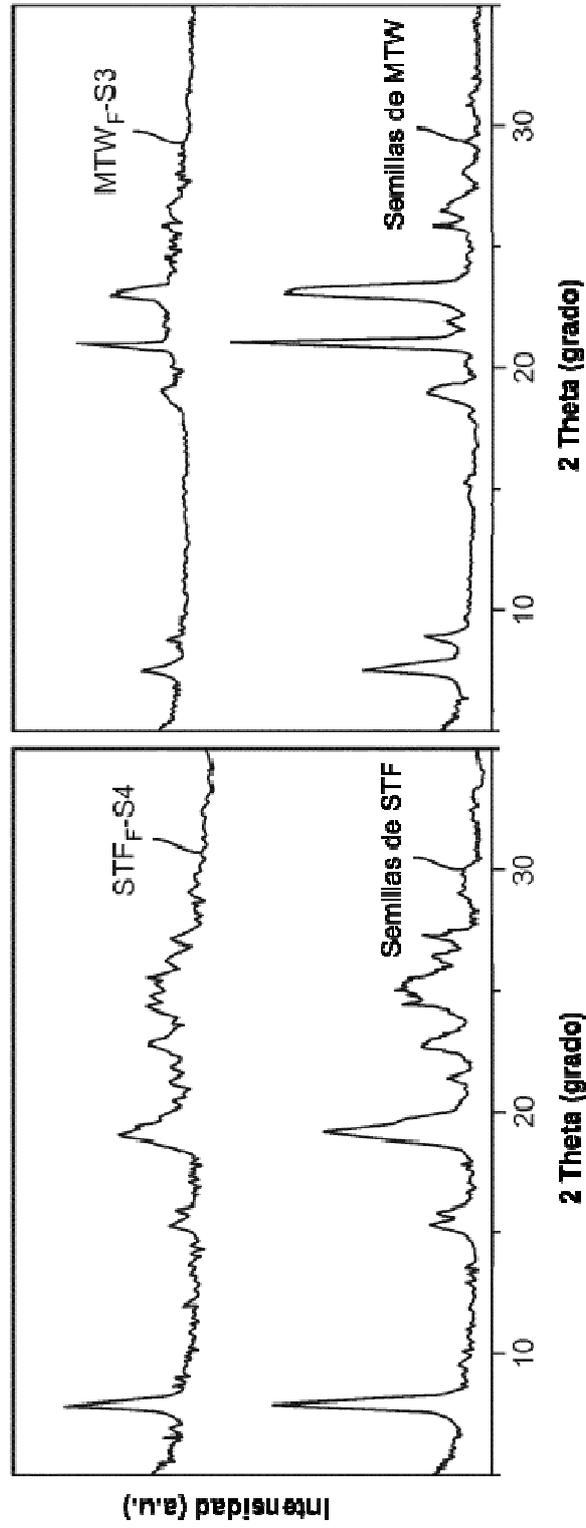


FIG. 9B

FIG. 9A

