



## Tamices moleculares que combinan micro y meso porosidad: una revisión

Carmen M. López<sup>\*a</sup>, Virginia Sazo<sup>a</sup>, Caribay Urbina<sup>b</sup>, María G. García<sup>a</sup>

Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, <sup>a</sup>Centro de Catálisis, <sup>b</sup>Centro de Microscopía Electrónica, Apartado 47102, Caracas 1020-A, Venezuela

(\*) [carmen.lopez@ciens.ucv.ve](mailto:carmen.lopez@ciens.ucv.ve)

Recibido: 08/09/2009

Revisado: 19/11/2009

Aceptado: 30/12/2009

### Resumen:

Se presenta una revisión sobre la síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de tamices moleculares que combinan micro y mesoporosidad. Se hace un resumen de las diferentes vías usadas para la preparación de este tipo de sólidos, mediante las citas de trabajos recientes publicados al respecto. En algunos casos, se describe brevemente algunos estudios de actividad catalítica realizados con el fin de evaluar el potencial catalítico de estos nuevos sólidos.

**Palabras clave:** Materiales combinados; Mesoporosidad; Microporosidad; Tamices Moleculares.

### Abstract

**Molecular sieves combining micro and mesoporosity: a review.** A review of molecular sieves combining micro and mesoporosity is presented. A summary of different routes employed for the preparation of these solids, is showed by citing recent works reported in this subject. In order to evaluate the catalytic potential of these new solids, several catalytic studies are presented.

**Keywords:** Combined Materials; Mesoporosity; Microporosity; Molecular Sieves.

### Introducción

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos con importantes aplicaciones en catálisis heterogénea, y en procesos de separación y purificación. Estas son ampliamente usadas en la refinación de petróleo y procesos petroquímicos, así como en química fina y procesos ambientales. El sistema microporoso en las zeolitas les confiere importantes propiedades de selectividad de forma y funcionalidad química. En algunos casos, las propiedades catalíticas de las zeolitas pueden estar limitadas por problemas de transporte debido a la lenta difusión de los reactivos y productos deseados en los microporos (0.3-1.5 nm). Otro problema principal es la desactivación por bloqueo de poros, causada a menudo por la formación de componentes pesados dentro de los microporos. Para enfrentar estos temas, la industria emplea varios tipos de tratamiento post-síntesis de zeolitas, tales como el "steaming", el cual crea mesoporos pero también afecta la actividad catalítica intrínseca. Los tratamientos post-síntesis crean mesoporos de forma y tamaños arbitrarios, los cuales no están necesariamente conectados al exterior de las partículas, un factor clave que influye en

la difusión, y en la actividad catalítica. Reducir el tamaño de partícula a un tamaño de sub micrones también puede mejorar la difusión. Esto no siempre es fácil ya que se ha reportado que el volumen de microporos disminuye cuando el tamaño de partícula de la zeolita está por debajo de 100 nm debido a una cristalización menos perfecta.

Por otra parte, los tamices moleculares mesoporosos tales como MCM-41, HMS y SBA-15 que hicieron su aparición a partir de 1990<sup>1-3</sup>, debido a su mayor tamaño de poro representaron un alto potencial para la conversión de moléculas voluminosas. Sin embargo, la aplicación práctica resultó limitada dada su acidez comparable a la de sílice alúmina amorfa y a su baja estabilidad hidrotérmica<sup>4-5</sup>. Todo esto ha dirigido el interés hacia la preparación de tamices moleculares con un sistema combinado de poros, micro y meso, que combinen las ventajas de las zeolitas y los tamices moleculares mesoporosos. Estos sistemas han recibido varios nombres: tamices moleculares compuestos, sólidos con estructura jerárquica de poros, zeolitas mesoporosas, son algunos de ellos. El interés por estos sólidos ha ido en aumento desde sus inicios en el año 2000 y actualmente existe una

cantidad notable de trabajos reportados sobre síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de estos sólidos.

El presente trabajo consiste en una revisión sobre los aspectos relacionados con la síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de Tamices Moleculares que combinan micro y meso porosidad. Se presentan las diferentes rutas de síntesis ensayadas dentro de un número representativo de trabajos reportados en la literatura, a fin de establecer en lo posible una comparación de los métodos ensayados.

### Métodos de preparación de tamices moleculares micro-mesoporosos

De acuerdo a la bibliografía analizada, fue posible detectar al menos 6 métodos de preparación de los tamices moleculares compuestos: (i) recristalización de las paredes de tamices mesoporosos mediante un tratamiento post-síntesis, (ii) el ensamblaje de las mesoestructuras a partir de soluciones precursoras de zeolitas, (iii) templado con carbón y cristalización, (iv) extracción alcalina de silicio en zeolitas, (v) uso de diversos agentes meso-estructurantes, y el método más reciente (vi) solo el agente director de la estructura zeolítica sin agente meso-estructurante.

#### (i) Recristalización de las paredes de tamices moleculares mesoporosos

Kloetstra y *col.*<sup>6</sup> ensayaron la recristalización de sólidos AIMCM-41 y AIHMS (Si/Al 30) intercambiados con solución de Hidróxido de Tetrapropilamonio (TPAOH), sometido a tratamiento hidrotérmico a 120 °C por 24 h. Los sólidos mesoporosos modificados mostraron una mejora sustancial en la actividad catalítica para el craqueo de cumeno, comparada con la de los sólidos sin modificar pero menor a la de una ZSM-5 con Si/Al 78, explicada en base a la formación de núcleos de ZSM-5. La relación Si/Al resultó una variable importante, ya que los sólidos con alto contenido de Al (Si/Al 10) resultaron amorfos después del tratamiento de recristalización. Más tarde, Verhoef y *col.*<sup>7</sup> reportaron la recristalización parcial de la pared de AIMCM-41 (Si/Al 32) por impregnación con TPAOH mediante tratamiento hidrotérmico (100 °C, 2 días). Mediante este procedimiento se logró la formación de pequeñas partículas de ZSM-5 (3 nm), observadas usando Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), sin embargo, después de calcinar el sólido no se observaron estas partículas. Otro aspecto a destacar fue que la estabilidad de la estructura MCM-41 resultó afectada por el tratamiento hidrotérmico. Los autores indican que el uso de hexadecilamina como molécula plantilla adicional, ayuda a estabilizar la estructura mesoporosa durante el tratamiento hidrotérmico de

recristalización. En los dos trabajos citados, el patrón de Difracción de Rayos X (DRX) y las propiedades texturales de los sólidos mesoporosos tratados no difieren notablemente de los sólidos mesoporosos de partida.

Más recientemente J. Wang y *col.*<sup>8</sup> utilizan SBA-15 como material de partida aplicando tres rutas de síntesis para la obtención de Silicalita mesoporosa. En la primera ruta ensayada, parten de SBA-15 calcinada llenando los poros con carbón producido de la carbonización de alcohol furfúril. El SBA-15 con carbón fue impregnado con TPAOH 1 M y dejado a temperatura ambiente por 16 h, luego de este periodo fue sometido a un proceso de cristalización a 130 °C por 7 a 48 h. En el segundo método SBA-15 sin calcinar (con el polímero en los poros), fue impregnada con TPAOH y sometida a cristalización a 130 °C por 3 a 12 h. Para la tercera ruta, el polímero usado en la síntesis de SBA-15 fue empleado como precursor de carbón, calentado SBA-15 sintetizada a 850 °C en atmosfera de Argón. Luego el sólido resultante fue impregnado con TPAOH y sometido a cristalización a 130 °C entre 6 y 24 h. En los tres métodos empleados se observó un decrecimiento en el ordenamiento de la meso-estructura al aumentar el tiempo de cristalización. En el primer método este deterioro comienza a mayor tiempo (> de 24 h), indicando que una estructura de carbón bien desarrollada (dentro de los poros de SBA-15) estabiliza la estructura mesoporosa durante la cristalización. De este modo, según los autores, el primer método permite un mejor control sobre la mesoporosidad y la cristalización, aunque no el control independiente de los cristales de silicalita y la mesoporosidad.

Chu y *col.*<sup>9</sup> reportan la síntesis de una zeolita ZSM-5 mesoporosa, denominada ZSM-5-MS, a partir de la impregnación de SBA-15 silícica calcinada, con TPAOH y aluminato de sodio como fuente de aluminio. El gel de composición  $\text{Al}_2\text{O}_3:60\text{SiO}_2:4\text{Na}_2\text{O}:4800\text{H}_2\text{O}:18\text{TPAOH}$  fue sometido a un proceso de envejecimiento con agitación por 12 h a temperatura ambiente, y luego a tratamiento hidrotérmico a 175 °C por 48 h. La ZSM-5-MS obtenida fue modificada para formar un catalizador Mo/HZSM-5-MS, con buen funcionamiento catalítico en la dehidro-aromatización de metano a 700 °C y 1 atm. Los autores proponen un modelo para explicar el crecimiento de ZSM-5 mesoporosa en la forma particular de micro-esferas.

