

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 980 683**

51 Int. Cl.:

<b>B01J 35/00</b>	(2014.01)	<b>C01B 3/38</b>	(2006.01)
<b>B01J 31/16</b>	(2006.01)	<b>C01C 1/04</b>	(2006.01)
<b>B01J 29/70</b>	(2006.01)	<b>C07C 51/41</b>	(2006.01)
<b>B01J 35/10</b>	(2006.01)		
<b>B01J 35/02</b>	(2006.01)		
<b>B01J 37/08</b>	(2006.01)		
<b>B01J 37/34</b>	(2006.01)		
<b>C01B 3/00</b>	(2006.01)		
<b>C01B 3/16</b>	(2006.01)		
<b>C01B 3/26</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.03.2019 PCT/US2019/023989**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2019 WO19191034**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2019 E 19776162 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2024 EP 3774038**

54 Título: **Método para fabricar nanocatalizadores confinados dentro de materiales mesoporosos y sus usos**

30 Prioridad:  
**26.03.2018 US 201862647949 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**02.10.2024**

73 Titular/es:  
**RESEARCH TRIANGLE INSTITUTE (100.0%)  
3040 Cornwallis Road  
Research Triangle Park, NC 27709, US**

72 Inventor/es:  
**LUZ MINGUEZ, IGNACIO;  
SOUKRI, MUSTAPHA;  
LAIL, MARTY;  
CARPENTER, JOHN R.;  
PARVATHIKAR, SAMEER y  
CARPENTER, MICHAEL**

74 Agente/Representante:  
**DÍAZ DE BUSTAMANTE TERMINEL, Isidro**

ES 2 980 683 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

Método para fabricar nanocatalizadores confinados dentro de materiales mesoporosos y sus usos

5 **1. Campo de la invención**

La presente descripción proporciona métodos para fabricar nanocatalizadores confinados dentro de materiales mesoporosos (MPM). Los métodos usan el crecimiento en estado sólido de armazones organometálicos (MOF) nanocristalinas seguido de una transformación que se controla para generar nanocatalizadores in situ dentro del material mesoporoso. La descripción también proporciona aplicaciones de los nanocatalizadores en una amplia variedad de campos que incluyen, pero no se limitan a, portadores de hidrógeno orgánico líquido, preparación de combustible líquido sintético y fijación de nitrógeno.

15 **2. Antecedentes**

## 2.1. Introducción

La descripción de "antecedentes" que se proporciona en la presente descripción tiene el propósito de presentar en general el contexto de la descripción. El trabajo de los inventores nombrados actualmente, en la medida en que se describe en esta sección de antecedentes, así como también los aspectos de la descripción que de cualquier otra manera no calificarían como estado de la técnica en el momento de la presentación, no se admiten expresa ni implícitamente como estado de la técnica frente a la presente descripción.

Los armazones organometálicos (MOF) se han usado ampliamente como precursores versátiles para la preparación de materiales catalíticamente activos al aplicar ciertas condiciones, tales como pirólisis controlada bajo nitrógeno, calcinación bajo oxígeno o reducción bajo hidrógeno. Lee, K. J.; Lee, J. H.; Jeoung, S.; Moon, H. R.: Transformation of Metal-Organic Frameworks/Coordination Polymers into Functional Nanostructured Materials: Experimental Approaches Based on Mechanistic Insights, *Accounts of Chemical Research* 2017, 50, 2684-2692. La versatilidad de los MOF como precursores se debe principalmente a sus características únicas y altamente sintonizables, tales como sitios metálicos bien definidos espaciados por puntales orgánicos que se muestran a lo largo de una estructura cristalina con porosidad permanente, que puede desempeñar dos funciones simultáneas al actuar como plantilla y precursor. Tras la transformación, los MOF pueden conducir a especies nanoestructuradas catalíticamente activas bien definidas, que están monodispersas dentro de estructuras jerárquicas, en dependencia de las condiciones de conversión, es decir, óxido metálico microporoso en condiciones oxidantes o matriz carbonosa microporosa en condiciones inertes. Los catalizadores nanoestructurados resultantes pueden estar compuestos por metales, óxidos metálicos, carbono dopado con heteroátomos y sus combinaciones (Wei, J.; Ge, Q.; Yao, R.; Wen, Z.; Fang, C.; Guo, L.; Xu, H.; Sun, J.: Directly converting CO<sub>2</sub> into a gasoline fuel *Nat. Commun* 2017, 8, 15174 doi: 10.1038/ncomms15174).

El uso de dominios MOF de tamaño nanométrico (5-50 nm) como precursores en lugar de partículas más voluminosas puede ofrecer algunas ventajas desde el punto de vista catalítico después de la transformación, ya que pueden conducir al aislamiento de un número reducido de átomos metálicos o de óxidos metálicos, e incluso al formar dominios cristalinos subnanométricos o denominados conglomerados (Liu, L. C.; Diaz, U.; Arenal, R.; Agostini, G.; Concepcion, P.; Corma, A.: Generation of subnanometric platinum with high stability during transformation of a 2D zeolite into 3D. *Nature Materials* 2017, 16, 132-138). Sin embargo, el uso de nanocristales de MOF independientes como precursores es problemático debido a su escasa estabilidad bajo a altas temperaturas que pueden promover su fusión en agregados más grandes en las condiciones de transformación requeridas, de esta manera lleva al mismo escenario que partir de precursores de MOF más voluminosos. Por lo tanto, son muy demandadas nuevas rutas de síntesis para evitar que los precursores nanocristalinos de MOF se sintericen durante los tratamientos a alta temperatura, lo que allana por lo tanto el camino para el desarrollo de una nueva generación de nanocatalizadores derivados de MOF.

Recientemente se informó sobre un método general para el confinamiento selectivo de nanocristales de MOF dentro de materiales mesoporosos (MPM) mediante síntesis en "estado sólido". Este enfoque versátil proporciona un alto nivel de diseño sobre la formulación y nanoarquitectura del material híbrido resultante, tal como la composición, carga y dispersión del MOF huésped, así como también la composición, la distribución del tamaño de los poros y el tamaño de las partículas del material mesoporoso huésped. Los dominios cristalinos de MOF siempre están restringidos a las dimensiones delimitadas por la cavidad receptora del material mesoporoso. De la misma manera, recientemente se demostró su desempeño superior como catalizadores heterogéneos para la síntesis de derivados de testosterona (Cirujano, F. G.; Luz, I.; Soukri, M.; Van Goethem, C.; Vankelecom, I. F. J.; Lail, M.; De Vos, D. E.: Boosting the Catalytic Performance of Metal-Organic Frameworks for Steroid Transformations by Confinement within a Mesoporous Scaffold. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56, 13302-13306). Además, la capacidad de captura CO<sub>2</sub> como sorbentes híbridos fluidizados para gases de combustión postcombustión de estos materiales híbridos MOF/MPM en comparación con el 'estado de la técnica', así como también otras aplicaciones. Ver la solicitud de patente PCT PCT/US2017/046231, Research Triangle Institute.

Recientemente, Li y otros, describieron la conversión directa de nanocristales de MOF individuales soportados en la superficie exterior de un hidróxido doble en capas (LDH) en nanocristales de metal simple u óxido metálico calentándolos en aire o calentándolos bajo una atmósfera reductora, respectivamente (Li, P.; Zeng, H. C.: Immobilization of Metal-Organic Framework Nanocrystals for Advanced Design of Supported Nanocatalysts. ACS Applied Materials & Interfaces 2016, 8, 29551-29564). Los autores señalan los beneficios de los efectos dispersantes y estabilizantes del soporte LDH para obtener nanocristales de óxido metálico o de un solo metal bien dispersos. El enfoque de Li y otros no muestra nanocatalizadores, materiales mesoporosos como soportes o MOF bimetálicos. En la página 29552, Li y otros reconocen que "los MOF a nanoescala son inestables y propensos a la aglomeración y/o deterioro". Además, los nanocristales de metal y óxido metálico resultantes soportados sobre estos materiales no porosos tienden a sufrir sinterización o fusión en una fase a granel.

### 3. Resumen de la descripción

La presente invención se describe en y mediante las reivindicaciones adjuntas.

La presente descripción proporciona un método para preparar un nanocatalizador metálico que se confina dentro de un material mesoporoso (MPM) que comprende: (a) impregnar al menos uno o más compuestos orgánicos  $[A_x(L^{-x})]$ , que comprende uno o más ligandos multidentados capaces de formar enlaces de coordinación con al menos un ion metálico, en el material mesoporoso para formar un primer intermediario  $[(A_x(L^{-x})/MPM)]$ ; (b) exponer el primer intermediario  $[(A_x(L^{-x})/MPM)]$  a un ácido en fase gaseosa para formar un segundo intermediario  $[(H_x(L^{-x})/MPM)]$ ; (c) añadir al segundo intermediario  $[(H_x(L^{-x})/MPM)]$  una solución solvente de uno o más iones metálicos ( $M_1^{+y}$ ,  $M_2^{+y}$ ,  $M_3^{+y}$ ) para formar enlaces de coordinación con el uno o más ligandos multidentados que forman un precursor de armazón organometálica (MOF) que se confina dentro de un material mesoporoso [MOF/MPM], y (d) tratar el precursor de la etapa (c) [MOF/MPM] bajo condiciones de transformación controladas para formar el nanocatalizador metálico confinado dentro del material mesoporoso, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

En el método anterior, la etapa (c) puede comprender además la etapa (c)(1) que comprende poner en contacto el precursor de la etapa (c) [MOF/MPM] con uno o más compuestos orgánicos (Z) para preparar un segundo ligando multidentado capaz de formar enlaces de coordinación [Z/MOF/MPM]; y la etapa (c) (2) añadir una solución solvente de uno o más iones metálicos adicionales para formar un precursor de MOF modificado con metales adicionales que se confinan dentro del material mesoporoso [MOF/MPM].

En el método anterior, el ligando quelante en la etapa (c)(1) comprende un sitio de unión a metal para formar complejos con un segundo ion metálico.

En algunas modalidades, las condiciones de transformación controlada hacen que más del 90 % del carbono en el MOF se libere del MOF/MPM. En algunos casos, se puede liberar casi el 100 % del carbono, por ejemplo, más del 95 %, más del 97 %, más del 99 %.

En otras modalidades, las condiciones de transformación controlada conducen a que el 50 %  $\pm$  10 % del carbono en el MOF se libere del MOF/MPM. Alternativamente, se puede liberar 30 %  $\pm$  10 %, 40 %  $\pm$  10 %, 60 %  $\pm$  10 % o 70 %  $\pm$  10 %.

En algunas modalidades, el tratamiento en condiciones de transformación controladas es pirólisis a una temperatura de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 1000 °C en una atmósfera de gas inerte. Más específicamente, la pirólisis en atmósfera inerte puede ser a 350 °C  $\pm$  50 °C, 400 °C  $\pm$  50 °C, 450 °C  $\pm$  50 °C, 500 °C  $\pm$  50 °C, 550 °C  $\pm$  50 °C, 600 °C  $\pm$  50 °C, 650 °C  $\pm$  50 °C, 700 °C  $\pm$  50 °C, 750 °C  $\pm$  50 °C, 800 °C  $\pm$  50 °C, 850 °C  $\pm$  50 °C, 900 °C  $\pm$  50 °C o 950 °C  $\pm$  50 °C.

En otras modalidades, el tratamiento en condiciones de transformación controladas es la calcinación a una temperatura de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 600 °C en una atmósfera que contiene oxígeno gaseoso. Más específicamente, la calcinación puede ser a 350 °C  $\pm$  50 °C, 400 °C  $\pm$  50 °C, 450 °C  $\pm$  50 °C, 500 °C  $\pm$  50 °C o 550 °C  $\pm$  50 °C. La atmósfera de calcinación puede ser aire. Alternativamente, la atmósfera de calcinación se puede enriquecer con oxígeno o aire sin oxígeno pero que aún contiene una concentración suficiente de oxígeno para reaccionar con el carbono en el MOF/MPM.

En otras modalidades más, el tratamiento en condiciones de transformación controladas es un tratamiento en una atmósfera reductora, tal como reducción con hidrógeno a una temperatura de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 300 °C. Más específicamente, la calcinación puede ser a 50 °C  $\pm$  25 °C, 75 °C  $\pm$  25 °C, 100 °C  $\pm$  25 °C, 125 °C  $\pm$  25 °C, 150 °C  $\pm$  25 °C, 175 °C  $\pm$  25 °C, 200 °C  $\pm$  25 °C, 225 °C  $\pm$  25 °C, 250 °C  $\pm$  50 °C o 275 °C  $\pm$  25 °C. La atmósfera reductora puede ser 100 % hidrógeno, 90  $\pm$  5 % hidrógeno, 80  $\pm$  5 % hidrógeno, 70  $\pm$  5 % hidrógeno, 60  $\pm$  5 % hidrógeno, 50  $\pm$  5 % hidrógeno, 40  $\pm$  5 % hidrógeno, 30  $\pm$  5 % hidrógeno, 20  $\pm$  5 % de hidrógeno, o 10  $\pm$  5 % hidrógeno.

En algunas modalidades, el nanocatalizador confinado es monometálico ( $M_1$ ).

En otras modalidades, el nanocatalizador confinado es bimetalico ( $M_1+M_2$ ).

En otras modalidades más, el nanocatalizador confinado tiene 3 o más metales.

5 En una modalidad, el nanocatalizador confinado dentro del material mesoporoso tiene un diámetro inferior a 10 nm. En otras modalidades, el nanocatalizador tiene un diámetro de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 nm, de aproximadamente 3 a aproximadamente 5 nm, de aproximadamente 4 a aproximadamente 6 nm, de aproximadamente 5 a aproximadamente 7 nm, de aproximadamente 6 a aproximadamente 8 nm, de aproximadamente 7 a aproximadamente 9 nm, o de aproximadamente 8 a aproximadamente 10 nm.

10 En una modalidad, el material mesoporoso es un óxido metálico mesoporoso, una sílice mesoporosa, un carbono mesoporoso, un polímero mesoporoso, una silicoalúmina (zeolita) mesoporosa, una organosílice mesoporosa, o un aluminofosfato mesoporoso. El óxido metálico mesoporoso puede ser óxido de aluminio, óxido de cerio, óxido de titanio, óxido de zirconio u óxido de magnesio.

15 En una modalidad, el material mesoporoso tiene un área superficial de aproximadamente  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  a aproximadamente  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ .

20 En una modalidad, los iones metálicos ( $M_1^{+y}$ ,  $M_2^{+y}$ ,  $M_3^{+y}$ ) se seleccionan del grupo que consiste en Al, Au, Ce, Co, Fe, Ir, Mo, Ni, Pd, Rh, Ru, Ti, V y Zr o sus combinaciones. Las reacciones específicas y las combinaciones de catalizadores metálicos son las siguientes:

Reacciones de amoxidación de alquenos (Bi-Mo, V-Mo, V-Sb, Fe-Sb, Cr-Sb, Cr-Nb, Fe-Nb), James F. Brazdil *Catalysts* 2018, 8(3), 103; doi:10.3390/cata18030103.