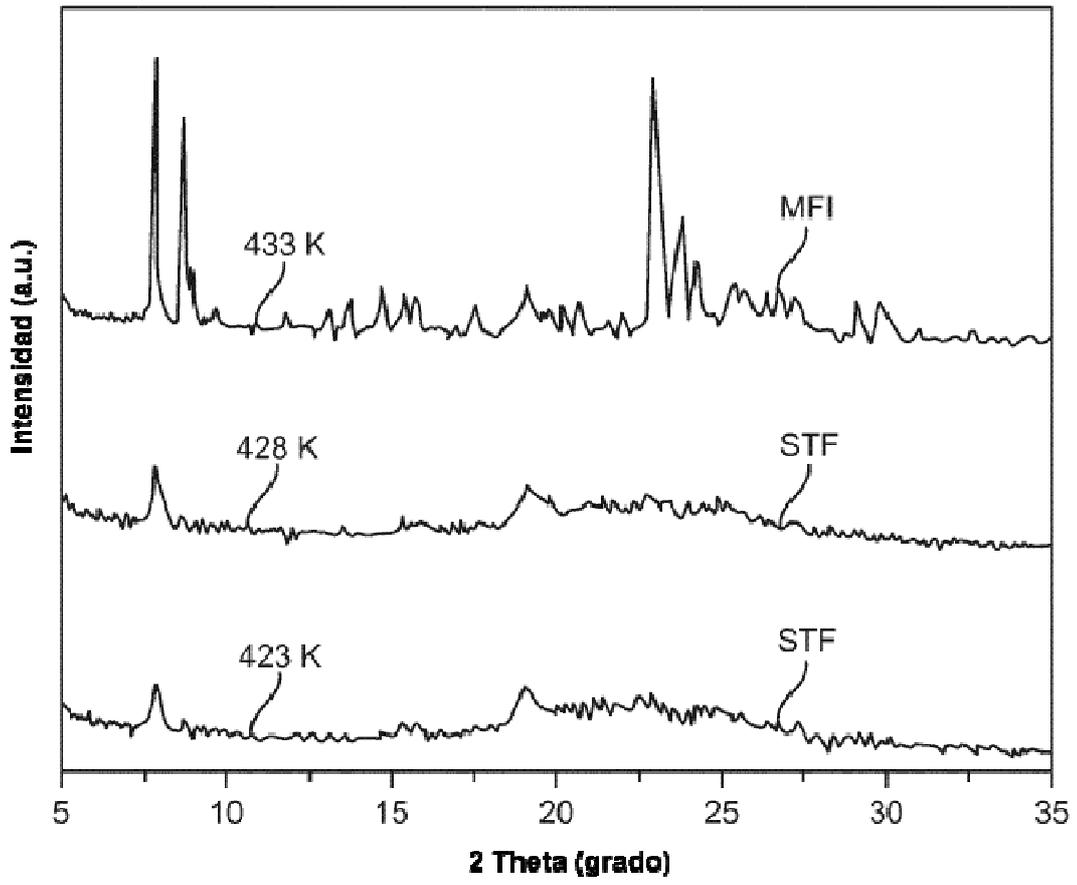


FIG. 10

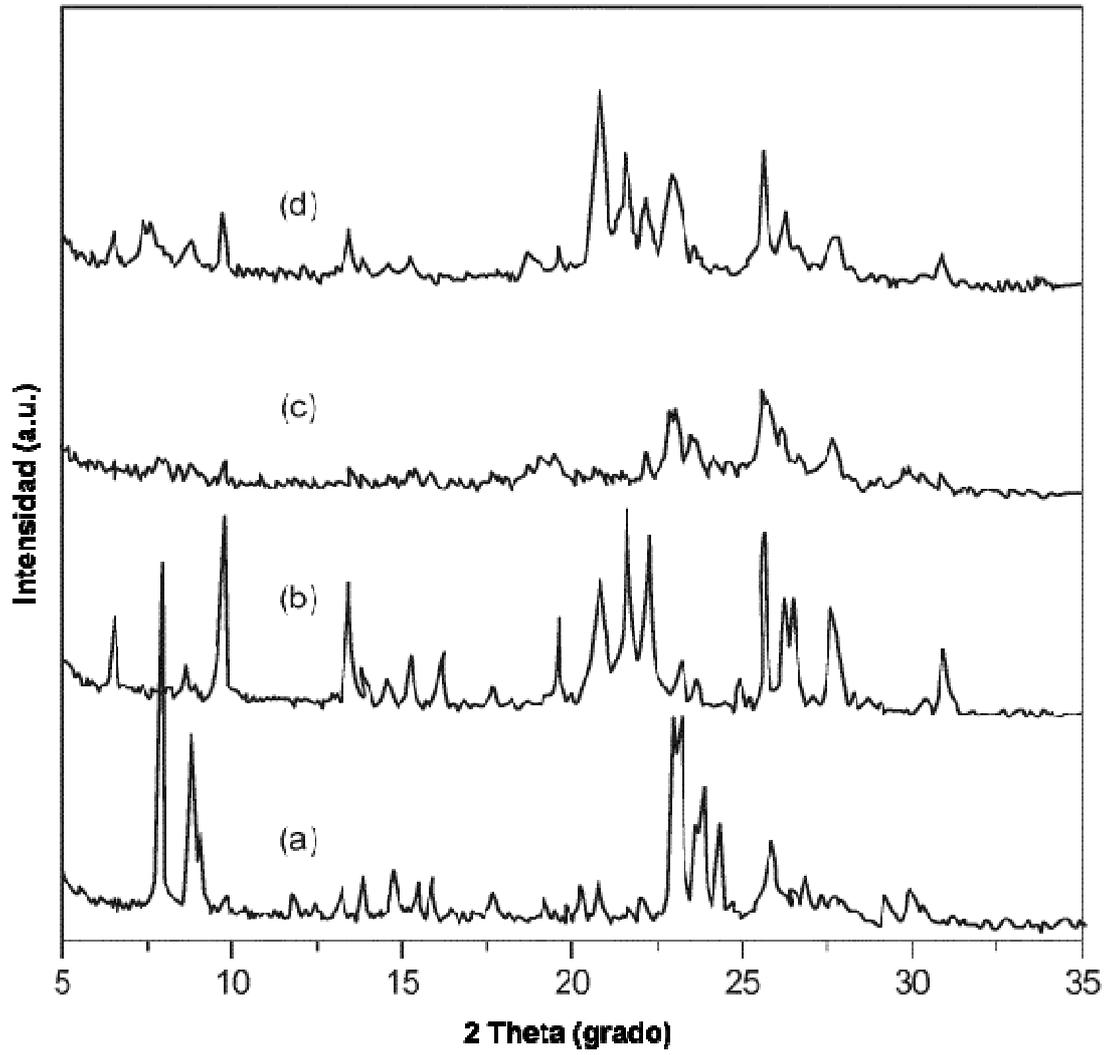