#### (ii) Ensamblaje de las mesoestructuras a partir de soluciones precursoras de zeolitas

Este método parece uno de los más empleados dado el mayor número de trabajos reportados que lo usan. En líneas generales el método involucra dos etapas de cristalización, en la primera etapa se forman los precursores de la estructura zeolítica deseada (sin llegar a

completa cristalización) y luego en la segunda etapa se adiciona a la solución precursora de zeolita, llamada por algunos autores “siembra de zeolitas”, el agente director de la meso-estructura (surfactante). En esta segunda etapa ocurre el ensamblaje del sólido mesoporoso, cuyas paredes están conformadas por las unidades precursoras de las zeolitas. El sistema ZSM-5/MCM-41 ha sido uno de los más estudiados, y en menor extensión los sistemas que contienen zeolitas Beta y tipo Y.

Liu y *col.*<sup>10</sup> describen la síntesis de una meso-estructura aluminosilicato hexagonal derivada de “siembras de zeolitas” que normalmente conducen a la cristalización de zeolitas tipo Y. Para la preparación se parte de un gel de síntesis de composición  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 18$ ;  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,49$ ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 9,44$  calentado a 100 °C con agitación durante 12 h. Al finalizar este periodo se adicionó una solución de bromuro de cetil-trimetil-amonio (CTAB) y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (para pH 9), alcanzando las siguientes relaciones molares,  $\text{CTAB}/\text{SiO}_2 = 0,22$ ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=151$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2 = 0,58$ . Esta mezcla fue calentada a 100 °C por 20 h. El producto sólido fue identificado como AIMSU-S con Si/Al 9, el cual mantuvo su estructura después de un tratamiento con vapor a 800 °C y resultó activo para el craqueo de cumeno.

Guo y *col.*<sup>11</sup> prepararon materiales compuestos Zeolita Beta/MCM-41, combinando geles de síntesis de zeolita Beta (BEA) con varios grados de cristalinidad y soluciones de CTAB. En la primera etapa el gel de síntesis de la zeolita que contiene Hidróxido de Tetraetilamonio (TEAOH) como agente director de la estructura fue calentado a 140 °C por 48 h. Luego de esta etapa, la mezcla es enfriada y el producto coloidal añadido a una solución acuosa de CTAB, ajustando el pH a 9,6 con solución de ácido acético. Los patrones de DRX de los sólidos indicaron la presencia de las fases MCM-41 y BEA. La relación Si/Al fue de 25-26 con áreas entre 500 y 560 m<sup>2</sup>/g y mesoporos entre 2,61 y 2,74 nm. La acidez de los sólidos aumentó con el grado de cristalinidad de BEA y como consecuencia estos fueron los materiales más activos para el craqueo de n-heptano.

Liu y Pinnavaia<sup>12</sup>, presentan una revisión donde resumen las estrategias prometedoras para mejorar la estabilidad hidrotérmica y la acidez de aluminosilicatos mesoporosos. Los autores consideran que la mejor estrategia es la basada en el uso de “siembras de zeolitas”, como unidades de ensamblaje para estructuras mesoporosas hexagonales, cúbicas y desordenadas, ya que puede ser extendida a composiciones diferentes que contengan metales e incluso composiciones aluminofosfato<sup>13</sup>. Liu y Pinnavaia<sup>14</sup> han empleado soluciones de siembra de zeolitas faujasita (FAU), ZSM-5 (MFI) y BEA para la preparación de mesoestructuras aluminosilicatos desordenadas con Si/Al

entre 1,6 y 49, utilizando como agente director de la estructura CTAB, dodecilamina (DDA) y trietanolamina (TEA) respectivamente. Los sólidos mesoporosos preparados presentaron una buena estabilidad hidrotérmica y acidez adecuada para el craqueo de cumeno. Tang y *col.*<sup>15</sup> evaluaron la actividad de catalizadores de Pd soportado en una zeolita Beta mesoporosa obtenida según el método de Liu y Pinnavaia<sup>14</sup>, en la hidrogenación de naftaleno y pireno en ausencia y presencia de azufre (200 ppm), y en la hidrodesulfuración (HDS) de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMBT). El catalizador Pd/Beta mesoporosa mostró una mejor tolerancia al azufre en la reacción de hidrogenación y mayor actividad para HDS de 4,6-DMBT, comparado con Pd soportado sobre AlMCM-41, diferencia atribuida a la diferente acidez de los soportes, ya que la zeolita Beta mesoporosa presentó un mayor porcentaje de sitios ácidos fuertes. Otros autores como Goncalves y *col.*<sup>16</sup> han empleado el método de “geles de siembra” para preparar materiales combinados ZSM-5/MCM-41, partiendo de geles de composición  $\text{SiO}_2:\text{xAl}_2\text{O}_3:0,2\text{TPAOH}:38\text{H}_2\text{O}$  (x entre 0,05 y 0,02), envejecidos entre 30 y 90 °C por 24-72 h. Para los geles envejecidos a 60 °C, se obtuvieron cristales de ZSM-5 con tamaño de poro uniforme alrededor de 2,5 nm. La formación de un arreglo de poros hexagonal fue indicada por DRX. Esta simetría decrece al aumentar la cristalinidad de ZSM-5.

Agúndez y *col.*<sup>17</sup> reportan la síntesis de aluminosilicatos mesoporosos con arreglo hexagonal de poros, a partir de soluciones que contienen iones tetrametilamonio ( $\text{TMA}^+$ ) como precursores de cristales de faujasita con tamaño coloidal, de composición:  $\text{Al}_2\text{O}_3:1,53(\text{TMA})_2\text{O}:0,088\text{Na}_2\text{O}:3,62\text{SiO}_2:246\text{H}_2\text{O}$ , calentado a 100 °C por 24 h. Luego de este tratamiento, la mezcla es enfriada, combinada con una solución acuosa de CTAB al 20% en peso y calentada a 100 °C entre 3 y 6 h. Los sólidos resultantes presentaron el patrón de DRX típico del ordenamiento hexagonal y fueron más activos para la transformación de m-xileno en comparación con sólidos AlMCM-41 de relación Si/Al similar, preparados de manera convencional.

Prokesová y *col.*<sup>18</sup> prepararon materiales micro-mesoporosos, por tratamiento hidrotérmico de la combinación de una solución precursora de MCM-48 y una solución precursora de BEA, para dar una mezcla de composición  $103\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:36\text{TEAOH}:0,8\text{CTAB}$ , calentada a 100 °C entre 5 y 11 días. En las síntesis se varió la fuente de silicio y la cantidad de surfactante para la mesofase. Las diferentes técnicas de caracterización empleadas revelan la formación de materiales compuestos y no de dos fases físicamente separadas. En general se observó un incremento en el volumen de poro total relativo

a la zeolita BEA y un desplazamiento en la etapa de condensación de  $N_2$  en los poros, hacia presiones relativas más altas debido a la formación de materiales con diámetros de poros mayores. Más tarde Prokesová y *col.*<sup>19</sup> realizaron un estudio comparativo de la actividad catalítica de zeolitas BEA (coloidal y comercial) con materiales compuestos preparados a partir de soluciones precursoras de BEA y de AIMCM-41 en la alquilación de tolueno con propileno. La actividad catalítica mantuvo el orden: BEA coloidal > BEA comercial > materiales micro-mesoporosos > AIMCM-41, indicando que la conversión de tolueno depende de (i) el tamaño de los cristales de zeolitas y (ii) la acidez de los catalizadores usados. La mayor conversión lograda para los materiales compuestos se atribuyó a la presencia de partículas de zeolita que incrementan la acidez del material.

Xia y Mokaya<sup>20</sup> sintetizaron compuestos micro-mesoporosos ZSM-5/MCM-48, mediante el ensamblaje de especies precursoras de ZSM-5 a varias etapas de cristalización en un material mesoporoso. La solución precursora de ZSM-5 con tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de silicio e hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) como agente orgánico fue calentada a 100 °C entre 2 y 8 h, luego de enfriar se agregó solución de CTAB para dar una mezcla de composición: TEOS:0.12CTAB:0.5TPAOH:0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 118H<sub>2</sub>O, la cual fue calentada a 150 °C por 8 h. Variando el tiempo de calentamiento de la solución precursora de ZSM-5, fue posible modificar la relación ZSM-5/MCM-48 de los materiales compuestos, así como obtener formas puras de las fases por separado. Las propiedades de los materiales compuestos fueron, en algunos casos, comparables a la de materiales mesoporosos convencionales, con la acidez y la estabilidad hidrotérmica proporcional al grado de zeolitización del sólido.

Huang y *col.*<sup>21</sup> utilizaron un procedimiento de cristalización en dos etapas para preparar aluminosilicatos mesoporosos ordenados cúbicos y hexagonales, denominados MB48 y MB41. En este método utilizan precursores de zeolita BEA como unidades de ensamblaje de la estructura mesoporosa con CTAB como plantilla en la segunda etapa de cristalización, empleando solución de HCl para ajuste del pH. En la primera etapa de cristalización la mezcla de composición SiO<sub>2</sub>:0.02Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.028Na<sub>2</sub>O:0.6TEAOH:0.2HCl:20H<sub>2</sub>O fue calentada a 120 °C por 20 h bajo condiciones estáticas, al finalizar la mezcla se enfría y se mezcla con solución de CTAB 19% en peso para cambiar la composición a SiO<sub>2</sub>:0.02Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.028Na<sub>2</sub>O:0.6TEAOH:0.14CTAB:0.3HCl:33H<sub>2</sub>O, calentada a 140 °C por 24 h. Para obtener la zeolita BEA pura la primera etapa de cristalización fue prolongada hasta 7 días. Los sólidos MB48 y MB41,

presentaron patrones de DRX típicos de las estructuras cúbica y hexagonal, con distribución estrecha de poros entre 2,9 y 2,7 nm de diámetro y áreas del orden de 800 m<sup>2</sup>/g, isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> tipo IV e histéresis H1. Para el craqueo de cumeno las formas protónicas de MB48 y MB41, resultaron más activas en comparación a la zeolita BEA.