25 Epoxidación de alquenos (Mn-Fe), Vincent Escande, Eddy Petit, Laetitia Garoux, Clotilde Boulanger, and Claude Grison *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2015, 3 (11), pp 2704-2715.

Síntesis de amoniaco (Co-Mo, Fe-Mo), Yuki Tsuji, Masaaki Kitano, Kazuhisa Kishida, Masato Sasase, Toshiharu Yokoyama, Michikazu Hara and Hideo Hosono *Chem. Commun.*, 2016, 52, 14369-14372.

30 Reacciones de carboxilación (Ni-Zn), Qiang Liu, Lipeng Wu, Ralf Jackstell & Matthias Beller *Nature Communications*, 2015, 6, 5933.

Reacciones de metanación de  $\text{CO}_2$  (Zr-Ce, Ni-Ce, N-Ti), F Ocampo F, B Louis, A Kiennemann, A C Roger *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 19 (2011) 012007.

Síntesis directa de metanol a partir de metano (Fe-Mo, Ni-Mg, Co-Mo), Manoj Ravi, Marco Ranocchiari and Jeroen A. van Bokhoven *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 16464.

35 Reformación de metano seco (Ni-Mg, Ni-Al), Radoslaw Dębek, Maria Elena Galvez, Franck Launay, Monika Motak, Teresa Grzybek & Patrick Da Costa *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41, 11616-11623.

Oxidación electrocatalítica de amoniaco (Ru-Zr, Pt-Ir, Pt-Pd) (Ru-Zr, Pt-Ir, Pt-Pd) Denver Cheddie "Ammonia as a Hydrogen Source for Fuel Cells: A Review", capítulo 13 de un libro editado por Dragica Minic titulado "Hydrogen Energy - Challenges and Perspectives".

40 Convertidores catalíticos para motores de combustión interna, (Pt-Rh, Ce-Pt-Rh) Farrauto and Heck, *Catalytic converters: state of the art and perspectives*, *Catalysis Today*, 1999, 51(3-4), 351-360.

45 De acuerdo con la invención, el ligando multidentado para el MOF se selecciona del grupo que consiste en tereftalato, benceno-1,3,5-tricarboxilato, dicarboxilato de 2,5-dioxibenceno, bifenil-4,4'-dicarboxilato, imidazolato, pirimidina-azolato, triazolato, tetrazolato, o sus combinaciones.

En algunas modalidades, el MOF puede ser HKUST-1,  $M_2(\text{dobpdc})$ , MIL-100, MIL-101, MIL-53, MOF-74, NU-1000, PCN-222, PCN-224, UiO-66, UiO-67, ZIF-8, ZIF o sus derivados.

50 En una modalidad, en donde el material mesoporoso se selecciona del grupo que consiste en MCM-41, SBA-15 o sílice disponible comercialmente.

En una modalidad, en donde los grupos funcionales libres en el ligando orgánico del MOF se seleccionan entre amino, biperidina, cloruro, hidroxilo, porfirina, éster, amida, cetona, ácido, hidrazina u oxima.

55 En una modalidad, en donde que el ligando quelante (Z) se selecciona de salicil aldehído, cloro-oxoacetato de etilo, piridina aldehído, hidroximetilfosfina, pirrol aldehído, etilendiamina, picolinato, dimetilgloximato, 2,2',2"-terpiridina, 1,4,7,10-trietilentetramina, 1,4,8,11-trietilentetramina, fenantrolina y bisdifenilfosfinoetano o fosfina aldehído.

60 En algunas modalidades, el nanocatalizador confinado dentro de material mesoporoso se hace reaccionar además con complejos metálicos organometálicos adicionales o sales metálicas con polímeros, precursores de ligandos organometálicos, compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, compuestos orgánicos que contienen fósforo, compuestos orgánicos que contienen azufre, compuestos orgánicos que contienen boro, compuestos, sales de haluro, haluros orgánicos o átomos metálicos añadidos mediante deposición de capas atómicas o deposición química de vapor.

65

La descripción también proporciona un catalizador fabricado mediante los métodos descritos anteriormente.

El catalizador puede comprender además un promotor metálico añadido.

- 5 La descripción también proporciona usos. Los catalizadores descritos anteriormente se pueden usar para catalizar reacciones de amoxidación de alquenos, epoxidación de alquenos, síntesis de amoníaco, reacciones de carboxilación, reacciones de metanación de CO<sub>2</sub>, conversión de CO<sub>2</sub> en combustible, síntesis directa de metanol a partir de metano, reformación de metano seco, oxidación electrocatalítica de amoníaco, reacciones electrocatalíticas de reducción de oxígeno, síntesis de Fischer-Tropsch, hidro-/deshidrogenación de portadores de hidrógeno orgánicos líquidos, reacciones de esterificación de hidrotratamiento e hidroprocesamiento, síntesis de metanol a partir de gas de síntesis, reacciones inversas de desplazamiento del gas de agua, o reacciones de desplazamiento del gas de agua.

#### 4. Breve descripción de las figuras

- 15 Figura 1. Esquema que describe un enfoque general de conversión de nanocrystal único a nanocatalizador único de nanocristales MOF en nanocatalizadores de óxido bimetalico. Imágenes TEM (a) SBA-15 y (b) (Zr)UiO-66(NH<sub>2</sub>)/SBA-15. Imágenes STEM para (c) PdCl-SI-(Zr)UiO-66(NH<sub>2</sub>)/SBA-15 y (d) Pd<sub>NC</sub>/SI-(Zr)UiO-66(NH<sub>2</sub>)/SBA-15.
- 20 Figura 2. Un esquema que muestra una modificación posterior a la síntesis (PSM) de dos etapas para la incorporación de complejos de metales de transición en nanocristales MOF y subsecuentemente un tratamiento de transformación controlado para preparar nanocatalizadores bimetalicos. Este esquema de tratamiento de transformación controlada es válido para nanocristales MOF monometalicos que contienen solo un óxido metálico en la SBU. Se ha descubierto que una carga baja de MOF (más abajo del 15 % en peso) es un determinante para obtener una separación inicial suficiente entre los nanocristales de MOF. Cargas de MOF más altas (20-40 % en peso) conducen a distancias más cortas entre cristalitos y, de esta manera, a una mayor tendencia a formar agregados durante el tratamiento de transformación.
- 25 Figura 3. Rutina de caracterización típica para bimetalicos [M<sub>2</sub>-Z-(M<sub>1</sub>)MOF/MPM] materiales precursores: FTIR, XRD, área superficial y distribución de poros.
- 30 Figura 4a. Imágenes STEM y EDS de nanocatalizadores PdZrO<sub>2</sub> libre de carbono confinados dentro de SBA-15 que se preparan a partir de Pd-SI-(Zr)UiO-66(NH<sub>2</sub>)/SBA-15 tratado mediante pirólisis bajo nitrógeno a 650 °C.
- Figura 4b. Imágenes STEM y EDS de nanocatalizadores PdZrO<sub>2</sub> confinados dentro de SBA-15 que se preparan a partir de Pd-SI-(Zr)UiO-66(NH<sub>2</sub>)/SBA-15 tratado mediante calcinación bajo oxígeno a 500 °C.
- Figura 4c. Imágenes STEM y EDS para Pd<sub>NC</sub>/(Zr)UiO-66(NH<sub>2</sub>) nanocatalizadores confinados dentro de SBA-15 que se preparan a partir de Pd-SI-(Zr)UiO-66(NH<sub>2</sub>)/SBA-15 tratado mediante reducción bajo hidrógeno a 200 °C.
- 35 Figura 5. (izquierda) Perfiles de TGA para la muestra PdCl-SI-(Zr)UiO-66(NH<sub>2</sub>)/SBA-15 bajo nitrógeno y aire. (derecha) Espectros FTIR de etapas consecutivas para la preparación de PdZrO<sub>2</sub>/Muestra de SBA-15 mediante pirólisis bajo nitrógeno a 900 C, como se muestra en la Figura 1.
- Figura 6. Ejemplo de aplicación, resultados de hidro-/deshidrogenación de portadores de hidrógeno orgánico líquido en estado sólido.
- 40 Figura 7. Ejemplo de aplicación de algunos resultados para CO<sub>2</sub> a la reacción de combustibles catalizada por Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> y FeC/SiO<sub>2</sub> catalizadores con cargas variables preparados a partir de (Fe)MIL-100/SiO<sub>2</sub> en comparación con los catalizadores comerciales Clariant.
- Figura 8. Ejemplo de aplicación de diferentes CO<sub>2</sub> a combustibles reacción catalizada por FeC/SiO<sub>2</sub> en varias relaciones de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>.

#### 5. Descripción detallada de la descripción

La presente invención se describe en y mediante las reivindicaciones adjuntas.

- 50 Esta descripción proporciona una estrategia novedosa para preparar catalizadores de tamaño nanométrico mediante la transformación controlada de nanocristales MOF. Estos catalizadores pueden estar opcionalmente decorados con complejos metálicos organometálicos adicionales o sales metálicas previamente o después confinadas dentro de materiales mesoporosos y/o opcionalmente decorados con polímeros, precursores de ligandos organometálicos, compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, compuestos orgánicos que contienen fósforo, compuestos orgánicos que contienen azufre, compuestos orgánicos que contienen boro, sales de haluro, haluros orgánicos, átomos metálicos añadidos mediante deposición de capas atómicas o deposición química de vapor u otros compuestos previamente o después confinados dentro de materiales mesoporosos. Este método general preserva la dispersión, la dimensión nanométrica y la distribución 3-D a lo largo de la matriz mesoporosa del precursor de soporte pristino en los catalizadores resultantes, lo que favorece por lo tanto la formación de especies activas nanométricas y subnanométricas (como metales, óxidos metálicos, carbonos dopados con N, carbonos dopados con P, carbonos dopados con S, carbonos dopados con B, carbonos dopados con haluro y sus combinaciones) con alta precisión mediante el uso de una selección adecuada de los precursores híbridos (es decir, complejo metálico organometálico, sal metálica, polímero, precursor de ligando organometálico, orgánico que contiene nitrógeno, orgánico que contiene fósforo, orgánico que contiene azufre, orgánico que contiene boro, sales de haluro, haluros orgánicos, MOF y almacén mesoporoso).

En modalidades preferidas, el tratamiento de transformación se puede realizar en tres condiciones diferentes: pirólisis, calcinación o reducción. Se confieren propiedades adicionales al confinar los nanocatalizadores soportados resultantes en el andamio mesoporoso, tales como una difusión mejorada, una estabilidad química mejorada, una excelente resistencia al desgaste así como también una manipulación factible, como se informó recientemente para los materiales híbridos MOF/MPM (Luz, I.; Soukri, M.; Lail, M.: Confining Metal-Organic Framework Nanocrystals within Mesoporous Materials: A General Approach via "Solid-State" Synthesis. Chemistry of Materials 2017 29 9628-9638).

Los MOF se han usado ampliamente como precursores versátiles para la preparación de materiales catalíticamente activos tras la aplicación de ciertas condiciones, tales como pirólisis controlada bajo nitrógeno u otro gas inerte, calcinación bajo oxígeno o reducción bajo hidrógeno u otro gas reductor. Los catalizadores sólidos resultantes pueden estar compuestos de metales, óxidos metálicos, carbono dopado con nitrógeno, carbono dopado con fósforo, carbono dopado con azufre, carbono dopado con boro, carbono dopado con haluro y sus combinaciones (Wei y otros 2017). El uso de dominios MOF de tamaño nanométrico (5-50 nm de diámetro) como precursores en lugar de partículas más voluminosas puede ofrecer algunas ventajas desde el punto de vista catalítico, ya que pueden conducir al aislamiento de un número reducido de átomos metálicos en un solo cristal, o conglomerado (Liu, L. C.; Diaz, U.; Arenal, R.; Agostini, G.; Concepcion, P.; Corma, A.: Generation of subnanometric platinum with high stability during transformation of a 2D zeolite into 3D. Nature Materials 2017, 16, 132-138), tras uno de los tratamientos mencionados anteriormente. Sin embargo, el uso de nanocristales de MOF a granel independientes como precursores es problemático debido a la gran cantidad de sitios metálicos inaccesibles concentrados en las profundidades de las regiones subsuperficiales del material resultante y su escasa estabilidad bajo altas temperaturas, lo que da lugar a su fusión en agregados más grandes al aplicar aquellos tratamientos de transformación requeridos. Por lo tanto, son muy demandadas nuevas rutas sintéticas para limitar la concentración de nanocatalizadores derivados de MOF a la superficie del catalizador y evitar que los nanocristales de MOF se sintericen durante los tratamientos a alta temperatura, lo que allana por lo tanto el camino para el desarrollo de una nueva generación de nanocatalizadores derivados de MOF.

Nuestro grupo informó recientemente sobre un método novedoso para soportar selectivamente nanocristales de MOF dentro de materiales mesoporosos mediante cristalización en "estado sólido". Este enfoque versátil proporciona un alto nivel de diseño sobre la formulación y la nanoarquitectura del material híbrido resultante, tales como la composición, carga y dispersión del MOF huésped, así como también la composición, la distribución del tamaño de los poros y el tamaño de las partículas del material mesoporoso huésped. El tamaño de los nanocristales de MOF siempre está restringido a las dimensiones delimitadas por la cavidad receptora del material mesoporoso. De la misma manera, recientemente hemos demostrado la actividad catalítica superior como catalizadores heterogéneos para la síntesis de derivados de testosterona (Cirujano y otros. 2017) Además, estos materiales tienen capacidad de captura CO<sub>2</sub> como sorbentes híbridos fluidizados para gases de combustión postcombustión de materiales híbridos MOF/MPM en comparación con el 'estado del arte', así como también otras aplicaciones, tales como la cromatografía. Ver la solicitud de patente PCT PCT/US2017/046231, Research Triangle Institute.

En la presente descripción, demostramos que esos nanocristales de MOF soportados y bien dispersos se pueden usar como precursores óptimos para preparar óxidos metálicos mono-, bi- o multimetálicos de tamaño nanométrico a través de una transformación de *nanocristal único a nanocatalizador único*, que se puede realizar mediante 1) pirólisis bajo nitrógeno u otro gas inerte (de 500 a 1000 °C), 2) calcinación en presencia de oxígeno (400-800 °C) o 3) reducción química bajo hidrógeno u otro gas reductor adecuado (desde temperatura ambiente hasta 300 °C). Este enfoque preserva la distribución 3D inicial de los precursores de MOF en los nanocatalizadores resultantes a lo largo del área superficial del material mesoporoso, lo que evita por lo tanto la tendencia de los nanocristales a que se fusionen en cristallitos más grandes (Prieto, G.; Zecevic, J.; Friedrich, H.; de Jong, K. P.; de Jongh, P. E.: Towards stable catalysts by controlling collective properties of supported metal nanoparticles. Nature Materials 2013, 12, 34-39), que es una de las principales causas de desactivación de los catalizadores soportados. Por lo tanto, nuestra estrategia general ha preparado catalizadores subnanométricos más estables y altamente activos (<1 nm) y los ha probado para algunas reacciones catalíticas de gran interés industrial, tales como la hidro-/deshidrogenación de portadores de hidrógeno orgánico líquido, la síntesis directa de metanol a partir de metano, síntesis de metanol a partir de gas de síntesis, metanación de CO<sub>2</sub>, síntesis de amoníaco, síntesis de Fischer-Tropsch, reformación de metano seco, epoxidación de alquenos, desplazamiento del gas de agua, desplazamiento inverso del gas de agua, esterificación de hidrotratamiento e hidroprocesamiento, carboxilación, reacción electrocatalítica de reducción de oxígeno, oxidación electrocatalítica de amoníaco, amoxidación de alquenos, combustión catalítica, y CO<sub>2</sub> a los combustibles, entre otros.

