



# XX CAC 2017

## CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017  
CORDOBA-ARGENTINA

### Síntesis de materiales mesoporosos con fuerza ácida variable. Evaluación catalítica para la obtención del precursor del Nylon 6.

Vaschetto Eliana G.\*, Herrero Eduardo R., Casuscelli Sandra G., Eimer Griselda A.

*Centro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ-UTN-CONICET), Facultad Regional Córdoba, Maestro López y Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, CP: 5016 Córdoba, Argentina.*

**Palabras Claves:** Materiales mesoporosos, fuerza ácida, nylon 6.

#### Resumen

Se sintetizaron nanomateriales MCM-41 "vía convencional" con Aluminio y Boro mediante incorporación directa del heteroátomo en el gel inicial. Se lograron estructuras del tipo Al-MCM-41 y B-MCM-41, con arreglo hexagonal de canales altamente ordenado, elevados valores de área específica y alta regularidad estructural evidenciada por DRX y TEM. El procedimiento de síntesis empleado permitió la incorporación del heteroátomo en la red que condujo a la formación de silanoles nido en sitios de defectos estructurales, evidenciada por IR-TF. Estudios de adsorción-desorción de piridina seguidos por IR-TF manifestaron una acidez de Brønsted muy débil para el caso de los materiales con Al y moderada para los materiales con B, asociada a estos silanoles nido. Se sintetizaron también materiales mesoporosos "vía precursores zeolíticos", demostrándose que la presencia de dominios zeolíticos origina una mayor fuerza ácida. Se compararon las propiedades estructurales y la naturaleza, origen, proporción y fuerza de los sitios ácidos generados en las estructuras sintetizadas. Se evaluaron catalíticamente estos materiales en la Reacción de reordenamiento de Beckmann en fase vapor para la obtención de e-Caprolactama (monómero del nylon 6) a partir de ciclohexanona oxima, presentando mayor selectividad al producto deseado los materiales con acidez de Brønsted débil.

#### Abstract

Nanomaterials MCM-41 "conventional way" were synthesized with Aluminum and Boron by direct incorporation of the heteroatom in the initial gel. Al-MCM-41 and B-MCM-41 structures were achieved, with highly ordered hexagonal channel arrangement, high specific area values and high structural regularity evidenced by XRD and TEM. The synthesis procedure employed allowed the incorporation of the heteroatom in the network that led to the formation of nest silanols at sites of structural defects evidenced by IR-TF. Adsorption-desorption studies of pyridine followed by IR-TF showed a very weak Brønsted acidity for the case of materials with Al and moderate for materials with B, associated with these silanols nest. Mesoporous materials were also synthesized "via zeolite precursors", demonstrating that the presence of zeolitic domains gives rise to a greater acidic strength. The structural properties and the nature, origin, proportion and strength of the acid sites generated in the synthesized structures were compared. These materials were catalytically evaluated in the Beckmann rearrangement reaction in vapor phase to obtain e-Caprolactam (nylon 6 monomer) from cyclohexanone oxime, with materials with weak Brønsted acidity being more selective to the desired product.



# XX CAC 2017

## CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017  
CORDOBA-ARGENTINA

### Introducción

Uno de los campos que más contribuirá a los desarrollos científicos y tecnológicos a lo largo del siglo XXI es la nanotecnología. Dentro de esta área, los materiales mesoporosos presentan la capacidad de ensamblar y organizar componentes inorgánicos, orgánicos e incluso biológicos en un material único. Estas características representan una dirección interesante para el desarrollo de materiales innovadores que puedan presentar una amplia gama de nuevas propiedades. Los materiales mesoporosos son potenciales candidatos para una gran variedad de aplicaciones, particularmente, el arreglo hexagonal MCM-41 ofrece oportunidades para ser usados como “estructuras soportes” permitiendo la preparación de nuevos materiales [1-3]. Si bien los MCM-41 puros tienen limitadas aplicaciones, la sustitución isomórfica del Si con distintos heteroátomos ha permitido que estas nanoestructuras presenten importantes actividades en diversas reacciones de interés. Su alta área específica y tamaño de poro, favorecen la carga de elementos activos y permiten la fácil difusión de los reactantes y accesibilidad a los sitios activos. Tales ventajas los hacen sumamente atractivos en diversos procesos catalíticos que involucran moléculas demasiado grandes como para difundir libremente a través de los poros del material.