Yongzhong y *col.*<sup>22</sup>, evaluaron un material compuesto micro-mesoporoso Al-MSU-S<sub>FAU</sub> (Si/Al entre 9 y 70), preparado empleando siembras de zeolita tipo Y como precursores y siguiendo la metodología reportada por Y. Liu y *col.*<sup>10</sup>, en la ciclización de citronelal en fase líquida a 80 °C. La actividad catalítica del sólido Al-MSU-S<sub>FAU</sub> con Si/Al 50 fue comparable con la de la zeolita HY. El catalizador usado después de cada carga de reacción tiene una actividad más baja que el catalizador fresco, la cual no pudo ser restaurada por simple lavado con tolueno. Sin embargo, si el catalizador es calcinado a 540 °C por 4h, recupera su actividad y selectividad (95% de conversión y 98% de selectividad a iso-pulegol). Materiales tipo Al-MSU-S sintetizados a partir de siembras de zeolita BEA (Si/Al 49), con CTAB y TEA como agentes directores de la mesoestructura, denominados como MSU-S/H<sub>BEA</sub> y MSU-S/W<sub>BEA</sub>, han sido evaluados para el craqueo de gasoils<sup>23</sup> y en el mejoramiento de vapores de pirólisis de biomasa a 500 °C<sup>24</sup> resultando más activos catalíticamente y más estables al vapor comparados con sólidos AIMCM-41 convencionales.

Eimer y *col.*<sup>25</sup> reportan la síntesis de materiales mesoporosos que contienen titanio a partir de unidades de construcción de Ti-silicalita obtenidos en presencia de cationes TPA<sup>+</sup>. El ensamblaje de estos precursores con el surfactante CTAB para dar la meso-estructura titanosilicato fue realizada a temperatura ambiente. Estos sólidos mostraron una alta actividad catalítica para la oxidación de  $\alpha$ -pineno comparados con titanosilicatos mesoporosos convencionales.

Huiyong y *col.*<sup>26</sup>, presentan un estudio sobre la síntesis de un material compuesto micro-mesoporoso ZSM-5/MCM-41, utilizando un proceso de cristalización de dos etapas basado sobre la polimerización de nano-agregados de ZSM-5 utilizando radiación de micro-ondas (100°C, 5 min). Una vez formados los nano-agregados, se adiciona CTAB para obtener un gel de composición 0.35Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub>:0.033Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.25CTAB:0.25TPABr:55H<sub>2</sub>O (pH= 11), el cual es sometido a una segunda etapa de cristalización por micro-ondas (100°C por 15 min). Estos autores además construyeron un modelo de estructura ZSM-5/MCM-41 usando técnicas de modelado molecular, caracterizado mediante diferentes programas, obteniendo resultados que se corresponden con la caracterización experimental de la muestra sintetizada.

Una variante del método de “siembras de zeolitas” ha sido el uso de zeolitas para la formación de la meso-estructura. Zhang y *col.*<sup>27</sup> reportan la preparación de un material biporoso Zeolita Y/MCM-48, a partir de zeolita Y de relación Si/Al 2.4 en el precursor coloidal de MCM-48 de composición:

TEOS:0.45CTAB:0.48NaOH:55H<sub>2</sub>O, sometido a cristalización hidrotérmica a 110 °C entre 2 y 7 h. En el proceso de síntesis la zeolita Y añadida actúa como un material de siembra y el MCM-48 crece sobre la superficie de la zeolita Y. La caracterización realizada indicó que el material compuesto fue diferente a la mezcla mecánica de Zeolita Y y MCM-48 puras, con un tamaño de poro menor y mayor acidez en comparación con MCM-48. S. Tanaka y *col.*<sup>28</sup>, usaron una zeolita Na-A comercial, como precursor de Al y Si para la síntesis de aluminosilicatos mesoporosos. Este método involucra dos etapas: (1) la zeolita Na-A es disuelta en una solución de HCl para producir una solución homogénea y (2) se usa un copolímero no-iónico Pluronic F127, como agente meso-estructurante en presencia de una base orgánica hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH), seguido de tratamiento hidrotérmico a 100 °C por 20 h. Los sólidos mesoporosos con Si/Al menor de 5 presentaron una estructura desordenada, por el contrario para Si/Al >7 se observó una meso-estructura de alto ordenamiento con áreas del orden de 470 m<sup>2</sup>/g y diámetro de poro de 6,4 nm.

Otra variación del método de siembra con dos etapas ha sido usada por Liu y *col.*<sup>29</sup>, quienes presenta un método de una sola etapa para la síntesis controlada de materiales ZSM-5/KIT-1, a partir de un gel que contiene los agentes directores de la zeolita y de la meso-estructura. La composición molar del gel de partida fue: 60SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:15TPAOH:20CTAB:6000H<sub>2</sub>O, cristalizado entre 90 °C y 150 °C por 120 h a 90 °C y 48 h para las otras temperaturas evaluadas. Los autores concluyen que este método es simple y muy reproducible. La temperatura de cristalización es un factor clave para controlar la estructura, porosidad y morfología de los materiales compuestos micro-mesoporosos. La formación de aluminosilicatos mesoporosos con unidades zeolíticas está favorecida a menores temperaturas de cristalización, mientras que a temperaturas más altas se forma una estructura de dos fases. Las muestras cristalizadas entre 110 y 130 °C presentaron una mayor área específica y más alta estabilidad hidrotérmica.

### (iii) Templado con carbón y cristalización

A inicios del año 2000, Jacobssen y *col.*<sup>30</sup> mostraron que se pueden generar mesoporos en los cristales de zeolitas, realizando la cristalización hidrotérmica dentro y sobre una superficie de una matriz de partículas con tamaños entre 10 y 500 nm. Las partículas usadas han sido carbones de varios tipos, ya que pueden ser removidas por una

combustión controlada generando de esta forma los mesoporos en el cristal.

Schmidt y *col.*<sup>31</sup> mostraron la posibilidad de crecimiento de cristales de silicalita-1 mesoporosa usando nanotubos de carbón, preparados según la metodología descrita por Iijima<sup>32</sup>. En primer lugar los nanotubos de carbón son purificados con HCl concentrado, para remover las impurezas presentes. Luego son impregnados secuencialmente con solución de TPAOH (40% en peso) y TEOS, para mantenerlos en digestión por 3 h. Posteriormente se realiza el tratamiento hidrotérmico a 175 °C por 24 h. El carbón usado es removido por calcinación en aire a 600 °C por 20 h. Los autores concluyen que el método ofrece un alto grado de control sobre los diámetros y el arreglo espacial de mesoporos en materiales sólidos. Los mesoporos generados en los cristales de zeolitas mesoporosas obtenidas usando nanotubos de carbón como plantilla, han sido visualizados usando la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión<sup>33</sup>.

Jansen y *col.*<sup>34</sup> estudiaron la influencia de la fuente de carbón y las condiciones de síntesis de la zeolita sobre los mesoporos generados después de haber quemado el carbón, logrando obtener muestras de silicalita-1 con volumen mesoporosos entre 0,05 y 0,71 cm<sup>3</sup>/g. De las fuentes de carbón estudiadas, los nanotubos de carbón resultó el material más prometedor ya que fue posible obtener mesoporos de baja tortuosidad.

Christensen y *col.*<sup>35</sup> evaluaron zeolitas ZSM-5 mesoporosas obtenidas según el método de Jacobssen y *col.*<sup>30</sup>, en la alquilación de benceno con etileno<sup>35</sup> y en la transformación de n-hexadecano (craqueo e isomerización)<sup>36</sup>, obteniendo un mejor funcionamiento de la ZSM-5 mesoporosa en comparación a una ZSM-5 convencional de relación Si/Al similar. Este comportamiento fue atribuido a una mejora en el transporte de las especies dentro del cristal de zeolita. Estos autores mostraron experimentalmente la mejor difusión de iso-butano en ZSM-5 mesoporosa, y mediante cálculos de parámetros como el modulo de Thiele, demuestran que el transporte de benceno y etilbenceno en ZSM-5 convencional está limitado por difusión, mientras que esto no ocurre en ZSM-5 mesoporosa<sup>37</sup>.