En una primera etapa, una solución acuosa de una sal de ligando orgánico de fórmula A<sub>x</sub>(L<sup>x-</sup>) se pone en contacto con un material mesoporoso (MPM) presente en una concentración en el intervalo de 10-300 mg/ml, preferentemente 25-275 mg/ml, preferentemente 50-250 mg/ml para formar un material de sal mesoporosa que se impregna de fórmula A<sub>x</sub>(L<sup>x-</sup>)/MPM. Las sales ilustrativas incluyen, pero no se limitan a, sales minerales o de ácidos orgánicos de grupos básicos, tales como las aminas, y sales alcalinas u orgánicas de grupos ácidos, tales como los ácidos carboxílicos. Las sales incluyen, pero no se limitan a, las sales no tóxicas convencionales o las sales de amonio cuaternario del compuesto precursor que se forma, por ejemplo, a partir de ácidos inorgánicos u orgánicos no tóxicos. Las sales de ácido carboxílico que contienen ligandos pueden incluir cationes tales como litio, sodio, potasio, magnesio, metales alcalinos adicionales y similares. Las sales incluyen, pero no se limitan a, las sales no tóxicas convencionales o las sales de amonio cuaternario del compuesto precursor que se forma, por ejemplo, a partir de ácidos inorgánicos u orgánicos no tóxicos. En una modalidad preferida, las sales son sales de metales alcalinos, con la máxima preferencia

sales de sodio. En una modalidad preferida, el contacto se realiza a una temperatura de hasta 80 °C, preferentemente 10-80 °C, preferentemente 15-60 °C, preferentemente 20-40 °C, preferentemente 22-30 °C, o aproximadamente a temperatura ambiente y tiene un tiempo de contacto de hasta 48 horas, preferentemente 0,5-36 horas, preferentemente 1-24 horas, preferentemente 2-12 horas, preferentemente 2,5-8 horas, preferentemente 3-6 horas.

5 En algunas modalidades, el ligando (es decir, forma ácida; ácido 2,6-dihidroxitereftálico) se puede disolver e impregnar en agua o solventes orgánicos. Los solventes orgánicos ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, metanol, etanol, tetrahidrofurano, N,N-dimetilformamida, acetonitrilo, acetona y similares.

10 En una segunda etapa, el material de sal mesoporosa impregnada presente en una concentración en el intervalo de 10-300 mg/ml, preferentemente 25-275 mg/ml, preferentemente 50-250 mg/ml se trata con un ácido en fase gaseosa para formar un material ácido mesoporoso impregnado de fórmula  $H_x(L^*)/MPM$ . El ácido en fase gaseosa puede ser un ácido inorgánico tal como HCl. En una modalidad preferida, el tratamiento de gas se realiza a una temperatura de hasta 150 °C, preferentemente 10-120 °C, preferentemente 15-110 °C, preferentemente 20-40 °C, preferentemente 22-30 °C, o aproximadamente temperatura ambiente y tiene un tiempo de tratamiento de hasta 48 horas,

15 preferentemente 0,5-36 horas, preferentemente 1-24 horas, preferentemente 2-12 horas, preferentemente 2,5-8 horas, preferentemente 3-6 horas. La temperatura dependerá de la elección del ácido. Un ácido orgánico puede estar a una temperatura de 100 °C ± 50 °C, preferentemente 100 °C ± 20 °C, preferentemente 100 °C ± 10 °C, preferentemente 100 °C ± 5 °C. Mientras que el tratamiento con nitrógeno saturado con HCl podría ser a 30 °C ± 20 °C, preferentemente 30 °C ± 10 °C, preferentemente 30 °C ± 5 °C.

20 Alternativamente, el ligando que se une se puede tratar con una solución ácida acuosa de 0,05-10,0 M en concentración, preferentemente 0,1-9,0 M, preferentemente 1,0-8,0 M, preferentemente 2,0-6,0 M, o aproximadamente 4,0 M para formar un material ácido mesoporoso impregnado de la fórmula  $H_x(L^*)/MPM$ . Ácidos fuertes que incluyen, pero no se limitan a, HCl,  $H_2SO_4$  y  $HNO_3$  se prefieren, pero también se pueden usar ácidos orgánicos y ácidos débiles (es decir, ácido acético) en el tratamiento, con la máxima preferencia HCl. En una modalidad preferida, el tratamiento en solución se realiza a una temperatura de hasta 80 °C, preferentemente 10-80 °C, preferentemente 15-60 °C, preferentemente 20-40 °C, preferentemente 22-30 °C, o aproximadamente temperatura ambiente y tiene un tiempo de tratamiento de hasta 48 horas, preferentemente 0,5-36 horas, preferentemente 1-24 horas, preferentemente 2-12 horas, preferentemente 2,5-8 horas, preferentemente 3-6 horas.

30 En una tercera etapa, el material ácido mesoporoso que se impregna, presente en una concentración en el intervalo de 10-300 mg/ml, preferentemente 25-275 mg/ml, preferentemente 50-250 mg/ml, se pone en contacto con una solución acuosa de un precursor metálico de fórmula  $M^{+y}$  para formar un precursor de armazón organometálica mesoporosa impregnada. En una modalidad preferida, el contacto se realiza a una temperatura de hasta 80 °C, preferentemente 10-80 °C, preferentemente 15-60 °C, preferentemente 20-40 °C, preferentemente 22-30 °C, o aproximadamente a temperatura ambiente y tiene un tiempo de contacto de hasta 48 horas, preferentemente 0,5-36 horas, preferentemente 1-24 horas, preferentemente 2-12 horas, preferentemente 2,5-8 horas, preferentemente 3-6 horas.

40 En una siguiente etapa, el precursor de armazón organometálica mesoporosa que se impregna se calienta en ausencia de un solvente o se expone a un vapor volátil (es decir, una amina tal como metilamina o humedad controlada tal como vapor) en ausencia de un solvente para formar un material híbrido de la fórmula  $(M^{+y}L^x)/MPM$ , o en lo sucesivo denominado MOF/MPM. En esta etapa, los iones metálicos forman enlaces coordinados con el uno o más ligandos orgánicos, preferentemente ligandos orgánicos multidentados para formar un armazón organometálico nanocristalino en los espacios porosos del material mesoporoso. En una modalidad preferida, el calentamiento se realiza a una temperatura de hasta 300 °C, preferentemente 40-250 °C, preferentemente 60-220 °C, preferentemente 100-200 °C, preferentemente 120-190 °C, y tiene un tiempo de calentamiento de hasta 60 horas, preferentemente 12-48 horas, preferentemente 24-36 horas. En una modalidad preferida, la exposición a un vapor se realiza a una temperatura de hasta 80 °C, preferentemente 10-80 °C, preferentemente 15-60 °C, preferentemente 20-40 °C, preferentemente 22-30 °C, o aproximadamente temperatura ambiente y tiene un tiempo de calentamiento de hasta 48 horas, preferentemente 6-36 horas, preferentemente 12-24 horas. En ciertas modalidades, se puede emplear una cantidad catalítica de un aditivo específico que incluye (preferentemente 15 %), pero no se limita a, metanol, etanol, tetrahidrofurano, N,N-dimetilformamida y similares para ayudar a la formación de cristales dentro del material híbrido.

55 En algunas modalidades, el MOF/MPM se trata con un compuesto orgánico para formar otro ligando y luego se trata con al menos uno o varios metales adicionales para crear una unión con el MOF. Colectivamente, ya sean monometálicos, bimetálicos, trimetálicos o multimetálicos, esos metales pasarán a formar parte del MOF confinados con el MPM para la siguiente etapa. En otras modalidades, el MOF/MPM (mono-, bi-, tri-, polimetálico) se pone en contacto con una solución que contiene sales de catalizadores o promotores metálicos adicionales. Luego, el MOF/MPM modificado se seca y se trata con las condiciones de transformación controladas que se describen más abajo.

65 En una etapa final, el MOF o MOF/MPM que se incorpora se somete a condiciones de transformación controladas para generar el nanocatalizador confinado. La transformación controlada puede ser (1) pirólisis bajo nitrógeno u otro gas inerte: donde se obtienen nanocristales cuando la transformación se lleva a cabo bajo nitrógeno (u otro gas inerte como Ar o un gas reactivo como acetileno) para temperaturas que oscilan entre 300° C a 1000 °C. En algunas

modalidades, las temperaturas oscilan entre 300 °C y 500 °C, preferentemente 400 - 600 °C, preferentemente 500 - 700 °C, preferentemente 600 - 800 °C, preferentemente 700 - 900 °C, preferentemente 800 - 1000 °C.

5 Alternativamente, la transformación controlada puede ser (2) calcinación en una atmósfera que contiene oxígeno. Todos los materiales orgánicos se liberan a temperaturas más bajas cuando una atmósfera que contiene oxígeno está presente en el tratamiento de transformación. Los nanocatalizadores libres de carbono se obtienen para temperaturas de 300 - 600 °C, preferentemente 300 - 350 °C, preferentemente 400 - 450 °C, preferentemente 450 - 500 °C, preferentemente 500 - 550 °C, preferentemente 550 - 600 °C.

10 Alternativamente, la transformación controlada puede ser (3) reducción con una atmósfera que contiene hidrógeno. Cuando el hidrógeno está presente en la atmósfera para su transformación, las temperaturas son aún más leves (desde temperatura ambiente hasta 300 °C). La microestructura de carbono del MOF no se descompone completamente, aunque los cationes de metales de transición que decoran el nanocrystal de MOF se reducen para formar un nanocrystal metálico confinado dentro de las cavidades microporosas del MOF y/o MPM. En algunas  
15 modalidades, la temperatura para la transformación reductora es de 25 - 50 °C, preferentemente 50 - 75 °C, preferentemente 75 - 100 °C, preferentemente 100 - 125 °C, preferentemente 125 - 150 °C, preferentemente 150 - 175 °C, preferentemente 175 - 200 °C, preferentemente 200 - 225 °C, preferentemente 225 - 250 °C, preferentemente 250 - 275 °C, preferentemente 275 - 300 °C.

20 En ciertas modalidades, el nanocrystal metálico confinado está presente solo dentro de los mesoporos o espacios vacíos del material mesoporoso y homogéneamente disperso dentro de los mesoporos o espacios vacíos del material mesoporoso. Como se usa en la presente descripción, "dispuesto sobre", "incrustado" o "impregnado" describe estar total o parcialmente lleno, saturado, permeado y/o infundido. El nanocrystal metálico confinado se puede fijar  
25 sustancialmente dentro del espacio poroso del material mesoporoso. El nanocrystal metálico confinado se puede fijar al material mesoporoso de cualquier manera razonable, tal como fisisorción o quimisorción y sus mezclas. En una modalidad, superior al 10 % de los espacios porosos del material mesoporoso están ocupados por el nanocrystal metálico confinado, preferentemente superior al 15 %, preferentemente superior al 20 %, preferentemente superior al 25 %, preferentemente superior al 30 %, preferentemente superior al 35 %, preferentemente superior al 40 %, preferentemente superior al 45 %, preferentemente superior al 50 %, preferentemente superior al 55 %, preferentemente superior al 60 %, preferentemente superior al 65 %, preferentemente superior al 70 %, preferentemente superior al 75 %, preferentemente superior al 80 %, preferentemente superior al 85 %, preferentemente superior al 90 %, preferentemente superior al 95 %, preferentemente superior al 96 %, preferentemente superior al 97 %, preferentemente superior al 98 %, preferentemente superior al 99 %.  
30 Alternativamente, se pueden ocupar del 5-10 % de los espacios porosos del material mesoporoso.

35 En ciertas modalidades, el nanocrystal metálico confinado está sustancialmente presente solo dentro de los mesoporos o espacios vacíos del material mesoporoso y homogéneamente disperso en la superficie exterior del material mesoporoso, preferentemente superior al 60 % del nanocrystal metálico confinado que está ubicado en los espacios porosos y no en la superficie del material mesoporoso, preferentemente superior al 70 %, preferentemente superior al 75 %, preferentemente superior al 80 %, preferentemente superior al 85 %, preferentemente superior al 90 %, preferentemente superior al 95 %, preferentemente superior al 96%, preferentemente superior al 97 %, preferentemente superior al 98 %, preferentemente superior al 99 %. Como se usa en la presente descripción, dispersión homogénea se refiere a dispersión de manera similar o igual y se puede referir a estructura y composición  
40 uniformes. El coeficiente de variación de los nanocatalizadores distribuidos en el MPM es inferior al 10 %, preferentemente inferior al 8 %, preferentemente inferior al 6 %, preferentemente inferior al 5 %, preferentemente inferior al 4 %, preferentemente inferior al 3 %, preferentemente inferior al 2 %. La superficie del MPM generalmente está sustancialmente libre de nanocatalizadores.

50 En ciertas modalidades, el método comprende además secar al menos uno que se selecciona del grupo que consiste en el material salino mesoporoso que se impregna, el material ácido mesoporoso que se impregna, el precursor del armazón organometálico mesoporoso que se impregna y el material híbrido a una temperatura en el intervalo de 25-160 °C, preferentemente 85-150 °C, preferentemente 90-140 °C, preferentemente 100-130 °C, o aproximadamente 120 °C al vacío y con un tiempo de secado de hasta 24 horas, preferentemente 0,5-18 horas, preferentemente 1-12 horas, preferentemente 1,5-6 horas, o aproximadamente 2 horas.

55 En ciertas modalidades, el método comprende además lavar el material híbrido con agua destilada u otro solvente prótico polar y extraer agua del material híbrido en un sistema Soxhlet que recicla metanol u otro solvente prótico polar.

60 En una modalidad preferida, el material mesoporoso es al menos uno que se selecciona del grupo que consiste en un óxido metálico mesoporoso (óxido de aluminio, óxido de cerio, óxido de titanio, óxido de zirconio, óxido de magnesio, etc.), una sílice mesoporosa, un carbono mesoporoso, un polímero mesoporoso, una silicoalúmina mesoporosa (zeolita), una organosílice mesoporosa y un aluminofosfato mesoporoso, etc.). Como se usa en la presente descripción, un material mesoporoso se puede referir a un material que contiene poros con diámetros entre 2-50 nm; los materiales porosos se clasifican en varios tipos de acuerdo con el tamaño de los poros. En una modalidad preferida,  
65 el material mesoporoso tiene un por ciento de porosidad superior al 10 %, preferentemente superior al 20 %,

preferentemente superior al 25 %, preferentemente superior al 30 %, preferentemente superior al 35 %, preferentemente superior al 40 %.