FIG. 11

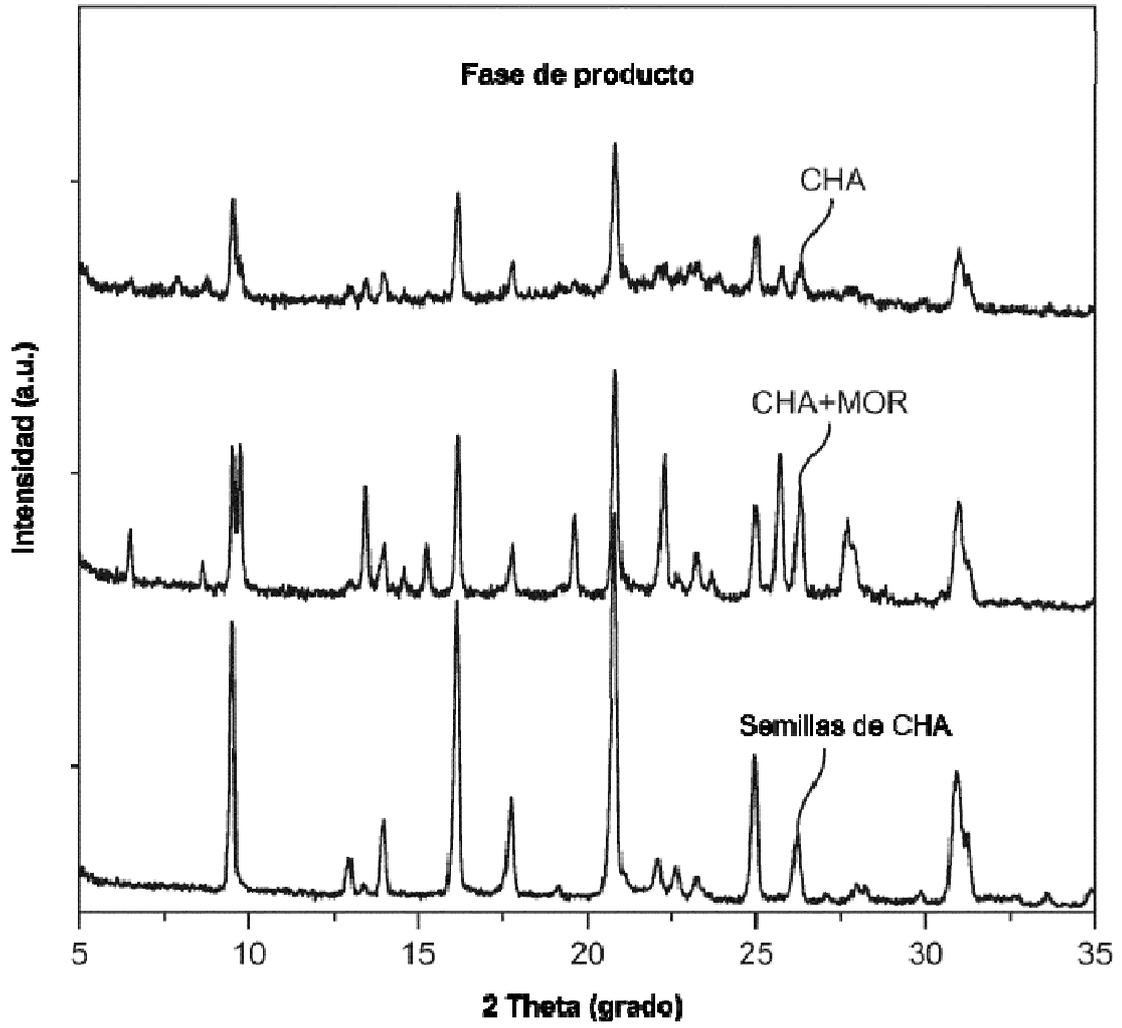