Kim y *col.*<sup>38</sup> utilizaron carbones obtenidos a partir del método de impresión de una fase mesoporosa con tamaño de poro entre 12 y 85 nm, obtenidos siguiendo la metodología de Li y Jaroenic<sup>39</sup>, como plantillas para la obtención de ZSM-5 mesoporosa. Los carbones son impregnados con el gel de síntesis de la zeolita y sometidos a cristalización a 180 °C por 48 h, para finalmente remover el carbón por calcinación del sólido en aire a 570 °C por 8 h. Las ZSM-5 sintetizadas mantienen el

DRX típico de la estructura con un aumento considerable del volumen poroso de 0,20 a 1,27 cm<sup>3</sup>/g.

Tao y *col.*<sup>40</sup> reportan la síntesis de ZSM-5 y Zeolitas Y utilizando aerogeles de carbón preparados mediante pirólisis de aerogeles de resorcinol-formaldehído, como plantillas para la obtención de las zeolitas mesoporosas. Los aerogeles de carbón presentaron áreas entre 1000 y 1300 m<sup>2</sup>/g con mesoporos entre 23 y 15 nm. Para la ZSM-5 se partió de TEOS e isopropóxido de aluminio con TPABr como agente director de la estructura, usando la siguiente composición de gel: Na<sub>2</sub>O:200SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:20TPABr:16000H<sub>2</sub>O, sometido a cristalización a 150 °C por 72 h. En el caso de la zeolita Y, se partió de solución de sílice coloidal (30% en peso) y TMAOH como agente director de la estructura con un gel de composición 0.065 Na<sub>2</sub>O: 4.35 SiO<sub>2</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 2.39 (TMA) O<sub>2</sub>: 248 H<sub>2</sub>O, sometido a 100 °C por 216 h. Se lograron obtener zeolitas cristalinas con volumen de poros entre 0,2 y 1,37 cm<sup>3</sup>/g y poros de alrededor 11 nm de diámetro.

Wei y *col.*<sup>41</sup> reportan la preparación de ZSM-12 mesoporosa con Si/Al entre 40 y 100, usando carbón negro como plantilla para el desarrollo de mesoporosidad. Después de quemar el carbón, los materiales presentaron un volumen mesoporoso entre 0,15 y 0,19 cm<sup>3</sup>/g. A mayor relación C/Si y H<sub>2</sub>O/Si se favoreció la generación de mesoporos en la zeolita ZSM-12. Los sólidos presentaron el patrón de DRX típico de la estructura con buena cristalinidad y una relación Si/Al similar a la del gel de partida. Las muestras ZSM-12 mesoporosas presentaron además mayor actividad catalítica para las reacciones de craqueo de tridecano y 1,3-dimetilciclohexano, atribuida a la mejor accesibilidad de los reactivos a los sitios activos de la zeolita por la mesoporosidad generada.

Egeblad y *col.*<sup>42</sup> utilizaron una combinación de la ruta de síntesis de zeolitas con iones fluoruro y un nuevo procedimiento para introducir carbón negro con diámetro de 12 nm, para la síntesis de zeolitas y zeotipos mesoporosos con diferente estructura. Los materiales mesoporosos fueron preparados por cristalización hidrotérmica de geles adsorbidos sobre el carbón, que luego es removido por combustión. Con este método fueron preparadas satisfactoriamente zeolitas tipo MFI, MEL y BEA y tamices moleculares aluminofosfatos AlPO<sub>4</sub>-5 y AlPO<sub>4</sub>-34 mesoporosos. En todos los casos se comparó con los tamices moleculares microporosos obtenidos sin el agregado de carbón. Los patrones de DRX de los sólidos resultantes fueron típicos de la estructura en particular, con un volumen de mesoporos entre 0,29 y 0,36 cm<sup>3</sup>/g, comparativamente mayor al de los sólidos microporosos, el cual estuvo entre 0,01 y 0,03 cm<sup>3</sup>/g.

#### (iv) Extracción alcalina de silicio en zeolitas

Este método consiste en la creación de mesoporos por extracción de silicio de las zeolitas mediante tratamiento con soluciones alcalinas, principalmente de NaOH. Algunos de los métodos reportados incluye tratamiento hidrotérmico con adición de agente mesoestructurante, después de realizar el tratamiento alcalino a la zeolita.

Ogura y *col.*<sup>43</sup> investigaron el mecanismo de formación de mesoporos y los efectos del tratamiento alcalino sobre las propiedades estructurales y catalíticas de una ZSM-5 con Si/Al 39.4, usando soluciones de NaOH 0,5 a 0,2 M, entre 55 y 80 °C de 5 a 300 min. Ocurre una extracción selectiva de silicio, aunque también se remueve aluminio en menor extensión. El tratamiento alcalino generó mesoporos con un tamaño uniforme de 4 nm. La acidez fue poco afectada por el tratamiento, con mayor actividad catalítica al craqueo de cumeno atribuida a la mejor difusión del reactivo en la zeolita.

Groen y *col.*<sup>44</sup> presentan una metodología para la modificación de las propiedades porosas y ácidas de zeolitas ZSM-5. Esta metodología combina un proceso de desilicación por tratamiento alcalino seguido de un proceso de desaluminación mediante vapor de agua a alta temperatura. La desilicación mediante tratamiento alcalino conduce a una alta mesoporosidad sin modificación notable de la acidez, mientras que el tratamiento con vapor modifica principalmente la acidez. Las condiciones de tratamiento alcalino con NaOH 0.2M fueron optimizadas en un trabajo previo<sup>45</sup>, realizado a 65 °C con agitación por 30 min. El tratamiento con vapor fue realizado con vapor de agua bajo flujo de He (30 cm<sup>3</sup>/min) a presión atmosférica, con 300 a 500 mbar de agua, entre 600 y 800 °C. La relación Si/Al es una variable importante en el proceso, logrando los mejores resultados con ZSM-5 de Si/Al 37. Dong y *col.*<sup>46</sup>, evaluaron una serie de zeolitas ZSM-5 con relación Si/Al entre 10 y 500, sometidas a tratamiento con soluciones de NaOH entre 0.05 y 0.2 M, en la adsorción de nitrosaminas contenidas en un jugo gástrico artificial. El tratamiento alcalino crea mesoporosidad en la zeolita y aumenta la capacidad de adsorción de las nitrosaminas. La ZSM-5 con Si/Al 38, presentó la mayor capacidad de adsorción.

También Groen y *col.*<sup>47</sup> han empleado el método de tratamiento alcalino con otras zeolitas como mordenita y Zeolitas Beta. La extracción alcalina de silicio en mordenitas con Si/Al entre 20 y 30 genera mordenitas con una mesoporosidad intracrystalina sustancial, manteniendo la microporosidad y propiedades ácidas de la zeolita y con mayor actividad catalítica en la alquilación de benceno con etileno, con menor formación de coque y mayor producción de etilbenceno<sup>47</sup>. Por el contrario para zeolitas

Beta con Si/Al 35, el tratamiento alcalino en condiciones similares a las usadas con mordenitas y ZSM-5, influye negativamente sobre las propiedades microporosas y ácidas de la muestra resultante, aunque también genera una mesoporosidad sustancial<sup>48</sup>. Consecuentemente, las zeolitas Beta tratadas mostraron una menor actividad en la alquilación de benceno con etileno comparadas con la zeolita microporosa. La diferencia encontrada con los otros tipos de zeolitas fue explicada en términos de la baja estabilidad del aluminio en la estructura de la zeolita Beta.

Inagaki y col.<sup>49</sup>, emplearon una disolución alcalina de una zeolita ZSM-5 con Si/Al 20, el cual contiene especies aluminosilicato que son fragmentos de la zeolita, para la síntesis de materiales mesoporosos tipo MCM-41, usando CTAB como agente meso-estructurante. El sólido sintetizado bajo condiciones de alta alcalinidad tiene baja estabilidad térmica, sin embargo después de tratamiento con solución de  $\text{NH}_4^+$  resultó estable a 540 °C y catalizan el craqueo de cumeno a 250 °C.

Wang y col.<sup>50-51</sup> reportan la síntesis de tamices moleculares compuestos MOR/MCM-41 a partir de zeolitas mordenita. El método involucra el ensamblaje de micelas de surfactante CTAB con zeolita mordenita sometida a tratamiento alcalino (NaOH 0,5 a 3,0 M). Los materiales preparados mostraron una alta estabilidad hidrotérmica comparados con AIMCM-41 convencional y relación Si/Al similar, con una mayor actividad catalítica en la dealquilación de hidrocarburos aromáticos  $\text{C}_{10+}$ . Este comportamiento fue atribuido a la presencia de MCM-41 (poros grandes) y mordenita (acidez fuerte).

Habib y col.<sup>52</sup> reportan la preparación de materiales AIMCM-41 a partir del ataque alcalino con solución de NaOH de ZSM-5, combinado con tratamiento hidrotérmico en presencia de CTAB. Las zeolitas ZSM-5 de partida fueron muestras sintetizadas en el laboratorio con Si/Al 37 y 13, usando TPAOH como agente director de la estructura. Los autores encuentran que la adición de sílice sólida en el gel de síntesis de ZSM-5 Si/Al 13, permitió obtener sólidos mesoporosos con mejor ordenamiento. Además, estos sólidos resultaron más activos que la zeolita de partida en la transformación de metilciclohexano. El uso de soluciones de NaOH 1.9 M permitió un mejor compromiso entre la meso-estructura y la acidez del material.