5 En una modalidad preferida, el ligando orgánico ( $L^x$ ) de la sal de ligando orgánico es al menos una que se selecciona del grupo que consiste en ligandos de policarboxilato, ligandos azaheterocíclicos y sus derivados. Como se usa en la presente descripción, "ligando" se refiere a un compuesto monodentado o polidentado que se une a un metal de transición o una pluralidad de metales de transición, respectivamente. Generalmente, un resto de enlace comprende una subestructura unida covalentemente a un grupo alquilo o cicloalquilo, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que comprende de 1 a 5 anillos de fenilo, o una alquilo o arilamina que comprende grupos alquilo o cicloalquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono o grupos arilo que comprenden de 1 a 5 anillos de fenilo, y en los que un conglomerado de enlace (por ejemplo, grupos funcionales multidentados) están unidos covalentemente a la subestructura. Una subestructura cicloalquilo o arilo puede comprender de 1 a 5 anillos que comprenden todo carbono o una mezcla de carbono con átomos de nitrógeno, oxígeno, azufre, boro, fósforo, silicio y/o aluminio que forman el anillo. Típicamente, el resto de enlace comprenderá una subestructura que tiene uno o más grupos de enlace de ácido carboxílico unidos covalentemente.

20 En una modalidad preferida, el ligando orgánico ( $L^x$ ) de la sal de ligando orgánico es al menos una que se selecciona del grupo que consiste en tereftalato, benceno-1,3,5-tricarboxilato, dicarboxilato de 2,5-dioxibenceno, bifenil-4,4'-dicarboxilato y sus derivados. En una modalidad preferida, el ligando orgánico ( $L^x$ ) de la sal de ligando orgánico es al menos una que se selecciona del grupo que consiste en imidazolato, pirimidina-azolato, triazolato, tetrazolato y sus derivados. Ligandos ilustrativos adicionales adecuados incluyen, pero no se limitan a, carboxílicos bidentados (es decir, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico), carboxilatos tridentados (es decir, ácido cítrico, ácido trimésico), azoles (es decir, 1,2,3-triazol, pirrodiazol), ácido escuárico y sus mezclas.

25 En modalidades preferidas, el metal ( $M^{+y}$ ) del precursor metálico es al menos un metal de transición que se selecciona del grupo que consiste en Mg, V, Cr, Mo, Zr, Hf, Mn, Fe, Co, Cu, Ni, Zn, Ru, Al y Ga. Como se usa en la presente descripción, "ion metálico" se selecciona del grupo que consiste en elementos de los grupos Ia, IIa, IIIa, IVa a VIIIa y IB a VIb de la tabla periódica de los elementos. En ciertas otras modalidades, el precursor metálico puede comprender grupos de óxidos metálicos.

35 En una modalidad preferida, el armazón organometálica es al menos una que se selecciona del grupo que consiste en MIL-101, MIL-100, MIL-53, MOF-74, UiO-66, UiO-67, ZIF-8, ZIFs, HKUST-1,  $M_2(\text{dobpdc})$ , NU-1000, PCN-222, PCN-224 y sus derivados. Como se usa en la presente descripción, un armazón organometálico se puede referir a compuestos que consisten en iones metálicos o conglomerados coordinados con ligandos orgánicos para formar estructuras uni-, bi- o tridimensionales, con la característica especial de porosidad. Más formalmente, un armazón organometálico es una red de coordinación con ligandos orgánicos que contienen huecos potenciales. En una modalidad preferida, el MOF nanocristalino tiene un por ciento de porosidad superior al 10 %, preferentemente superior al 20 %, preferentemente superior al 25 %, preferentemente superior al 30 %, preferentemente superior al 35 %, preferentemente superior al 40 %. Los MOF se componen de dos componentes principales: un ion metálico o un conglomerado de iones metálicos y una molécula orgánica a menudo denominada conector. Las unidades orgánicas son típicamente ligandos mono, di-, tri- o tetravalentes. La elección del metal y del conector dictará la estructura y, por tanto, las propiedades del MOF. Por ejemplo, la preferencia de coordinación del metal influye en el tamaño y la forma de los poros al dictar cuántos ligandos se pueden unir al metal y en qué orientación.

45 En una modalidad preferida, el material híbrido tiene un porcentaje en peso del armazón organometálico en el intervalo de 5-50 % con relación al peso total del material híbrido, preferentemente 15-45 %, preferentemente 25-40 %, preferentemente 30-35 %, o al menos 20 %, preferentemente al menos 25 %, preferentemente al menos 30 %, preferentemente al menos 35 %, preferentemente al menos 40 %, preferentemente al menos 45 %.

50 En una modalidad preferida, el material mesoporoso (MPM) comprende mesoporos con un diámetro promedio en el intervalo de 2-50 nm, preferentemente 4-45 nm, preferentemente 6-40 nm y microporos con un diámetro promedio en el intervalo de 0,5-5,0 nm, preferentemente 1,0-4,5 nm, preferentemente 2,0-4,0 nm. En una modalidad preferida, los mesoporos, los microporos o ambos son monodispersos que tienen un coeficiente de variación inferior al 10 %, preferentemente inferior al 8 %, preferentemente inferior al 6 %, preferentemente inferior al 5 %, preferentemente inferior al 4 %, preferentemente inferior al 3 %. En una modalidad preferida, el material híbrido tiene un por ciento de porosidad superior al 10 %, preferentemente superior al 20 %, preferentemente superior al 25 %, preferentemente superior al 30 %, preferentemente superior al 35 %, preferentemente superior al 40 %. En una modalidad preferida, el material híbrido tiene una mesoporosidad reducida con relación al material mesoporoso desnudo y una microporosidad aumentada con relación al material mesoporoso desnudo.

60 En una modalidad preferida, el nanocristal metálico confinado tiene una dimensión lineal más larga promedio de menos de 10 nm, preferentemente inferior a 8 nm, preferentemente inferior a 5 nm, preferentemente inferior a 2,5 nm.

65 En una modalidad preferida, el MPM tiene un área superficial en el intervalo de 100-1200  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferentemente 200-1100  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferentemente 300-1000  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferentemente 400-900  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferentemente 500-950  $\text{m}^2/\text{g}$ ,

preferentemente 600-900 m<sup>2</sup>/g, preferentemente 700-850 m<sup>2</sup>/g, o al menos 400 m<sup>2</sup>/g, preferentemente al menos 600 m<sup>2</sup>/g, preferentemente al menos 800 m<sup>2</sup>/g, preferentemente al menos 1000 m<sup>2</sup>/g.

5 Aunque se cree que los siguientes términos se entienden bien por un experto en la técnica, las siguientes definiciones se exponen para facilitar la explicación del objeto de la patente descrito en la presente.

10 A lo largo de la presente especificación, los términos "aproximadamente" y/o "alrededor de" se pueden usar junto con valores numéricos y/o intervalos. Por el término "aproximadamente" se entiende aquellos valores próximos a un valor citado. Por ejemplo, "aproximadamente de 40 [unidades]" puede significar dentro de  $\pm 25\%$  de 40 (*por ejemplo*, de 30 a 50), dentro de  $\pm 20\%$ ,  $\pm 15\%$ ,  $\pm 10\%$ ,  $\pm 9\%$ ,  $\pm 8\%$ ,  $\pm 7\%$ ,  $\pm 6\%$ ,  $\pm 5\%$ ,  $\pm 4\%$ ,  $\pm 3\%$ ,  $\pm 2\%$ ,  $\pm 1\%$ , menos de  $\pm 1\%$ , o cualquier otro valor o intervalo de valores dentro o más abajo. Además, las frases "menos que aproximadamente [un valor]" o "mayor que aproximadamente [un valor]" se deben entender en vista de la definición del término "aproximadamente" que se proporciona en la presente descripción. Los términos "aproximadamente" y "alrededor de" pueden usar indistintamente.

15 A lo largo de la presente especificación, se proporcionan intervalos numéricos para ciertas cantidades. Se debe entender que estos intervalos comprenden todos los subintervalos de los mismos. Así, el intervalo "de 50 a 80" incluye todos los intervalos posibles en el mismo (*por ejemplo* 51-79, 52-78, 53-77, 54-76, 55-75, 60-70, etc.). Además, todos los valores dentro de un intervalo determinado pueden ser un punto final para el intervalo abarcado por el mismo (*por ejemplo* el intervalo 50-80 incluye los intervalos con puntos finales tales como 55-80, 50-75, etc.).

20 Como se usa en la presente descripción, el verbo "comprender", como se usa en esta descripción y en las reivindicaciones, y sus conjugaciones, se usan en su sentido no limitativo para referirse a que los elementos que siguen a la palabra están incluidos, pero los elementos no mencionados específicamente no están excluidos.

25 En toda la especificación se entenderá que la palabra "que comprende", o variaciones tales como "comprende" o "que comprende", implican la inclusión de un elemento, entero o etapa, o grupo de elementos, enteros o etapas, pero no la exclusión de cualquier otro elemento, entero o etapa, o grupo de elementos, enteros o etapas. La presente descripción puede adecuadamente "comprender", "consistir en" o "consistir esencialmente en" las etapas, elementos y/o reactivos descritos en las reivindicaciones.

30 Se observa, además, que las reivindicaciones pueden estar redactadas para excluir cualquier elemento opcional. Como tal, esta declaración pretende servir como base antecedente para el uso de tal terminología exclusiva como "solamente", "solo" y similares en relación con la narración de los elementos de acuerdo con la reivindicación, o el uso de una limitación "negativa".

35 A menos que se definan de cualquier otra manera, todos los términos técnicos y científicos que se usan en la presente descripción tienen el mismo significado que el comúnmente entendido por un experto en la técnica a la que pertenece esta descripción. Se describen los métodos, dispositivos y materiales preferidos, aunque cualquier método y material similar o equivalente a los descritos en la presente descripción pueden usarse en la práctica o ensayo de la presente descripción.

40 Los siguientes Ejemplos ilustran adicionalmente la descripción y no pretenden limitar el alcance. En particular, se debe entender que esta divulgación no se limita a modalidades particulares descritas, ya que tales, por supuesto, pueden variar. Se deberá entender también que la terminología que se usa en la presente descripción es para el propósito de describir modalidades particulares solamente, y no pretende ser limitante, ya que el alcance de la presente descripción se limitará solamente por las reivindicaciones anexas.

## 50 6. Ejemplos

### 6.1. Materiales y Métodos

55 Productos químicos. Todos los productos químicos se usaron tal como se recibieron de Sigma-Aldrich sin purificación adicional. Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, AlCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O, ácido 1,4-benzenodicarboxílico (H<sub>2</sub>BDC), ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (H<sub>3</sub>BTC), ácido 2-aminotereftálico (H<sub>2</sub>BDC(NH<sub>2</sub>)), 2-sulfotereftalato monosódico (H<sub>2</sub>BDC(SO<sub>3</sub>Na)), ácido 2,5-dihidroxitereftálico (H<sub>4</sub>DOBDC), ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (H<sub>2</sub>BpyDC), 2-metilimidazol (HMeIM), tetrakis(4-carboxi-fenil)-porfirina (H<sub>4</sub>TCPP). El 1,3,6,8-tetrakis(ácido p-benzoico)pireno (H<sub>4</sub>TBAPy) se sintetizó de acuerdo con el procedimiento publicado. Ver Deria, P.; Bury, W.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.: Versatile functionalization of the NU-1000 platform by solvent-assisted ligand incorporation. Chem. Commun. 2014, 50, 1965-1968. Trietilamina (TEA), N,N-dimetilformamida (DMF), el tetrahidrofurano (THF) y el metanol (MeOH) eran de calidad analítica (Sigma-Aldrich).

60 Materiales mesoporosos. La sílice (A) [75-250 μm], la sílice (B) [200-500 μm], la sílice (C) [75-200 μm] y la sílice (D) [75-150 μm] fueron amablemente suministradas por nuestro socio comercial. SBA-15 se preparó de acuerdo con el procedimiento publicado. Zhao, D. Y.; Feng, J. L.; Huo, Q. S.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D.: Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. Science 1998, 279,

548-552. MCM-41 fue proporcionado por Claytec (East Lansing, MI),  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  por Sasol (Houston, TX),  $\text{TiO}_2$  por Sachtleben (Hausach, Alemania) y  $\text{ZrO}_2$  por Mel Chemicals (Manchester, Reino Unido). Sigma-Aldrich suministró carbono mesoporoso y HayeSep A (Supelco) [100-120  $\mu\text{m}$ ]. Todos los materiales mesoporosos se desgasificaron a 120 °C durante la noche al vacío para eliminar el agua adsorbida.

5 Precusores de sales de ligando. Los precusores de sales de ligando  $\text{Na}_2\text{BDC}$  y  $\text{Na}_3\text{BTC}$  se prepararon a partir de su forma ácida en agua con la cantidad estequiométrica de  $\text{NaOH}$  necesaria para desprotonar el ácido carboxílico del conector orgánico seguido de una etapa de purificación mediante precipitación en acetona. Alternativamente, soluciones de precusores de sales de ligando para  $\text{H}_2\text{BDC}(\text{NH}_2)$ ,  $\text{H}_2\text{BpyDC}$ ,  $\text{H}_4\text{TCPP}$  y  $\text{H}_4\text{TBAP}$  y se prepararon directamente con la cantidad estequiométrica de TEA, de esta manera se omite la etapa de aislar la sal del ligando.  $\text{H}_2\text{BDC}(\text{SO}_3\text{Na})$  y HMeIM se disolvieron directamente en agua.  $\text{H}_4\text{DOBDC}$  se disolvió en THF caliente debido a la insolubilidad en agua de los polímeros de coordinación de 2,5-dioxitereftalato de sodio. El uso de sales de trietilamonio no dio lugar a la estructura MOF-74 que se desea.