FIG. 12

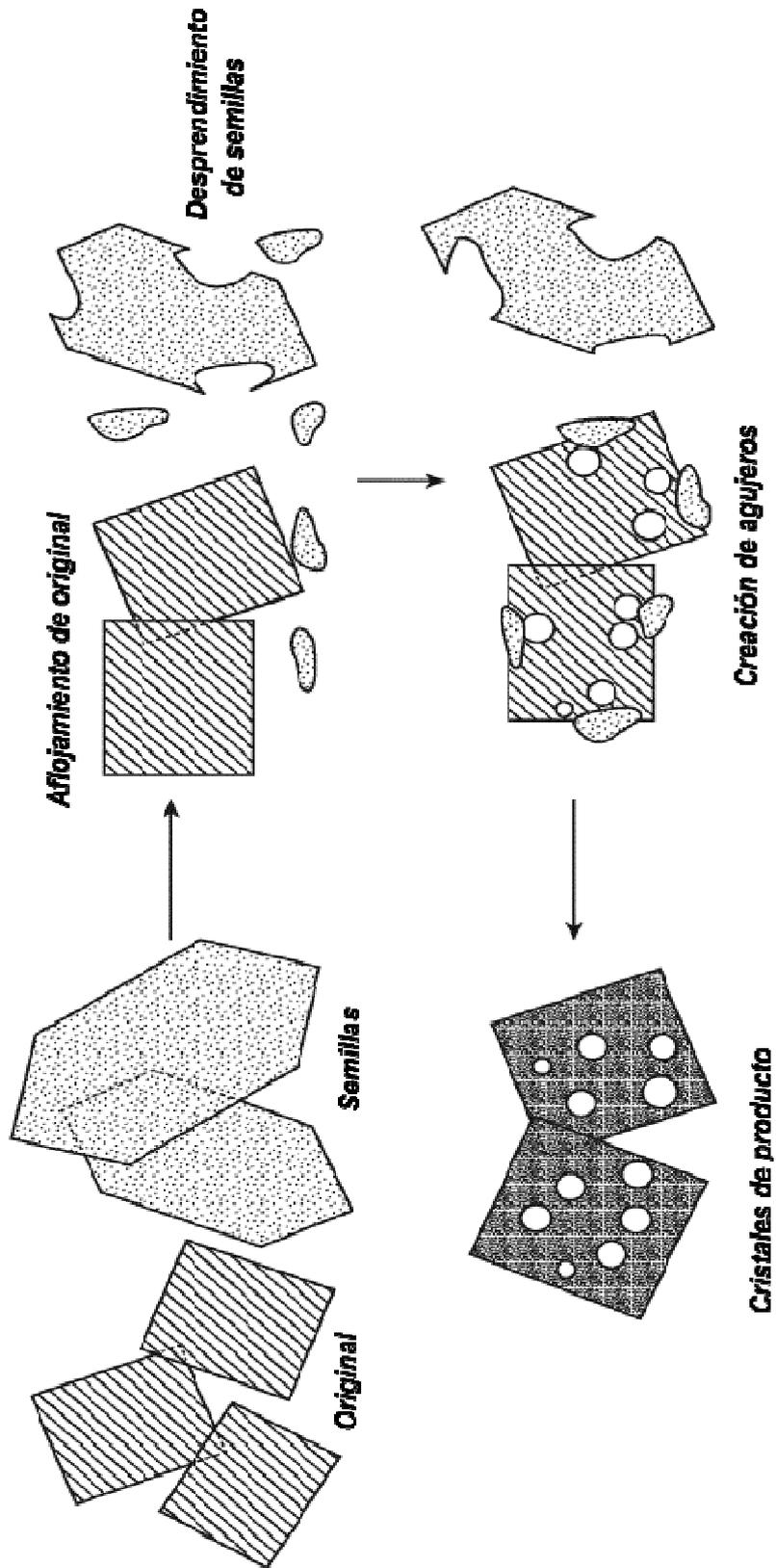


FIG. 13