También han sido preparadas zeolitas Beta mesoporosas a partir del tratamiento alcalino con solución de NaOH de la zeolita microporosa, con posterior tratamiento hidrotérmico con CTAB como agente estructurante<sup>53-54</sup>. Estos materiales presentaron isotermas tipo IV, con diámetros de poro de 3.6 nm y volumen poroso de 0,454  $\text{cm}^3/\text{g}$ . El material presentó una mayor actividad catalítica

para el craqueo de 1,3,5-tri-isopropilbenceno comparados con la zeolita Beta microporosa.

#### (v) *Uso de diversos agentes meso-estructurantes*

Varios autores han intentado la síntesis de tamices moleculares micro-mesoporosos usando agentes estructurantes diferentes a los normalmente usados para las estructuras mesoporosas más conocidas como MCM-41, SBA-15 y HMS. Así por ejemplo, Zhang y col.<sup>55</sup> describen una forma de preparación de materiales zeolíticos con una organización de micro/meso/macroporos, en la cual usan geles y esponjas de almidón con nano-partículas de silicalita para formar monolitos o películas delgadas. Los materiales mostraron la microporosidad de las paredes de silicalita, los espacios macroporosos de la estructura del monolito y un tercer nivel de meso-porosidad como resultado de la coalescencia de las nano-partículas de silicalita. Modificando la concentración de almidón o la relación en peso almidón/silicalita es posible controlar el tamaño y el espesor de los depósitos de silicalita.

Ha sido reportado el uso de compuestos organo-silanos para la obtención de mesoporosidad controlada en zeolitas<sup>56</sup>. Este método ha sido empleado por algunos autores como Suzuki y col.<sup>57</sup> quienes emplearon cloruro de [3 - (trimetoxisilil) propil] - hexadecil - dimetilamonio, TPHAC, como agente meso-estructurante para obtener ZSM-5 mesoporosa con poros entre 5 y 11 nm y relación Si/Al entre 24 y 36. Estos autores realizaron un estudio comparativo de la acidez y actividad catalítica para craqueo de n-octano de la ZSM-5 mesoporosa con ZSM-5 convencional, AIMCM-41 y una sílice alúmina amorfa. La ZSM-5 mesoporosa presentó sitios ácidos Brønsted fuertes como ZSM-5 convencional, pero en menor concentración, por lo que se concluye la formación parcial de la estructura zeolítica en los materiales mesoporosos. Los sólidos AIMCM-41 y la sílice alúmina amorfa mostraron una acidez y actividad catalítica similar, y mucho menor que la obtenida con las ZSM-5. Sun y Prins<sup>58</sup> evaluaron una ZSM-5 mesoporosa preparada con TPHAC como agente meso-estructurante, en la bencilación de benceno con alcohol bencílico y en la isomerización de 2-metil-2-penteno (2M2P), encontrando mayor actividad con ZSM-5 mesoporosa, siendo además re-usable por tres ciclos de reacción. La isomerización de 2M2P mostró que la ZSM-5 meso-porosa poseía una acidez fuerte similar a la ZSM-5 microporosa convencional.

También Shetti y col.<sup>59</sup> reportan el uso del órgano-silano cloruro de [3-(trimetoxisilil)propil]-dodecil-dimetilamonio, TPDAC, como agente director para la obtención de ZSM-5 mesoporosa con Si/Al alrededor de 30, volumen poroso de hasta 0,7  $\text{cm}^3/\text{g}$  y mesoporos de 15 nm aproximadamente. Estos autores evaluaron la actividad

catalítica de las zeolitas mesoporosas para varias reacciones que involucran moléculas voluminosas, como la condensación de benzaldehído con 2-hidroxiacetofenona, la esterificación de alcohol bencílico con ácido hexanoico y el craqueo de polietileno ramificado, resultando mucho más activas comparadas con ZSM-5 microporosas de relación Si/Al similar.

Liu y *col.*<sup>60</sup> sintetizaron zeolitas NaX mesoporosas (Meso-NaXs) a partir de una combinación de precursores de zeolita tipo FAU y plantillas orgánicas del polímero catiónico cloruro de poli-dialil-dimetil-amonio (PDADMAC) o espirulina (SP), cristalizados a 100 °C por 5 h en presencia de SP y de 16 h en presencia de PDADMAC. Las zeolitas Meso-NaXs poseen el patrón de DRX típico de la estructura FAU, con tamaños de poro entre 4 y 50 nm y áreas específicas del orden de 700 m<sup>2</sup>/g. Una propiedad importante observada fue que las zeolitas mesoporosas mantienen buenas propiedades de intercambio iónico, lo cual las hace de interés a escala industrial.

Wang y *col.*<sup>61</sup> reportan la síntesis de ZSM-5 meso-porosa usando un almidón derivado del pan como meso-plantilla. Los geles de síntesis con la siguiente composición 47-141SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:18-28TPAOH:Na<sub>2</sub>O, conteniendo entre 2 y 10% en peso del almidón plantilla fueron envejecidos con agitación a temperatura ambiente entre 8 y 32 h, para luego ser transferidos a un autoclave para cristalización a 180 °C entre 48 y 168 h. El patrón de DRX del sólido fue típico de ZSM-5, con un volumen mesoporoso de 0.68 cm<sup>3</sup>/g, microporos de 5.5 nm y mesoporos entre 5 y 40 nm y áreas específicas de 363 m<sup>2</sup>/g. La ZSM-5 mesoporosa sintetizada mostró una alta estabilidad hidrotérmica y una mayor actividad catalítica para el craqueo de moléculas voluminosas como 1,3,5-tri-iso-propilbenceno que la mostrada por una ZSM-5 convencional sintetizada en condiciones similares sin la presencia de almidón en el gel de síntesis.

Zhu y *col.*<sup>62</sup> utilizaron el poli-vinil-butiral (PVB) como plantilla para materiales ZSM-5 meso-estructurados, mediante tres rutas de síntesis: tratamiento hidrotérmico de un agregado compuesto de sílice sólida y PVB preparado por dos vías y recristalización de precursores de la zeolita con la asistencia de PVB mediante tratamiento hidrotérmico. Los sólidos preparados mostraron el patrón de DRX típico de ZSM-5 con volumen mesoporoso entre 0,1 y 0,2 cm<sup>3</sup>/g y áreas específicas comparables a ZSM-5 convencional con volumen mesoporoso nulo. Además presentaron una actividad catalítica mejorada en la reacción de desproporción de tolueno y en la transalquilación de aromáticos C<sub>9</sub> y C<sub>10</sub>.

Shanbhag y *col.*<sup>63</sup> reportan la síntesis de sodalita (Si/Al = 1) con una estructura micro-mesoporosa, usando el órgano-silano TPHAC como plantilla. La síntesis estuvo basada en un tratamiento hidrotérmico de geles con la composición 1.7-1.5SiO<sub>2</sub>:15-20Na<sub>2</sub>O:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:80-160H<sub>2</sub>O:0.3-0.5TPHAC, calentados a 100 y 150 °C por 6 h. Fue posible obtener una sodalita mesoporosa con una superficie específica 10 veces mayor y 4 veces más de volumen poroso de la sodalita microporosa. Estos sólidos mostraron buena actividad catalítica y regenerabilidad para reacciones de catálisis básica como la condensación de Knoevenagel y Claisen-Schmidt para sustratos voluminosos y más pequeños.

Li y *col.*<sup>64</sup> comparan tres métodos para la obtención de mordenita mesoporosa: (i) tratamiento ácido seguido por tratamiento básico, (ii) uso de TPHAC como agente meso-estructurante y (iii) uso de una plantilla de carbón negro. La composición del gel de síntesis de mordenita fue 6Na<sub>2</sub>O:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:30SiO<sub>2</sub>:780H<sub>2</sub>O, sometido a cristalización a 180 °C por 24 a 48 h. Los resultados mostraron que las muestras sometidas solo a tratamiento ácido o básico no poseen mesoporosidad. Las muestras sometidas primero a tratamiento ácido (HNO<sub>3</sub> 2M, 100 °C, 4 h) seguido de tratamiento básico (NaOH 0,2M, 100 °C, 30 min), presentaron la mejor combinación de micro-porosidad, alta área específica y externa, alto volumen mesoporoso y acidez fuerte, con buena actividad catalítica en la alquilación de benceno con alcohol bencílico y en la isomerización de 2-metil-2-penteno. Las síntesis con TPHAC y carbón negro como plantilla, no condujeron a mordenita mesoporosa, sino a una mezcla de una fase cristalina y una fase amorfa sin propiedades de acidez aunque con cierta mesoporosidad.