15 MOF de tipo a granel. Para fines de comparación, se prepararon y activaron los siguientes MOF de acuerdo con la literatura publicada: (Cr)MIL-101(Ferey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surble, S.; Margiolaki, I.: A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. *Science* 2005, 309, 2040-2042 y Serre, C.; Millange, F.; Thouvenot, C.; Noguès, M.; Marsolier, G.; Louër, D.; Férey, G.: Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or  $\text{Cr}(\text{OH})\cdot\{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\}\cdot\{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}\}_x\cdot\text{H}_2\text{O}_y$ . *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 13519-13526), (Cr)MIL-100 (Long, P. P.; Wu, H. W.; Zhao, Q.; Wang, Y. X.; Dong, J. X.; Li, J. P.: Solvent effect on the synthesis of MIL-96(Cr) and MIL-100(Cr). *Microporous Mesoporous Mater.* 2011, 142, 489-493), (Cr)MIL-101( $\text{SO}_3\text{H}$ )(Juan-Alcaniz, J.; Giellisse, R.; Lago, A. B.; Ramos-Fernandez, E. V.; Serra-Crespo, P.; Devic, T.; Guillou, N.; Serre, C.; Kapteijn, F.; Gascon, J.: Towards acid MOFs - catalytic performance of sulfonic acid functionalized architectures. *Catal. Sci. Technol.* 2013, 3, 2311-2318), (Al)MIL-100(Volklinger, C.; Popov, D.; Loiseau, T.; Férey, G.; Burghammer, M.; Riekel, C.; Haouas, M.; Taulelle, F.: Synthesis, Single-Crystal X-ray Microdiffraction, and NMR Characterizations of the Giant Pore Metal-Organic Framework Aluminum Trimesate MIL-100. *Chem. Mater.* 2009, 21, 5695-5697), (Al)MIL-53( $\text{NH}_2$ )(Couch, S.; Denayer, J. F. M.; Baron, G. V.; Remy, T.; Gascon, J.; Kapteijn, F.: An Amine-Functionalized MIL-53 Metal-Organic Framework with Large Separation Power for  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$ . *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 6326-+), (Co, Ni)MOF-74 (Dietzel, P. D. C.; Morita, Y.; Blom, R.; Fjellvåg, H.: An In Situ High-Temperature Single-Crystal Investigation of a Dehydrated Metal-Organic Framework Compound and Field-Induced Magnetization of One-Dimensional Metal-Oxygen Chains. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2005, 44, 6354-6358 y Dietzel, P. D. C.; Panella, B.; Hirscher, M.; Blom, R.; Fjellvåg, H.: Hydrogen adsorption in a nickel based coordination polymer with open metal sites in the cylindrical cavities of the desolvated framework. *Chem. Commun.* 2006, 959-961), (Zr)UiO-66( $\text{H}_2\text{NH}_2$ )(Kandiah, M.; Nilsen, M. H.; Usseglio, S.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Tilset, M.; Larabi, C.; Quadrelli, E. A.; Bonino, F.; Lillerud, K. P.: Synthesis and Stability of Tagged UiO-66 Zr-MOFs. *Chem. Mater.* 2010, 22, 6632-6640), (Zr)UiO-67(Bpy)(Fei, H.; Cohen, S. M.: A robust, catalytic metal-organic framework with open 2,2-bipyridine sites. *Chem. Commun.* 2014, 50, 4810-4812), (Ru)HKUST-1(Kozachuk, O.; Luz, I.; Llabrés i Xamena, F. X.; Noei, H.; Kauer, M.; Albada, H. B.; Bloch, E. D.; Marler, B.; Wang, Y.; Muhler, M.; Fischer, R. A.: Multifunctional, Defect-Engineered Metal-Organic Frameworks with Ruthenium Centers: Sorption and Catalytic Properties. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2014, 53, 7058-7062), (Zn)ZIF-8(Cravillon, J.; Münzer, S.; Lohmeier, S.-J.; Feldhoff, A.; Huber, K.; Wiebcke, M.: Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework. *Chem. Mater.* 2009, 21, 1410-1412), (Zr)PCN-222(Dawei Feng; Zhi-Yuan Gu; Jian-Rong Li; Hai-Long Jiang; ZhangwenWei; Zhou, H.-C.: Zirconium-Metalloporphyrin PCN-222: Mesoporous Metal-Organic Frameworks with Ultrahigh Stability as Biomimetic Catalysts. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2012, 51, 10307-10310), (Zr)NU-1000 (Deria y otros, 2014) y  $\text{Co}_2(\text{dobpdc})$ (McDonald y otros, Cooperative insertion of  $\text{CO}_2$  in diamine-appended metal-organic frameworks. *Nature* 2015, 519, 303-+). Los espectros FTIR de estos MOF se usaron como referencia para materiales híbridos MOF/MPM. Isotermas de  $\text{N}_2$  y distribución de poros para (Cr)MIL-101( $\text{SO}_3\text{H}$ ) se incluyeron en las Figuras.

50 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Los experimentos de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se realizaron en un microscopio JEOL JEM-2000FX S/TEM con emisor LaB6 a 200 kV con una abertura de lente de condensador de 120  $\mu\text{m}$  y una abertura de lente de objetivo de 80  $\mu\text{m}$  insertada.

55 Analizador Termogravimétrico (TGA). Las mediciones de estabilidad térmica se realizaron en un analizador termogravimétrico (TGA) Mettler Toledo mediante el uso de una etapa de 5 °C/min hasta 1000 °C bajo una atmósfera de aire.

60 Isotermas de sorción de  $\text{N}_2$ . Las muestras se analizaron en un sistema Micromeritics ASAP (Área superficial acelerada y Porosimetría) 2020. Las muestras se pesaron en tubos con fritas selladas y se desgasificaron al vacío (<500  $\mu\text{m}$  Hg) con calentamiento. Inicialmente se calentaron a 150 °C y se mantuvieron durante 4 horas, y finalmente se enfriaron a temperatura ambiente y se rellenaron con  $\text{N}_2$ . Las muestras se volvieron a pesar antes del análisis. El análisis adsorptivo fue  $\text{N}_2$  a 77K. Se determinó un área superficial BET multipunto a partir de 6 mediciones a presiones relativas ( $P/P_0$ ) que oscilaban entre 0,050 y 0,300, que satisfacían los cuatro criterios sugeridos por Rouquerol. Ver Gomez-Gualdron, D. A., Moghadam, P. Z., Hupp, J. T., Farha, O. K., Snurr, R. Q.: Application of Consistency Criteria To Calculate BET Areas of Micro- And Mesoporous Metal-Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 215-224. El volumen total de poros de adsorción de un solo punto se midió cerca de la presión de saturación ( $P_0 \approx 770$  mmHg). También

se calculó el ancho de poro promedio de adsorción. La gráfica de distribución del tamaño de los poros se determinó mediante el método BJH con la ecuación de la curva de grosor de Halsey y la corrección BJH de Faas.

FTIR: Célula ATR y DRIFTS. Las mediciones de espectroscopía de absorción ATR se realizaron en el intervalo de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  con un espectrómetro FTIR Perkin Elmer Spectrum 100. Los experimentos DRIFTS "in situ" se llevaron a cabo en una célula de Mantis religiosa mediante la inyección de un flujo de nitrógeno saturado con agua para ayudar a la cristalización en fase de vapor a 120 °C.

## 6.2. Ejemplos de transformación de un solo nanocrystal a un solo nanocatalizador

Como ejemplos del alcance del enfoque descrito en la presente descripción, se han preparado nanocristales de metal único y de óxido metálico mediante procedimientos de transformación controlados mediante el uso de nanocristales de MOF soportados que se seleccionan sobre sílice mesoporosa como precursores. Además, los nanocristales de óxido metálico bimetalico también se han preparado mediante una modificación posterior a la síntesis (PSM) adicional de varias etapas de los precursores híbridos MOF llevada a cabo antes de la transformación controlada, que incluye una funcionalización en fase gaseosa (ver la Tabla 1 y las Figuras 1 y 2) (Servalli, M.; Ranocchiaro, M.; Van Bokhoven, J. A.: Fast and high yield post-synthetic modification of metal-organic frameworks by vapor diffusion. Chemical Communications 2012, 48, 1904-1906) seguido de una metalación selectiva (Zhang, X.; Llabrés i Xamena, F. X.; Corma, A.: Gold(III) - Metal Organic Framework Bridges the Gap between Homogeneous and Heterogeneous Gold Catalysts. Journal of Catalysis 2009, 265, 155-160).

## 6.3. Ejemplo del enfoque de síntesis: bimetalico [PdCl-SI-(Zr)UiO-66(NH<sub>2</sub>)/SBA-15] precursor del catalizador

El precursor Bimetalico [PdCl-SI-(Zr)UiO-66(NH<sub>2</sub>)/SBA-15] se preparó mediante síntesis en estado sólido siguiendo este procedimiento general: 1) impregnación de humedad incipiente en varias etapas de soluciones precursoras de MOF en SBA-15, 2) tratamiento en condiciones específicas, 3) tratamiento de lavado general, 4) funcionalización posterior a la síntesis en fase de vapor (estado sólido) y 5) metalización posterior a la síntesis en fase líquida. Todos los precursores bimetalicos [M<sub>2</sub>-Z-(M<sub>1</sub>)MOF/MPM] se pueden preparar mediante el siguiente procedimiento general (etapas de la 1 a 5) como se describió anteriormente (Cirujano y otros, 2017 y solicitud de patente PCT/PCT/US2017/046231). Los precursores monometalicos [(M<sub>1</sub>)MOF/MPM] se preparan siguiendo solo las tres primeras etapas (1-3).

Impregnación de humedad incipiente en varias etapas de la solución precursora de MOF en SBA-15:

Primero, una solución precursora de sal de ligando (TEA)<sub>2</sub>BDC(NH<sub>2</sub>) se preparó al disolver H<sub>2</sub>BDC(NH<sub>2</sub>) (1,5 g) de carga y TEA (2,5 ml) en 35 ml de agua. En segundo lugar, se impregnaron 10 g de SBA-15 evacuado (durante la noche al vacío a 120 °C) con la solución (TEA)<sub>2</sub>BDC(NH<sub>2</sub>) y luego se secó a 50 °C al vacío en un rotavapor durante 2 h. Subsecuentemente, el intermediario seco resultante [(TEA)<sub>2</sub>BDC(NH<sub>2</sub>)/SBA-15] se colocó en un reactor de lecho fluidizado donde primero se trató con un flujo de nitrógeno saturado con HCl concentrado (37 %) durante 2 horas a temperatura ambiente y finalmente se purgó con un flujo de nitrógeno durante 2 h para eliminar el exceso de HCl. Posteriormente, la solución precursora de sal metálica, preparada al disolver 2,5 g de ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O en 30 ml de agua, se usó para impregnar la sílice mesoporosa [H<sub>2</sub>BDC(NH<sub>2</sub>)/SBA-15]. El sólido resultante [ZrOCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>BDC(NH<sub>2</sub>)/SBA-15] finalmente se secó a 50 °C al vacío en un rotavapor durante 2 h. Todas las etapas de impregnación se realizaron mediante impregnación en humedad incipiente.

Tratamiento en condiciones específicas:

El intermediario sólido seco [ZrOCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>BDC(NH<sub>2</sub>)/SBA-15] junto con un aditivo (15 % en peso de H<sub>2</sub>O) se colocó en un vial de centelleo o en una botella de vidrio Pyrex tapada con un grifo de teflón y se calentó en un horno a 120 °C durante 2 h.

Procedimiento general de lavado:

Después de enfriar, el precursor resultante [(Zr)UiO-66(NH<sub>2</sub>)/SBA-15], que contiene 18,6 % en peso de nanocristales de (Zr)UiO-66(NH<sub>2</sub>), se lavó minuciosamente con agua destilada en un embudo de filtración. Subsecuentemente, el material se lavó adicionalmente durante la noche en un extractor Soxhlet con MeOH. Todos los materiales se activaron durante la noche a 120 °C al vacío.

Funcionalización posterior a la síntesis en fase de vapor:

El precursor evacuado [(Zr)UiO-66(NH<sub>2</sub>)/SBA-15] (1 gramo) y un tubo que contiene salicilaldehído (1 ml) se colocaron por separado en un Schlenk. Subsecuentemente se cerró el Schlenk al vacío y se calentó a 100 °C durante la noche en una estufa. El color del material cambia de amarillo pálido a naranja tras la exposición al vapor de salicilaldehído, lo que indica la formación del enlace covalente de imina entre el MOF y el salicilaldehído que conduce a un sólido que contiene grupos salicilidenimina (o base de Schiff, Z = Si). Este material corresponde al intermediario [SI-(Zr)UiO-66(NH<sub>2</sub>)/SBA-15].

Metalación posterior a la síntesis en fase líquida:

El catión metálico se queló al material intermediario que contiene la base de Schiff [SI-(Zr)UiO-66(NH<sub>2</sub>)/SBA-15] remojándolo durante 2-3 horas a temperatura ambiente en una solución que contenga PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN) (200 mg) en THF (5 ml). Posteriormente el material se lavó con MeOH y se secó a 80 °C al vacío para obtener el precursor [PdCl-SI-(Zr)UiO-66(NH<sub>2</sub>)/SBA-15] que contiene 1,7 % en peso de Pd, de acuerdo con XRF. De la misma manera, se pueden incorporar varios otros cationes metálicos en el intermediario de base de Schiff [SI-(Zr)UiO-66(NH<sub>2</sub>)/SBA-15], como Au, Pt, Ag, Cu, Ni, ... Vea los ejemplos en la Tabla 1.

Para preparar nanocatalizadores bimetálicos adicionales, las etapas son las siguientes. En una primera etapa, se realiza un PSM selectivo de los grupos amino libres ubicados en los ligandos de numerosas estructuras MOF, como (Zr)UiO-66(NH<sub>2</sub>), (Al)MIL-53(NH<sub>2</sub>), (Ti)MIL-125(NH<sub>2</sub>), (Zn)IRMOF-3(NH<sub>2</sub>), (V)MIL-101(NH<sub>2</sub>), (Fe)MIL-53(NH<sub>2</sub>), entre otros, se han funcionalizado mediante tratamiento en fase gaseosa con vapor de salicilaldehído a 110 °C para convertir completamente los grupos amino en ligandos de base de Schiff (salicilideno-imina, SI) (ver Figura 1 y Figura 2). La Figura 5 muestra la caracterización FTIR de la conversión de grupos amino en ligandos de base de Schiff (SI) durante las etapas posteriores de la síntesis. Subsecuentemente, numerosos cationes metálicos se han quelado selectivamente a la base de Schiff resultante al sumergir el material sólido en una solución que contiene una sal metálica, como Pd, Pt, Au, Cu, Ni, Mo, Ir, Rh, entre otras. Las tasas de funcionalización más rápidas observadas para los híbridos de MOF en comparación con los MOF a granel se deben principalmente al tamaño de partícula más pequeño, la excelente dispersión de los nanocristales de MOF dentro de las sílices mesoporosas y la concentración de nanocristales de MOF en la superficie del soporte. Por ejemplo, se han observado tasas de funcionalización más bajas para SBA-15 con canales monodimensionales de 9 nm que para la sílice A, que es una sílice mesoporosa que exhibe cavidades tridimensionales no regulares de 30 nm. Por lo tanto, nuestro novedoso enfoque dará lugar a un catalizador estructurado y bien definido tras la transformación mediante la selección del óxido metálico adecuado en el conglomerado MOF (M<sub>1</sub> = Zr, Al, Ti, Zn, V, Fe, ...) e incorporación en el SI de otro metal seleccionado (M<sub>2</sub> = Pd, Pt, Cu, Ni, Co, Mo, Au, ...). La morfología y composición de los nanocatalizadores resultantes dependerá del tratamiento de transformación y de la dimensionalidad del mesoporo de la sílice que se seleccione.