(vi) *Solo el agente director de la estructura zeolítica sin agente meso-estructurante.*

Algunos de los métodos para obtener tamices moleculares micro-mesoporosos no utilizan agentes meso-estructurantes, por ejemplo, Holland<sup>65</sup> describe un método para generar mesoporos en ZSM-5 donde la estructura interna de la zeolita provee los microporos y el empaquetado suave de nano-cristales de ZSM-5 introduce los mesoporos. Las partículas iniciales fueron preparadas a partir de la mezcla 20TPA<sub>2</sub>O:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:80SiO<sub>2</sub>:7500H<sub>2</sub>O, partiendo de ácido silícico, aluminato de sodio y TPAOH, sometida a reflujo por 30 h. Después de este periodo, la mezcla fue introducida en un autoclave a 100 °C por 1 y 7 días. Durante el reflujo se genera una pequeña cantidad de ZSM-5 como material coloidal mesoscópico. El procesamiento adicional genera nano-cristales de ZSM-5 con mesoporosidad interpartícula. No parece haber ventaja en prolongar el tiempo en el autoclave más de un día, ya



que las características de las muestras a 1 y 7 días son similares.

Wang y *col.*<sup>66</sup> reportan la síntesis de un material compuesto denominado TUD-C, constituido por cristales de ZSM-5 embebidos en una matriz mesoporosa bien conectada, usando TPAOH como plantilla para formar la zeolita y como agente estructurante para la mesoestructura. Más tarde, estos mismos autores<sup>67</sup> reportan materiales compuestos similares a TUD-C, con una ruta de síntesis relacionada pero invirtiendo las etapas de cristalización y formación de la mesoestructura. En esta metodología, la etapa de cristalización de los nanocristales de ZSM-5 se realiza a 100 °C entre 0 y 20 h, usando un gel de síntesis que contiene NaOH (diferencia con TUD-C). En la segunda etapa, la solución anterior es envejecida con evaporación suave a temperatura ambiente por 10 días, para obtener materiales en forma monolítica. Son variables importantes en el proceso, la relación Si/Al del gel de síntesis de partida, así como la duración del proceso de cristalización. En general, para las muestras con mayor contenido de Al se observó una mayor área externa y mejor estabilidad hidrotérmica. En un trabajo reciente Wang y *col.*<sup>68</sup> reportaron la influencia del contenido de aluminio, tiempo y temperatura de cristalización en la síntesis de TUD-C, además de comparar los materiales TUD-C y TUD-M. Relaciones Si/Al más bajas resultan en una formación más lenta de la zeolita y acidez más débil. La estructura mesoporosa de TUD-C Si/Al 20 se mantiene hasta 50 h de cristalización, mientras que para Si/Al 5 se pierde a las 6 h. El aumento de temperatura de 130 °C a 150 °C aumenta el volumen mesoporoso, sin embargo a 150 °C los cristales de zeolita tienden a formarse fuera de la estructura mesoporosa. Los materiales TUD-c mostraron mejor estabilidad hidrotérmica.

Han y *col.*<sup>69</sup> emplearon el método sol-gel sin agente meso-estructurante para la preparación de materiales micro-mesoporosos con estructura ZSM-5. Este método consistió en tres etapas. La primera fue la preparación de un sol precursor de ZSM-5 de composición: TEOS.0.02Al(i-OPr)<sub>3</sub>:0.25TPAOH.11.3H<sub>2</sub>O. Luego este sol es secado bajo vacío (6,65 kPa) a 30 °C, finalmente el xerogel obtenido fue sometido a recristalización con agua en una proporción xerogel:agua de 1:150, entre 80 y 130 °C por 24 h. El material cristalizado a la menor temperatura, presentó un DRX típico de un sólido amorfo, sin embargo la isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> fue una mezcla de tipo I y IV, correspondiente a materiales micro-mesoporosos. Al aumentar la temperatura, obtuvieron sólidos con isotermas de N<sub>2</sub> tipo I y II, indicando materiales micro-macroporosos, el espacio inter-partícula será el responsable de los macroporos.

Van Oers y *col.*<sup>70</sup> reportan la síntesis de materiales compuestos micro-mesoporosos usando nano-partículas de zeolita Beta, sin el uso de agente director para formar mesoporos. La preparación utiliza una mezcla de composición SiO<sub>2</sub>:0.02Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.028Na<sub>2</sub>O:0.6TEAOH, con aluminato de sodio y sílice sólida como fuentes de aluminio y silicio, sometida a envejecimiento a 140 °C por 24 h. Luego de este periodo, la mezcla se enfría a temperatura ambiente, acidificando con HCl 12 M hasta pH menor de 0, y llevada a un autoclave a 150 °C por 72 h. La velocidad de enfriamiento después del envejecimiento a 140 °C, tiene un marcado efecto en las propiedades de los materiales compuestos. En general, estos materiales consisten de nano-partículas de zeolitas embebidas en una fase amorfa. La microporosidad es debida a la zeolita y la mesoporosidad a la fase amorfa. El enfriamiento lento conduce a una estructura con mayor microporosidad, mayor contenido de aluminio y mejores características zeolíticas.

Una nueva variedad de tamices moleculares compuestos fue reportada por Zheng y *col.*<sup>71</sup>, constituida por una combinación de las estructuras zeolíticas MFI y MOR. Estos autores partieron de una composición de gel típica para la obtención de MOR. 6Na<sub>2</sub>O:30SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:780H<sub>2</sub>O, calentado a 170 °C entre 18 y 22 h sin agitación. Luego del periodo de calentamiento, se usó directamente la mezcla de síntesis ajustando su composición a: (2.2-4.5)Na<sub>2</sub>O:19SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:525H<sub>2</sub>O:12EDA, agregando etilendiamina (EDA) y aluminato de sodio. La mezcla fue agitada por 2 h a temperatura ambiente y luego calentada a 180 °C por 48-72 h a presión autógena. El producto fue denominado como MMZ y comparado con una mezcla física de MOR y MFI, denominada Z+M. El patrón DRX de MMZ mostró líneas de difracción características de las zeolitas MOR y MFI, con una isoterma de N<sub>2</sub> tipo IV, mientras que la isoterma de la mezcla física fue de tipo I. Los autores indican que fueron creados mesoporos intracristalinos en MOR debido al tratamiento con la solución básica y la mayor temperatura en la segunda etapa de síntesis. Además se formaron macroporos debido al agregado poli-cristalino de ZSM-5 alrededor de MOR. La actividad catalítica para el craqueo de n-octano y cumeno fue mayor con MMZ que con Z+M, sugiriendo que la existencia de meso y macroporos en el material compuesto facilita el transporte molecular con mejor accesibilidad a los sitios ácidos.

## Conclusiones

A partir de la revisión efectuada, se puede concluir que existe un gran interés en la preparación de los tamices moleculares que combinan micro y mesoporosidad, dado el gran número de trabajos publicados (de los cuales esta

revisión es solo una muestra) sobre el tema, a pesar de que el mismo es bastante reciente.

En general todos los métodos presentan ventajas y desventajas. A continuación se expresa la opinión particular de los autores de la presente revisión sobre los métodos de preparación reportados.

- (i) El método de recristalización de las meso-estructuras, no garantiza la permanencia de la estructura mesoporosa, debido a su baja estabilidad hidrotérmica ya que este método requiere tratamientos hidrotérmicos a más de 100 °C y tiempos prolongados, para la obtención de la fase zeolítica.
- (ii) El método de ensamblaje de las meso-estructuras a partir de soluciones precursoras de zeolitas, ha sido uno de los más usados. Algunos de los trabajos que usan este método no muestran evidencias de la formación de la fase zeolítica, sin embargo, se reportan sólidos de mayor estabilidad y actividad catalítica, en relación a los sólidos mesoporosos obtenidos de forma convencional. En los trabajos donde se evidencia la presencia de las fases mesoporosa y zeolítica, no está claro si se trata de una mezcla de fases, o si realmente se tiene una estructura mesoporosa con paredes zeolíticas, lo cual constituye un objetivo ideal.
- (iii) Para el método de templado con carbón y cristalización, se requiere en primer lugar la formación de carbón con tamaño entre 10 y 500 nm. La preparación de este material en muchos casos puede ser más crítica que la de la fase mesoporosa, además de requerir una etapa adicional de calcinación para la eliminación de las partículas de carbón.
- (iv) El método de extracción alcalina de silicio, parece uno de los más convenientes o prácticos. En este caso la mesoporosidad generada, se debe principalmente a porosidad inter-partícula, ya que el tratamiento alcalino, en muchos casos reduce considerablemente el tamaño de partícula. Sin embargo, se puede perder propiedades de selectividad de forma, que muchas veces son claves en algunas zeolitas. En los métodos de tratamiento alcalino combinado con el uso de surfactante como agente meso-estructurante, se evidencia por DRX la existencia de las fases mesoporosa y zeolítica, aunque no queda claro si se trata de una mezcla de fases.
- (v) El uso de diversos agentes estructurantes (método v), implica compuestos específicos que pudieran ser más difíciles de obtener, en comparación a los empleados comúnmente en la síntesis de sólidos mesoporosos. La ventaja de usar otros agentes estructurantes radica

principalmente en su mayor disponibilidad y facilidad de eliminación en el sólido resultante, como es el caso de los métodos que usan almidón.

- (vi) El método (iv), sin el uso de agente meso-estructurante, involucra el empleo de bases orgánicas como agentes directores de la estructura zeolítica. En la mayoría de los casos este método implica el uso de largos tiempos de preparación (días), ya que es necesaria la formación de nano-partículas de zeolitas que se obtienen en solución coloidal. La mesoporosidad final se consigue por porosidad inter-partícula de las zeolitas.