#### 6.3.1. Ejemplo de transformación controlada: Pirólisis bajo nitrógeno u otro gas inerte

Los nanocristales metálicos se obtienen cuando la transformación se realiza bajo nitrógeno u otro gas inerte a temperaturas que oscilan entre 300 y 1000 °C. En algunas modalidades, este tratamiento transforma la composición orgánica de los nanocristales de MOF en especies carbonosas. Sin embargo, los datos de análisis elemental y TGA revelan que la "descarbonización" completa de los nanocristales MOF que conduce a nanocatalizadores bimetálicos libres de carbono o grafeno tiene lugar para temperaturas de pirólisis superiores a 600-700 °C. Esto en contrasta con el MOF a granel (por encima de 100 nm) (ver la Figura 5, comparación de TGA FTIR), en el que quedan estructuras carbonosas microporosas tras el tratamiento. Ver Tang, J.; Salunkhe, R. R.; Zhang, H.; Malgras, V.; Ahamad, T.; Alshehri, S. M.; Kobayashi, N.; Tominaka, S.; Ide, Y.; Kim, J. H.; Yamauchi, Y.: Bimetallic Metal-Organic Frameworks for Controlled Catalytic Graphitization of Nanoporous Carbons. *Scientific Reports* 2016, 6, 30295; Masoomi, M. Y.; Morsali, A.: Applications of metal-organic coordination polymers as precursors for preparation of nano-materials. *Coordination Chemistry Reviews* 2012, 256, 2921-2943; Wezendonk, T. A.; Santos, V. P.; Nasalevich, M. A.; Warringa, Q. S. E.; Dugulan, A. I.; Chojecki, A.; Koeken, A. C. J.; Ruitenbeek, M.; Meima, G.; Islam, H. U.; Sankar, G.; Makkee, M.; Kapteijn, F.; Gascon, J.: Elucidating the Nature of Fe Species during Pyrolysis of the Fe-BTC MOF into Highly Active and Stable Fischer-Tropsch Catalysts. *ACS Catalysis* 2016, 6, 3236-3247. Se puede usar pirólisis a temperatura más baja (<500 °C) para evitar la liberación de carbono de los nanocatalizadores. La Figura 4a muestra imágenes STEM del nanocatalizador que se prepara por calentamiento en una atmósfera inerte.

#### 6.3.2. Ejemplo de transformación controlada: Calcinación en una atmósfera que contiene oxígeno

Toda la composición orgánica se libera a temperaturas más bajas cuando se usa oxígeno para el tratamiento de transformación. Los nanocatalizadores bimetálicos libres de carbono se obtienen para temperaturas superiores a 300-600 °C. La Figura 4b muestra imágenes STEM del nanocatalizador que se prepara mediante calcinación en una atmósfera que contiene oxígeno.

#### 6.3.3. Ejemplo de transformación controlada: Reducción con una atmósfera que contiene hidrógeno.

Cuando se usa una atmósfera que contiene hidrógeno, se produce una transformación controlada a temperaturas más suaves (desde temperatura ambiente hasta 300 °C). Bajo estas condiciones, la microestructura de carbono del MOF no se descompone completamente, aunque los cationes de metales de transición que decoran el nanocristal de MOF se reducen para formar un nanocristal monometálico confinado dentro de las cavidades microporosas del MOF. La formación de nanocristales metálicos subnanométricos está confinada dentro del MOF microporoso. La Figura 4c muestra imágenes STEM del nanocatalizador que se prepara por reducción en una atmósfera que contiene hidrógeno.

## 6.4. Ejemplos del alcance de la descripción

En la Tabla 1 se muestran algunos ejemplos de nanocristales soportados que se preparan mediante nuestro nuevo enfoque. La selección de estos materiales no limita la preparación de otras estructuras.

Tabla 1. Ejemplo de catalizadores monometálicos y bimetálicos que se preparan mediante el enfoque de "cristales individuales a nanocatalizadores individuales".

precursor de MOF	Tratamiento	MPM	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	Fórmula
Ru-HKUST-1	N <sub>2</sub> , 900 °C	S150A	Ru	-	Ru/S150A
(Co)MOF-74	N <sub>2</sub> , 750 °C	SBA-15	Co	-	Co/SBA-15
(Ni)MOF-74	N <sub>2</sub> , 750 °C	SBA-15	Ni	-	Ni/SBA-15
(Zr)UiO-66(NH <sub>2</sub> )	N <sub>2</sub> , 900 °C	S150A	Zr	-	ZrO <sub>2</sub> /S 150A
(Fe)MIL-100	N <sub>2</sub> , 500 °C	S150A	Fe	-	FeC/S 150A
(Fe)MIL-100	O <sub>2</sub> , 500 °C	S150A	Fe		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /S150A
(V)MIL-101(NH <sub>2</sub> )	N <sub>2</sub> , 900 °C	S150A	V		VO <sub>x</sub> /S150A
PdCl-SI-(Zr)UiO-66(NH <sub>2</sub> )	O <sub>2</sub> , 500 °C	SBA-15	Zr	Pd	PdZrO <sub>2</sub> /S150A
PdCl-SI-(Zr)UiO-66(NH <sub>2</sub> )	N <sub>2</sub> , 900 °C	SBA-15	Zr	Pd	PdZrO <sub>2</sub> /SBA-15
PdCl-SI-(Zr)UiO-66(NH <sub>2</sub> )	H <sub>2</sub> , 200 °C	SBA-15	Zr	Pd	Pd/(Zr)UiO-66(NH <sub>2</sub> )/SBA-15
RuCl <sub>2</sub> -SI-(Zr)UiO-66(NH <sub>2</sub> )	N <sub>2</sub> , 900 °C	S150A	Zr	Ru	RuZrO <sub>2</sub> /S150A
IrCl <sub>2</sub> -SI-(Zr)UiO-66(NH <sub>2</sub> )*	N <sub>2</sub> , 900 °C	S150A	Zr	Ir	IrZrO <sub>2</sub> /S150A
RhCl <sub>2</sub> -SI-(Zr)UiO-66(NH <sub>2</sub> )	N <sub>2</sub> , 900 °C	S150A	Zr	Rh	RhZrO <sub>2</sub> /S150A
PdCl-SI-(Al)MIL-53(NH <sub>2</sub> )	N <sub>2</sub> , 900 °C	S150A	Al	Pd	PdAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /S150A
AuCl <sub>2</sub> -SI-(Ti)MIL-125(NH <sub>2</sub> )	N <sub>2</sub> , 650 °C	S150A	Ti	Au	RuTiO <sub>2</sub> /S150A

## 6.5. Ejemplo de aplicación: síntesis avanzada de amoníaco

Más abajo se describen experimentos que demuestran la aplicación de la invención a la síntesis de amoníaco. Ru/SiO<sub>2</sub> se sintetizó con buen rendimiento, al proporcionar material para realizar pruebas en un microrreactor de lecho fijo de 2 gramos. Antes de que se conviertan en nanocatalizadores, la estructura de Ru-HKUST-1 se confirmó mediante difracción de rayos X (XRD), espectroscopía infrarroja transformada de Fourier (FTIR) y medición del área superficial BET que muestra un aumento en el área superficial del compuesto de sílice correlacionado con la presencia de MOF. Luego, Ru-HKUST-1 se convirtió en nanopartículas de rutenio mediante el uso de un tratamiento térmico a 900 °C con una rampa de temperatura lenta. A temperaturas superiores a 400 °C, la gran área superficial y la estructura de largo alcance del MOF se descomponen a medida que ciertos componentes del conector orgánico se gasifican y se liberan como CO<sub>2</sub>. El rutenio monoatómico se libera del complejo y se deposita en la superficie entre los fragmentos orgánicos residuales. La aglomeración de átomos de rutenio se produce a alta temperatura y se forman nanopartículas de rutenio pequeñas y bien dispersas en la superficie del soporte. Se siguió un procedimiento de promoción de la literatura mediante el uso de nitratos de bario y cesio, que han demostrado promover la síntesis de amoníaco con catalizadores de rutenio (Bielawa, H.; Hinrichsen, O.; Birkner, A.; Muhler, M.: The ammonia-synthesis catalyst of the next generation: Barium-promoted oxide-supported ruthenium. *Angewandte Chemie-International Edition* 2001, 40, 1061-1063). La promoción se logró mediante deposición húmeda de sales de nitrato de bario y cesio de soluciones acuosas sobre la superficie de Ru/SiO<sub>2</sub>, lo que dio lugar al catalizador Ru/SiO<sub>2</sub> promovido por bario y cesio.

Pruebas de Ru/SiO<sub>2</sub> tratados térmicamente. Se realizó un catalizador para medir la actividad en comparación con un catalizador de magnetita convencional usado comercialmente. El catalizador se cargó en un microrreactor de lecho empacado y, tras la reducción in situ durante un período de 2 días, se introdujeron hidrógeno y nitrógeno en el reactor a una presión total de 90 bar a una velocidad espacial horaria del gas (GHSV) de 15 000 h<sup>-1</sup>. La temperatura del reactor era 470 °C. El catalizador se probó durante 4 horas después de la reducción. El catalizador mostró una velocidad de producción promedio de amoníaco de 4,59 g<sub>NH3</sub>/g<sub>meta</sub>/h.

Tabla 2: Comparación de Ru/SiO<sub>2</sub> y características y rendimiento del catalizador comercial para la producción de amoníaco.

Material	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	%Ru	%Cs	%Ba	%Si	Producción de NH <sub>3</sub> (g <sub>NH3</sub> /g <sub>meta</sub> /h)
Ru/SiO <sub>2</sub>	188,5	3,7	27,7	8,9	25,9	4,59
Magnetita comercial		N/A	N/A	N/A	N/A	1,06

## 6.6. Ejemplo de aplicación: portadores líquidos de hidrógeno orgánico

Para ilustrar un ejemplo de la amplia aplicación de los catalizadores resultantes mediante el aprovechamiento de sus características únicas, se usan para una plataforma catalíticamente activa para un concepto pionero, los portadores de hidrógeno de nanorreactores fluidizados (en adelante FNHC), que consisten en sílice mesoporosa fluidizada en su interior (en la presente descripción, nanorreactores fluidizados, FN). Los OHC consisten en el almacenamiento químico de hidrógeno mediante la unión de H<sub>2</sub> a moléculas pobres en hidrógeno mediante reacciones de hidrogenación catalítica, que se pueden liberar mediante deshidrogenación catalítica. El H<sub>2</sub> unido puede usarse como combustible para varias aplicaciones, que van desde estaciones de servicio de hidrógeno "fuera de bordo" realistas hasta la generación futurista de hidrógeno "a bordo" en plataformas móviles, como automóviles o naves espaciales (Preuster,

P.; Papp, C.; Wasserscheid, P.: Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs): Toward a Hydrogen -free Hydrogen Economy. *Accounts of Chemical Research* 2017, 50, 74-85.)

5 Con el fin de evaluar este concepto, se impregnó un 33 % en peso de N-etilcarbazol (C) sobre un 1,7 % en peso de Pd/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> preparado a partir de PdCl/Si/UiO-66(NH<sub>2</sub>)/SiO<sub>2</sub> tratado a 900 °C bajo nitrógeno. El FNHC pobre en hidrógeno resultante (H<sub>0</sub>-FNHC) se cargó en un reactor de bomba Parr y se presurizó a 800 psig con H<sub>2</sub> a temperatura ambiente. El reactor se calentó hasta 220 °C y se mantuvo hasta que la presión disminuyó y subsecuentemente se estabilizó, lo que indica por lo tanto el final de la etapa de hidrogenación (ver Figura 6). Se analizó una alícuota (5 mg) de FNHC cargado de hidrógeno (H<sub>x</sub>-FNHC) mediante la extracción del N-etilcarbazol cargado con H<sub>2</sub> (H<sub>x</sub>-C) con CHCl<sub>3</sub> y se analizó en un GC. Hidrogenación completa de H<sub>0</sub>-C a H<sub>x</sub>-C que contiene 93,0 % de H<sub>12</sub>-C, 3,6 % de H<sub>6</sub>-C y 3,4 % de H<sub>4</sub>-C, de acuerdo con el análisis de GC. Con el fin de demostrar la reversibilidad, el H<sub>x</sub>-FNHC se presurizó a 30 psig de H<sub>2</sub> y se calentó hasta 220 °C con mantenimiento hasta que la presión aumentó y se estabilizó, lo que indica el final de la etapa de deshidrogenación. El análisis de los OHC descargados de H<sub>2</sub> extraídos del FNHC reveló un 74,3 % de compuesto deshidrogenado completo (H<sub>0</sub>-C) mezclado con el 22 % restante de H<sub>6</sub>-C y 3,7 % de H<sub>12</sub>-C.

#### 15 6.7. Ejemplo de aplicación: Combustibles líquidos sintéticos

20 Los catalizadores de Fe se prepararon mediante conversión directa de (Fe)MIL-100/SiO<sub>2</sub> mediante el uso de dos condiciones de transformación diferentes a 500 °C, aire y nitrógeno, para formar Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> y FeC/SiO<sub>2</sub>, respectivamente. Estos dos catalizadores fueron evaluados para la transformación térmica de CO<sub>2</sub> a los combustibles mediante el uso de hidrógeno. Un ejemplo de algunos de los resultados que se obtienen por estos catalizadores que contienen cargas variables de Fe a 320 °C, 30 bar y GHSV de 4000 h<sup>-1</sup> se muestran en las Figuras 7 y 8. (Wei, J.; Ge, Q.; Yao, R.; Wen, Z.; Fang, C.; Guo, L.; Xu, H.; Sun, J.: Directly converting CO<sub>2</sub> into a gasoline fuel. *Nature Communications* 2017, 8, 15174-82.)

25 Debe entenderse que la descripción anterior es solo representativa de modalidades y ejemplos ilustrativos. Para comodidad del lector, la descripción anterior se ha centrado en un número limitado de ejemplos representativos de todas las modalidades posibles, ejemplos que enseñan los principios de la descripción. La descripción no ha intentado enumerar exhaustivamente todas las posibles variaciones o incluso combinaciones de aquellas variaciones descritas. 30 El hecho de que es posible que no se hayan presentado modalidades alternativas para una porción específica de la descripción, o que otras modalidades alternativas no descritas puedan estar disponibles para una parte, no se debe considerar una exención de responsabilidad de esas modalidades alternativas. Un experto apreciará que muchas de esas modalidades no descritas implican diferencias en tecnología y materiales en lugar de diferencias en la aplicación de los principios de la descripción. En consecuencia, no se pretende que la descripción se limite a menos del alcance 35 establecido en las siguientes reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para preparar un nanocatalizador metálico confinado dentro de un material mesoporoso (MPM) que comprende: (a) impregnar al menos uno o más compuestos orgánicos  $[A_x(L^{-x})]$ , que comprende uno o más ligandos multidentados, que se seleccionan del grupo que consiste en tereftalato, benceno-1,3,5-tricarboxilato, dicarboxilato de 2,5-dioxibenceno, bifenil-4,4'-dicarboxilato, imidazolato, pirimidina-azolato, triazolato y tetrazolato, capaces de formar enlaces de coordinación con al menos un ion metálico, sobre el material mesoporoso para formar un primer intermediario  $[A_x(L^{-x})/MPM]$ ; (b) exponer el primer intermediario  $[A_x(L^{-x})/MPM]$  a un ácido en fase gaseosa para formar un segundo intermediario  $[H_x(L^{-x})/MPM]$ ; (c) añadir al segundo intermediario  $[H_x(L^{-x})/MPM]$  una solución solvente de uno o más iones metálicos  $M_1^{+y}$ ,  $M_2^{+y}$ ,  $M_3^{+y}$  que se seleccionan del grupo que consiste en Al, Au, Ce, Co, Fe, Ir, Mo, Ni, Pd, Rh, Ru, Ti, V y Zr para formar enlaces de coordinación con el uno o más ligandos multidentados para producir un precursor de armazón organometálica (MOF) confinado dentro de un material mesoporoso [MOF/MPM], y caracterizado por (d) tratar el precursor de la etapa (c) [MOF/MPM] en condiciones de transformación controladas que se seleccionan de
- 10 (i) pirólisis a una temperatura de 300 °C a 1000 °C en una atmósfera de gas inerte,  
 (ii) calcinación a una temperatura de 300 °C a 600 °C en una atmósfera que contiene oxígeno gaseoso, o  
 (iii) reducción con hidrógeno a una temperatura de 25 °C a 300 °C,
- 15 en donde las condiciones de transformación controlada provocan que más del 90 % del carbono en el MOF se libere del [MOF/MPM], o que el 50 %  $\pm$  10 % del carbono en el MOF se libere del [MOF/MPM], para formar el nanocatalizador metálico confinado dentro del material mesoporoso.
- 20 2. El método de la reivindicación 1, en donde la etapa (c) comprende además la etapa (c)(1) que comprende poner en contacto el precursor de la etapa (c) [MOF/MPM] con uno o más compuestos orgánicos (Z), que se seleccionan de salicil aldehído, cloro-oxoacetato de etilo, piridina aldehído, hidroximetilfosfina, pirrol aldehído, etilendiamina, picolinato, dimetilglioximato, 2,2',2''-terpiridina, 1,4,7,10-trietilentetramina, 1,4,8,11-trietilentetramina, fenantrolina y bisdifenilfosfinoetano o fosfina aldehído para preparar un segundo ligando multidentado capaz de formar enlaces de coordinación [Z/MOF/MPM] y la etapa (c)(2) añadir una solución solvente de uno o más iones metálicos adicionales que se seleccionan del grupo que consiste en Al, Au, Ce, Co, Fe, Ir, Mo, Ni, Pd, Rh, Ru, Ti, V y Zr para formar un precursor de MOF modificado con el uno o más iones metálicos adicionales confinados dentro del material mesoporoso [MOF/MPM],
- 25 3. El método de la reivindicación 2, en donde el ligando en la etapa (c)(1) comprende un sitio de unión a metal para formar complejos con un segundo ion metálico.
- 30 4. El método de la reivindicación 1, en donde el tratamiento en la etapa (d) en condiciones de transformación controladas es pirólisis a una temperatura de 300 °C a 1000 °C en una atmósfera de gas inerte.
- 35 5. El método de la reivindicación 1, en donde el tratamiento en la etapa (d) en condiciones de transformación controladas es la calcinación a una temperatura de 300 °C a 600 °C en una atmósfera que contiene oxígeno gaseoso.
- 40 6. El método de la reivindicación 1, en donde el tratamiento en la etapa (d) en condiciones de transformación controladas es la reducción con hidrógeno a una temperatura de 25 °C a 300 °C.
- 45 7. El método de la reivindicación 1, en donde el nanocatalizador metálico confinado es (i) monometálico, (ii) bimetálico, (iii) tiene 3 o más metales.
- 50 8. El método de la reivindicación 1, en donde el nanocatalizador metálico confinado dentro del material mesoporoso tiene un diámetro inferior a 10 nm.
- 55 9. El método de la reivindicación 1, en donde el material mesoporoso es un óxido metálico mesoporoso, una sílice mesoporosa, un carbono mesoporoso, un polímero mesoporoso, una silicoalúmina (zeolita) mesoporosa, una organosílice mesoporosa o un aluminofosfato mesoporoso.
- 60 10. El método de la reivindicación 9, en donde el óxido metálico mesoporoso es óxido de aluminio, óxido de cerio, óxido de titanio, óxido de zirconio u óxido de magnesio.
- 65 11. El método de la reivindicación 9, en donde el material mesoporoso es un carbono mesoporoso.
12. El método de la reivindicación 1, en donde el material mesoporoso tiene un área superficial de 100 m<sup>2</sup>/g a 1000 m<sup>2</sup>/g.

13. El método de la reivindicación 1, en donde los iones metálicos en la etapa (c) se seleccionan del grupo que consiste en Al, Co, Fe, Ni, Ru y Zr o sus combinaciones.
14. El método de la reivindicación 1, en donde el ligando multidentado para el MOF se selecciona del grupo que consiste en tereftalato, benceno-1,3,5-tricarboxilato, dicarboxilato de 2,5-dioxibenceno y bifenil-4,4'-dicarboxilato.
- 5
15. El método de la reivindicación 1, en donde el material mesoporoso se selecciona del grupo que consiste en, MCM-41 o SBA-15.
- 10
16. El método de la reivindicación 1, en donde el nanocatalizador metálico confinado dentro del material mesoporoso se hace reaccionar además con complejos metálicos organometálicos adicionales o sales metálicas y/o con polímeros, precursores de ligandos organometálicos, compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, compuestos orgánicos que contienen fósforo, compuestos que contienen azufre, compuestos orgánicos que contienen boro, sales de haluro, haluros orgánicos o átomos metálicos añadidos mediante deposición de capas atómicas o deposición química de vapor.
- 15
17. Un catalizador fabricado mediante el método de la reivindicación 1.
18. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 17, que comprende además un promotor metálico añadido.
- 20
19. El uso del catalizador de acuerdo con la reivindicación 17 para catalizar reacciones de amoxidación de alquenos, epoxidación de alquenos, síntesis de amoníaco, reacciones de carboxilación, reacciones de metanación de CO<sub>2</sub>, conversión de CO<sub>2</sub> a combustible, síntesis directa de metanol a partir de metano, reformación de metano seco, oxidación electrocatalítica de amoníaco, reacciones electrocatalíticas de reducción de oxígeno, síntesis de Fischer-Tropsch, hidro-/deshidrogenación de portadores de hidrógeno orgánicos líquidos, reacciones de esterificación de hidrotratamiento e hidroprocesamiento, síntesis de metanol a partir de gas de síntesis, reacciones inversas de desplazamiento del gas de agua, o reacciones de desplazamiento del gas de agua.
- 25