Desde el punto de vista económico y ambiental, el uso de surfactantes como el CTABr y de bases orgánicas como agentes directores, hace que la preparación de los sólidos pueda ser costosa y poco favorable desde el punto de vista ambiental ya que es necesario eliminar los agentes directores mediante calcinación. En base a estas consideraciones, el método de extracción alcalina de Silicio y/o el método sin agentes estructurantes o directores, resultarían convenientes. En todo caso, las propiedades, tanto texturales como catalíticas, del producto sólido final deciden en gran parte el método más conveniente. De cualquier forma, algún esquema de preparación pensado para un nivel comercial, debe pasar por escalas intermedias entre el laboratorio y la escala industrial para poder describir los parámetros que intervienen en las etapas de preparación.

#### Agradecimiento

Al CDCH de la Universidad Central de Venezuela por el financiamiento del Proyecto de Grupo 03.12-7312-2008.

#### Referencias

1. JS Beck, JC Vartuli, WJ Roth, ME Leonowicz, CT Kresge, KD Schmitt, CTW Chu, DH Olson, EW Sheppard, SB McCullen, JB Higgings JL Schlenker. "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates". *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834-10843 (1992).
2. A Tuel. "Modification of mesoporous silicas by incorporation of heteroelements in the framework". *Microporous and Mesoporous Mater.*, **27**, 151-169 (1999).
3. A Bagshaw, E Prouzet, TJ Pinnavaia. "Templating of Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants". *Science*, **269**, 1242-1244 (1995).
4. A Corma, M. Grande, V González-Alfaro, AV Orchilles. "Cracking activity and Hydrothermal Stability of MCM-41 and its comparison with amorphous silica-alumina and a USY zeolite". *J. Catal.*, **159**, 375-382 (1996).

5. A Taguchi, F Schüt. "Ordered mesoporous materials in catalysis". **Microporous and Mesoporous Mater.**, **77**, 1-45 (2005).
6. KR Kloetstra, H van Bekkum, JC Cansen. "Mesoporous material containing framework tectosilicate by pore-wall recrystallization". **Chem. Commun.**, **23**, 2281-2282 (1997).
7. MJ Verhoef, PJ Kooyman, JC van der Waal, MS Rigutto, JA Peters, H van Bekkum. "Partial Transformation of MCM-41 Material into Zeolites: Formation of Nanosized MFI Type Crystallites". **Chem. Mater.**, **13**, 683-687 (2001).
8. JWang, A Vinu, MO Coppens. "Synthesis and structure of silicalite-1/SBA-15 composites prepared by carbon templating and crystallization". **J. Mater. Chem.**, **17**, 4265-4273 (2007).
9. N Chu, J Yang, C Li, J Cui, Q Zhao, X Yin, J Lu, J Wang. "An unusual hierarchical ZSM-5 microsphere with good catalytic performance in methane dehydroaromatization". **Microporous and Mesoporous Mater.**, **118**, 169-175 (2009).
10. Y Liu, W Zhang, TJ Pinnavaia. "Steam-Stable Aluminosilicate Mesostructures Assembled from Zeolite Type Y Seeds". **J. Am. Chem. Soc.**, **122**, 8791-8792 (2000).
11. W Guo, C Xiong, L Huang, Q Li. "Synthesis and characterization of composite molecular sieves comprising zeolite Beta with MCM-41 structures". **J. Mater. Chem.**, **11**, 1886-1890 (2001).
12. Y Liu, TJ Pinnavaia. "Aluminosilicate mesostructures with improved acidity and hydrothermal stability". **J. Mater. Chem.**, **12**, 3179-3190 (2002).
13. R Wang, L Xu, L Zhao, B Chu, L Hu, C Shi, G Zhu, S Qiu. "Synthesis, characterization, and catalytic activities of mesostructured aluminophosphates assembled with performed MFI zeolite nanoclusters". **Microporous Mesoporous Mater.** **83**, 136-144 (2005).
14. Y Liu, TJ Pinnavaia. "Assembly of wormhole aluminosilicate mesostructures from zeolite seeds". **J. Mater. Chem.**, **14**, 1099-1103 (2004).
15. T Tang, C Yin, L Wang, Y Ji, FS Xiao. "Good sulphur tolerance of a mesoporous Beta zeolite-supported palladium catalyst in the deep hydrogenation of aromatics". **J. Catal.** **257**, 125-133 (2008).
16. M. Gonçalves, L. Dimitrov, M. Jordão, M Wallau, EA Uriqueta-González. "Synthesis of mesoporous ZSM-5 by crystallisation of aged gels in the presence of cetyltrimethylammonium cations". **Catal. Today**, **133-135** 69-79 (2008).
17. J Agúndez, I Díaz, C Márquez-Álvarez, J Pérez-Pariente, E Sastre. "High acid catalytic activity of aluminosilicate molecular sieves with MCM-41 structure synthesized from precursors of colloidal faujasite". **Chem. Commun.**, 150-151 (2003).
18. P Prokešová, S Mintova, J Čejka, T Bein. "Preparation of nanosized micro/mesoporous composites via simultaneous synthesis of Beta/MCM-48 phases". **Microporous and Mesoporous Mater.**, **64**, 65-174 (2003).
19. P Prokešová, N Žilková, S Mintova, T Bein, J Čejka. "Catalytic activity of micro/mesoporous composites in toluene alkylation with propylene". **Appl. Catal. A. Gen.**, **281**, 85-91 (2005).
20. Y Xia, R Mokaya. "On the synthesis and characterization of ZSM-5/MCM-48 aluminosilicate composite materials". **J. Mater. Chem.**, **14**, 863-870 (2004).
21. J Huang, G Li, S Wu, H Wang, L Xing, K Song, T Wu, Q Kan. "Synthesis, characterization and catalytic activity of cubic  $1a3d$  and hexagonal  $p6mm$  mesoporous aluminosilicates with enhanced acidity". **J. Mater. Chem.**, **15**, 1055-1060 (2005).
22. Z Yongzhong, N Yuntong, S Jaenicke, GK Chuah. "Cyclisation of citronellal over zirconium zeolite beta- a highly diastereoselective catalyst to ( $\pm$ )- isopulegol". **J. Catal.**, **229**, 404-413 (2005).
23. K. Triantafyllidis, AA. Lapas, IA Vasalos, Y Liu, H Wang, TJ Pinnavaia. "Gas-oil cracking activity of hydrothermally stable aluminosilicate mesostructures (MSU-S) assembled from zeolite seeds: Effect of the type of framework structure and porosity". **Catal. Today**, **112**, 33-36 (2006).
24. K. Triantafyllidis, EF Iliopoulou, EV Antonakou, AA Lappas, H Wang, TJ Pinnavaia. "Hydrothermally stable mesoporous aluminosilicates (MSU-S) assembled from zeolite seeds as catalyst for biomass pyrolysis". **Microporous and Mesoporous Mater.**, **99**, 132-139 (2007).
25. G. Eimer, I Díaz, E Sastre, SG Casuscelli, ME Crivello, ER Herrero, J Pérez-Pariente. "Mesoporous titanosilicates synthesized from TS-1 precursors with enhanced catalytic activity in the  $\alpha$ -pinene selective oxidation". **Appl. Catal. A. Gen.**, **343**, 77-86 (2008).
26. C Huiyong, X Hongxia, C Xianying, Q Yu. "Experimental and molecular simulation studies of a ZSM-5-MCM-41 micro-mesoporous molecular sieve". **Microporous and Mesoporous Mater.**, **118**, 396-402 (2009).
27. Y Zhang, Y Liu, Y Li. "Synthesis and characteristics of Y-zeolite/MCM-48 biporous molecular sieve". **Appl. Catal. A. Gen.**, **345**, 73-79 (2008).
28. S Tanaka, H Okada, N Nakatani, T Maruo, N Nishiyama. "Mesoporous aluminosilicates assembled from dissolved LTA zeolite and triblock copolymer in the presence of tetramethylammonium hydroxide". **J. Colloid Interface Sci.**, **333**, 491-496 (2009).
29. L Liu, G Xiong, X Wang, J Cai, Z Zhao. "Direct synthesis of disordered micro-mesoporous molecular sieve". **Microporous and Mesoporous Mater.**, **123**, 221-227 (2009).