FIGURA 1

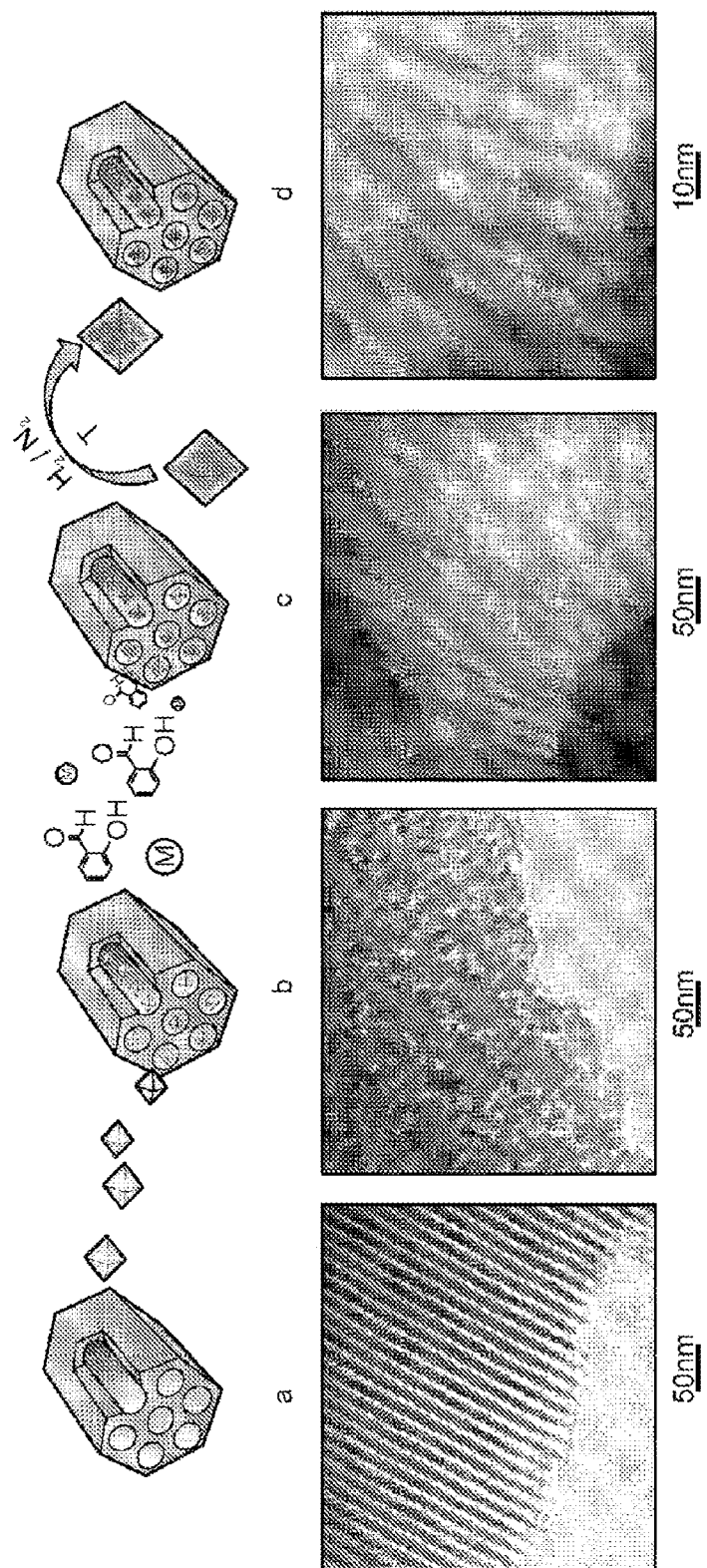


FIGURA 2

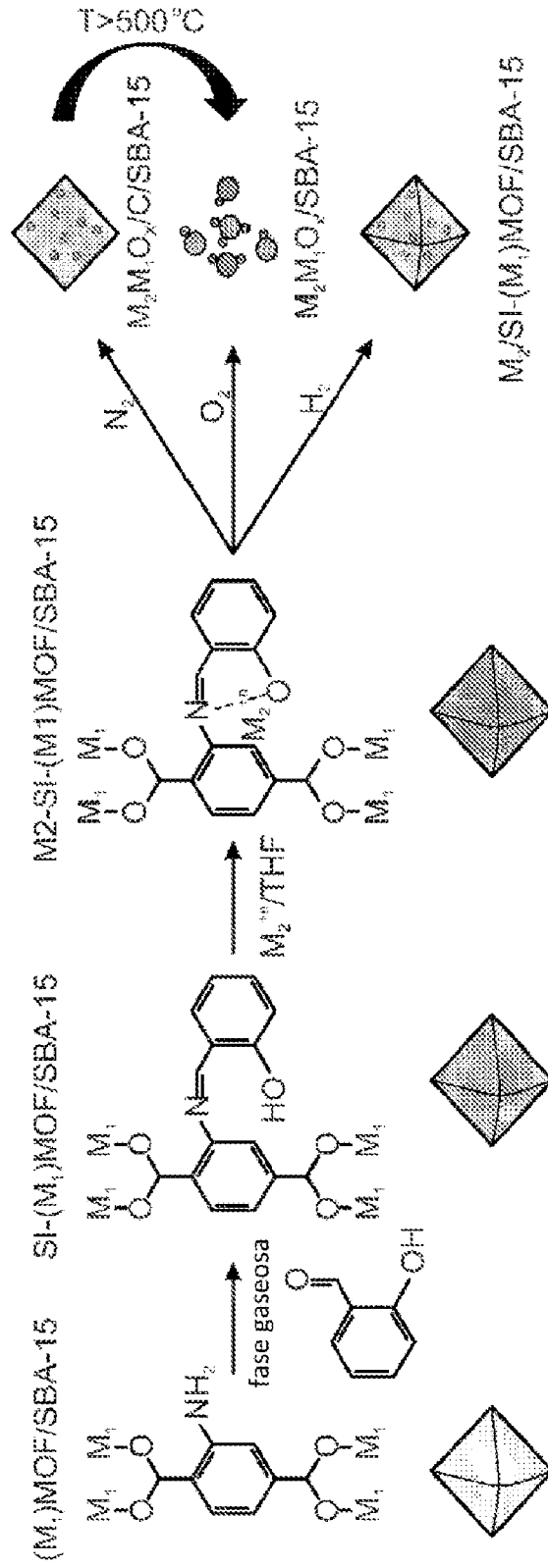


FIGURA 3

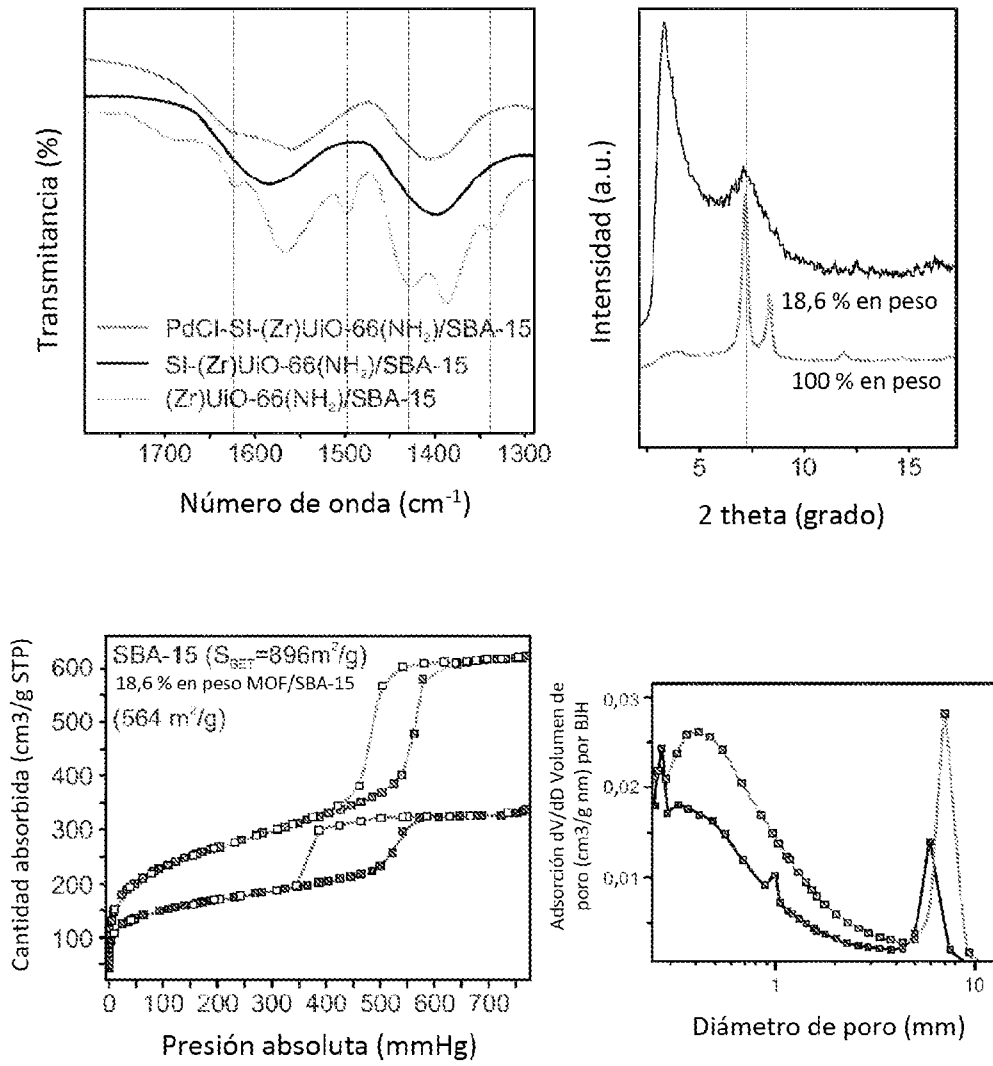


FIGURA 4A

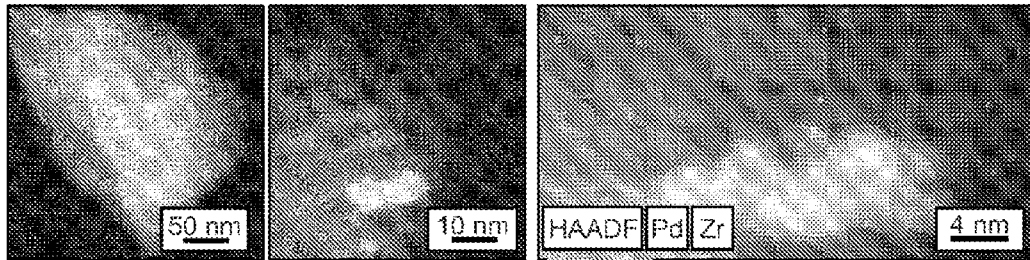


FIGURA 4B

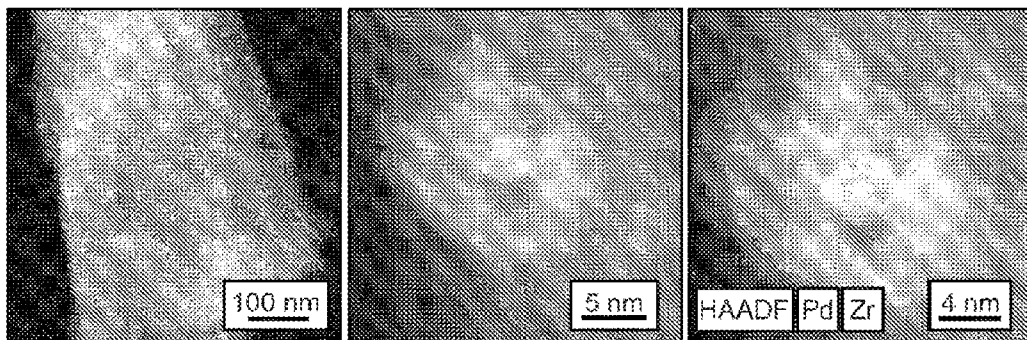


FIGURA 4C

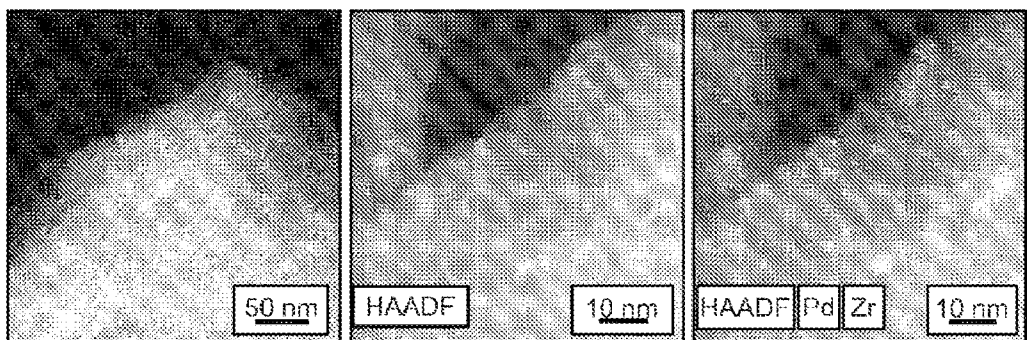


FIGURA 5

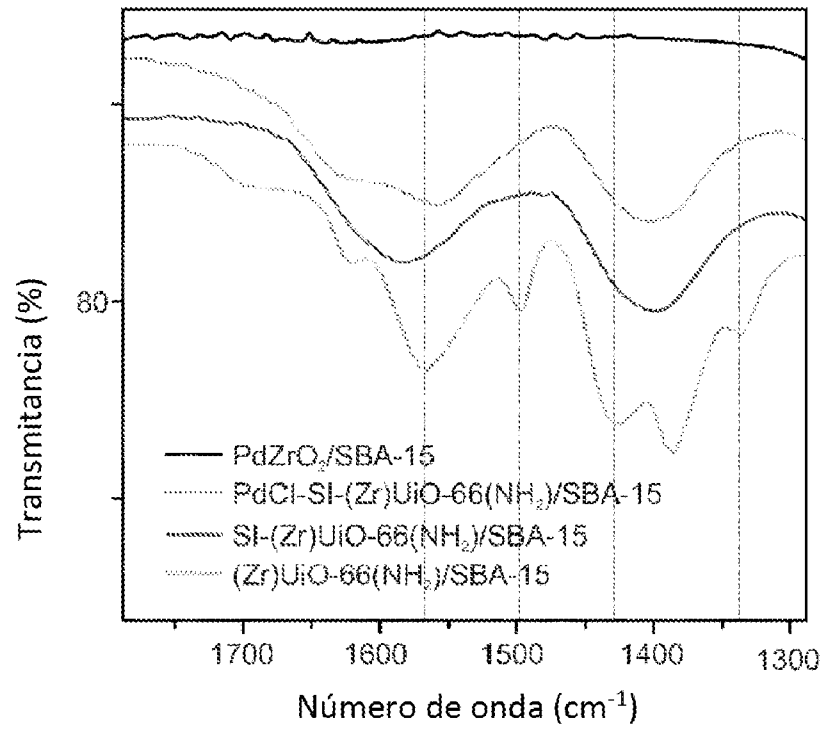
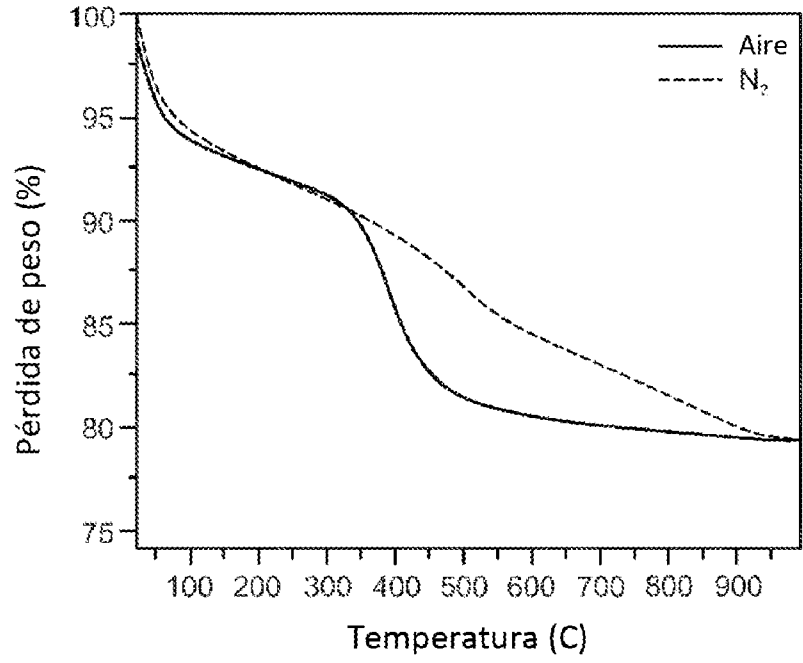


FIGURA 6

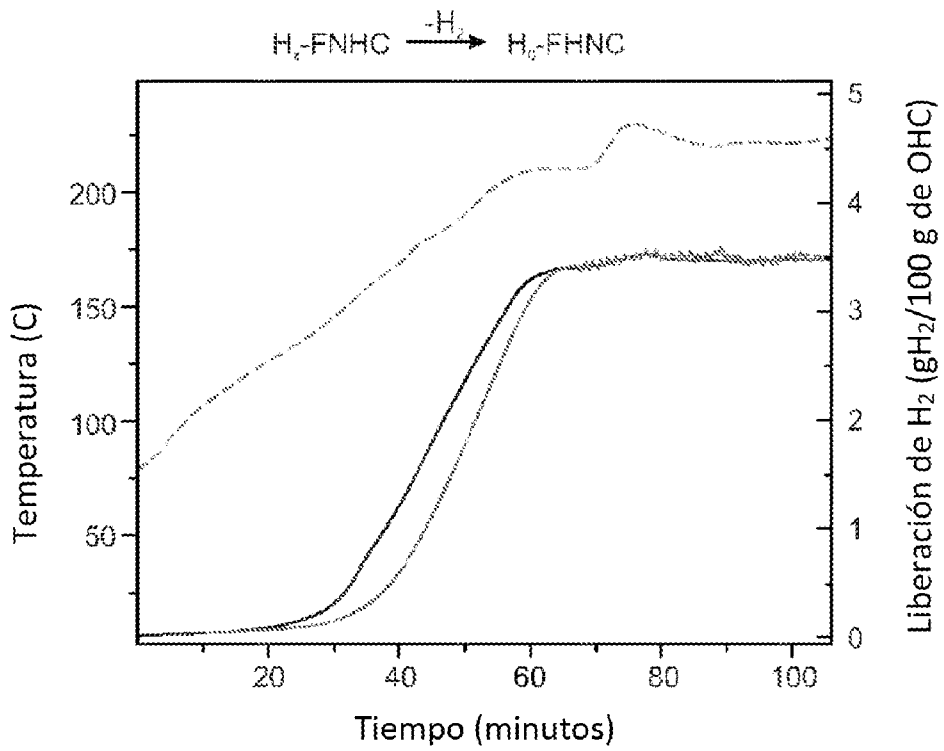
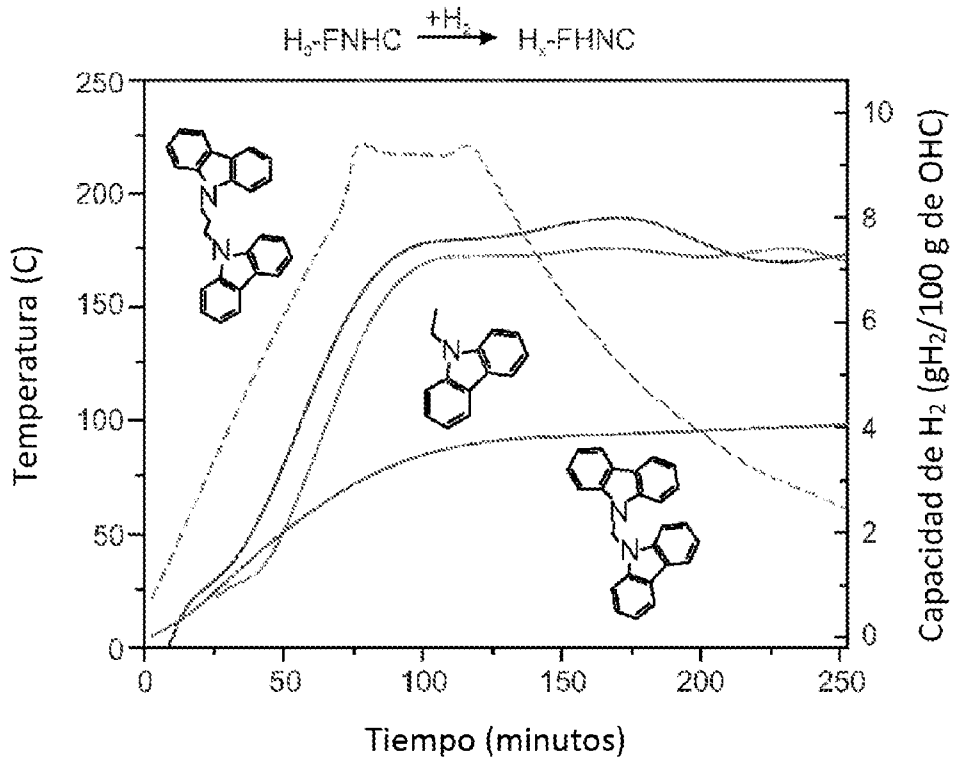


FIGURA 7

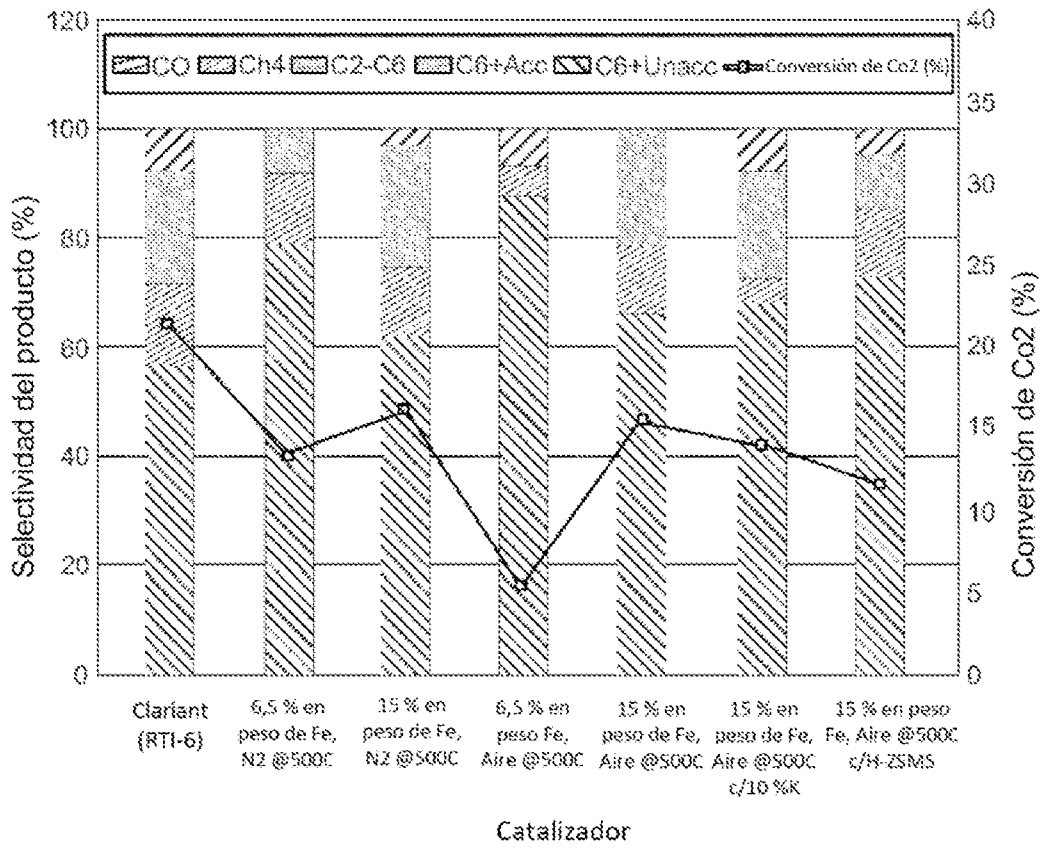


FIGURA 8