30. C.J.H. Jacobsen, C Madsen, J Hovzicka, I Schmidt, A Carlsson. "Mesoporous Zeolite Single Crystals". **J. Am. Chem. Soc.**, **122**, 7116-7117 (2000).
31. I Schmidt, A Boisen, E Gustavsson, K Ståhl, S Pehrson, S Dahl, A Carlsson, C Jacobsen. "Carbon Nanotube Templated Growth of Mesoporous Zeolite Single Crystals". **Chem. Mater.**, **13**, (2002) 4416-4418 (2002).
32. S Iijima. "Helical microtubules of graphitic carbon". **Nature**, **354**, 56-58 (1991).
33. A Boisen, I Schmidt, A Carlsson, S Dahl, M Brorson, CJH Jacobsen. "TEM stereo-imaging of mesoporous zeolite single crystals". **Chem. Commun.**, 958-959 (2003).
34. A.H. Janssen, I Schmidt, CJH Jacobsen, AJ Koster, KP de Jong. "Exploratory study of mesopore templating with carbon during zeolite synthesis". **Microporous and Mesoporous Mater.**, **65**, 59-75 (2003).
35. C.H. Christensen, K Johannsen, I Schmidt, CH Christensen. "Catalytic Benzene Alkylation over Mesoporous Zeolite Single Crystals: Improving Activity and Selectivity with a New Family of Porous Materials". **J. Am. Chem. Soc.**, **125**, 13370-13371 (2003).
36. C.H. Christensen, I Schmidt, CH Christensen. "Improved performance of mesoporous zeolite single crystals in catalytic cracking and isomerization of *n*-hexadecane". **Catal. Commun.**, **5**, 543-546 (2004).
37. C.H. Christensen, K Johannsen, E Törnqvist, I Schmidt, H Topsøe, CH Christensen. "Mesoporous zeolite single crystal catalysts: Diffusion and catalysis in hierarchical zeolites". **Catal. Today**, **128**, 117-122 (2007).
38. S.S. Kim, J Shah, T. Pinnavaia. "Colloid-Imprinted Carbons as Templates for the Nanocasting Synthesis of Mesoporous ZSM-5 Zeolite". **Chem. Mater.**, **15**, X 1664-1668 (2007).
39. Z.J. Li, M Jaroniec. "Colloidal Imprinting: A Novel Approach To the Synthesis of Mesoporous Carbons". **J. Am. Chem. Soc.**, **123**, 9208-9209 (2001).
40. Y Tao, H Kanoh, Y Hanzawa, K Kaneko. "Template synthesis and characterization of mesoporous zeolites". **Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.**, **214**, 75-80 (2004).
41. X Wei, PG Smirniotis. "Synthesis and characterization of mesoporous ZSM-12 by using carbon particles". **Microporous Mesoporous Mater.**, **89**, 170-178 (2006).
42. K Egeblad, M Kustova, S. Klitgaard, K Zhu, CH Christensen. "Mesoporous zeolite and zeotype single crystals synthesized in fluoride media". **Microporous and Mesoporous Mater.**, **101**, 214-223 (2007).
43. M Ogura, S Shinomiya, J Tateno, Y Nara, M Nomura, E Kikuchi, M Matsukata. "Alkali-treatment technique – new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites". **Appl. Catal. A. Gen.**, **219**, 33-43 (2001).
44. J.C. Groen, JA Moulijn, J Pérez-Ramírez. "Decoupling mesoporosity formation and acidity modification in ZSM-5 zeolites by sequential desilication-dealumination". **Microporous and Mesoporous Mater.**, **87**, 153-161 (2005).
45. J.C. Groen, LAA Peffer, JA Moulijn, J Pérez-Ramírez. "Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium". **Colloids. Surf. A Physicochem. Eng. Asp.**, **241**, 53-58 (2004).
46. X Dong, CF Zhou, MB Yue, CZ Zhang, W Huang, JH Zhu. "New application of hierarchical zeolite in life science: Fast trapping nitrosamines in artificial gastric juice by alkaline-tailored HZSM-5". **Mater. Lett.**, **61**, 3154-3158 (2007).
47. J.C. Groen, T Sano, JA Moulijn, J Pérez-Ramírez. "Alkaline-mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions". **J. Catal.**, **251**, 21-27 (2007).
48. J.C. Groen, S Abelló, LA Villaescusa, J Pérez-Ramírez. "Mesoporous beta zeolite obtained by desilication". **Microporous and Mesoporous Mater.**, **114**, 93-102 .
49. S Inagaki, M Ogura, T Inami, Y Sasaki, E Kikuchi, M Matsukata. "Synthesis of MCM-41-type mesoporous materials using filtrate of alkaline dissolution of ZSM-5 zeolite". **Microporous and Mesoporous Mater.**, **74**, 163-170 (2004).
50. S Wang, T Dou, Y Li, Y Zhang, X Li, Z Yan. "Synthesis, characterization, and catalytic properties of stable mesoporous molecular sieve MCM-41 prepared from zeolite mordenite". **J. Solid State Chem.**, **177**, 4800-4805 (2004).
51. S Wang, T Dou, Y Li, Y Zhang, X Li, Z Yan. "A novel method for the preparation of MOR/MCM-41 composite molecular sieve". **Catal. Commun.**, **6**, 87-91 (2005).
52. S Habib, F Launay, S Laforge, JD Comparot, AC Faust, Y Millot, T Onfroy, V Montouillout, P Magnoux, JL Paillaud, A Gedéon. "High catalytic cracking activity of Al-MCM-41 type materials prepared from ZSM-5 zeolite crystals and fumed silica". **Appl. Catal. A. Gen.**, **344**, 61-69 (2008).
53. J Qi, T Zhao, X Xu, F Li, G Sun, C Miao, H Wang. "Study of cracking of large molecules over a novel mesoporous beta". **Catal. Commun.**, **10**, 1523-1528 (2009).
54. H Xu, J Guan, S Wu, Q Kan. "Synthesis of Beta/MCM-41 composite molecular sieve with high hydrothermal stability in static and stirred condition". **J. Colloid Interface Sci.**, **329**, 346-350 (2009).
55. B Zhang, S. Davis, S Mann. "Starch gel Templating of Spongelike Macroporous Silicalite Monoliths and Mesoporous Films". **Chem. Mater.**, **14**, 1369-1375 (2002).
56. M Choi, H. Cho, R Srivastava, C Venkatesan, DH Choi, R Ryoo. "Amphiphilic organosilane-directed Synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity". **Nat. Mater.**, **5**, 718-723 (2006).

57. K Suzuki, Y Aoyagi, N Katada, M Choi, R Ryoo, M Niwa. "Acidity and catalytic activity of mesoporous ZSM-5 in comparison with zeolite ZSM-5, AL-MCM-41 and silica-alumina". **Catal. Today**, **132**, 38-45 (2008).
58. Y Sun, R Prins. "Friedel-Crafts alkylations over hierarchical zeolite catalysts". **Appl. Catal. A. Gen.**, **336**, 11-16 (2007).
59. VN Shetti, J Kim, R Srivastava, M Choi, R. Ryoo. "Assesment of the mesopore wall catalytic activities of MFI zeolite with mesoporous/microporous hierarchical structures". **J. Catal.**, **254**, 296-303 (2008).
60. S Liu, X Cao, L Li, C Li, Y Ji, FS Xiao. "Preformed zeolite precursor route for synthesis of mesoporous X zeolite". **Colloids. Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.**, **318**, 269-274 (2008).
61. L Wang, C Yin, Z Shan, S Liu, Y Du, FS Xiao. "Bread-template synthesis of hieranchical mesoporous ZSM-5 zeolite with hydrothermally stable mesoporosity". **Colloids. Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.**, **340**, 126-130 (2009).
62. H Zhu, Z Liu, D Kong, Y Wang, X Yuan, Z Xie. "Synthesis of ZSM-5 with intracrystal or intercrystal mesopores by polyvinyl butyral templating method". **J. Colloid Interface Sci.**, **331**, 432-438 (2009).
63. G.V. Shanbhag, M Choi, J Kim, R Ryoo. "Mesoporous sodalite: A novel, stable solid catalyst for base-catalyzed organic transformations". **J. Catal.**, **264**, 88-92 (2009).
64. X Li, R Prins, JA van Bokhoven. "Synthesis and characterization of mesoporous mordenite". **J. Catal.**, **262**, 257-265 (2009).
65. B.T. Holland. "Transformation of mostly amorphous mesoscopic aluminosilicate colloids into high surface area mesoporous ZSM-5". **Microporous and Mesoporous Mater.**, **89**, 291-299 (2006).
66. J Wang, JC Groen, W Yue, W Zhou, MO Coppens. "Single-template synthesis of zeolite ZSM-5 composites with turnable mesoporosity". **Chem. Commun.**, 4653-4655 (2007).
67. J Wang, JC Groen, W Yue, W Zhou, MO Coppens. "Facile synthesis of ZSM-5 composites with hierarchical porosity". **J. Mater. Chem.**, **18**, 468-474 (2008).
68. J Wang, W Yue, W Zhou, MO Coppens. "TUD-C: A turnable, hierarchically structured mesoporous zeolite composite". **Microporous Mesoporous Mater.**, **120**, 19-28 (2009).
69. W Han, Y Jia, G Xiong, W Yang. "Synthesis of hierarchical porous materials with ZSM-5 structures via template free sol-gel method". **Sci. Technol. Adv. Mater.**, **8**, 101-105 (2007).
70. C.J. van Oers, WJJ Stevens, E Bruijn, M Mertens, OI Lebedev, G van Tendeloo, V Meynen, P Cool. "Formation of a combined micro- and mesoporous material using zeolite Beta nanoparticles". **Microporous and Mesoporous Mater.**, **120**, 29-34 (2009).
71. J Zheng, X Zhang, Y Zhang, J Ma, R Li. "Structural effects of hierarchical pores in zeolite composites". **Microporous Mesoporous Mater.**, **122**, 264-269 (2009).