Utilizando elementos como Ga, Ti, V, Al o B [4-6] mediante la síntesis convencional, se observó que las propiedades catalíticas de los materiales MCM-41 mejoraban. Además, a los efectos de introducir algún orden estructural en las paredes de los poros del material e incrementar así su actividad catalítica, se han explorado también rutas de síntesis no convencionales. Se pueden obtener mezclas de cristales zeolíticos y materiales mesoporosos, logrando avances para mejorar el orden estructural, la estabilidad hidrotérmica y las funciones ácidas de mesoestructuras [7-9]. Así, hoy en día, la nanotecnología permite la posibilidad de controlar la formación de un sitio activo manipulando la estructura del catalizador y por lo tanto sus propiedades [10].

De esta manera, en este trabajo se sintetizaron y caracterizaron catalizadores mesoestructurados por “*vía convencional*” modificados con Aluminio y Boro mediante incorporación directa del heteroátomo en el gel de síntesis y materiales mesoporosos “*vía precursores zeolíticos*” modificados con Al. La incorporación del heteroátomo en la estructura silíceo se ha implementado con el fin de analizar las propiedades estructurales y la naturaleza, origen, proporción y fuerza de los sitios ácidos generados en las distintas estructuras [11,12]. Además se evaluaron catalíticamente los materiales sintetizados en la Reacción de reordenamiento de Beckmann en fase vapor para la obtención de e-Caprolactama (e-C), monómero del nylon 6, a partir de ciclohexanona oxima (CHO), buscando promover la formación selectiva de dicho producto.

### Experimental

#### *Síntesis de materiales.*

El material mesoporoso sustituido con Al se sintetizó usando tetraetoxisilano (TEOS) y aluminato de sodio ( $\text{NaAlO}_2$ ) como fuentes de Si y Al respectivamente, bromuro de cetiltrimetil amonio (CTA) como surfactante e hidróxido de sodio (NaOH) para la hidrólisis y ajuste del pH. El gel de síntesis, con relación molar inicial fue de  $\text{Si/Al} = 20$ , se agitó a temperatura ambiente por 7h y luego se trató hidrotermicamente por 6 días a  $100^\circ\text{C}$  en autoclave. El material fue identificado como *Al-M(20)*. El material mesoporoso sustituido con B se sintetizó de la misma manera que con Al, solo que se usó ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) como fuente de B e hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) para la hidrólisis y ajuste del pH. Se utilizó una relación molar inicial de  $\text{Si/B} = 20$ . El material fue identificado como *B-M(20)*. El material via precursores zeolíticos sustituido con Al se sintetizó usando TEOS y  $\text{NaAlO}_2$  como fuentes de Si y Al respectivamente, y una solución acuosa de hidróxido de tetrapropil amonio (TPA) como surfactante de la fase zeolítica que luego se trató hidrotermicamente a  $80^\circ\text{C}$  por 6 hs. Relación molar inicial  $\text{Si/Al} = 20$ . Posteriormente se le agregó una solución acuosa de CTA y se sometió nuevamente a

tratamiento hidrotérmico a 100 °C por 12 hs. El material fue identificado como *Al-MP(20)*. Los sólidos resultantes se filtraron, lavaron y secaron a 60°C durante toda la noche. El surfactante se evacuó de las muestras bajo flujo continuo de N<sub>2</sub> y posterior calcinación en flujo de aire a 500°C.

#### Caracterización de los materiales.

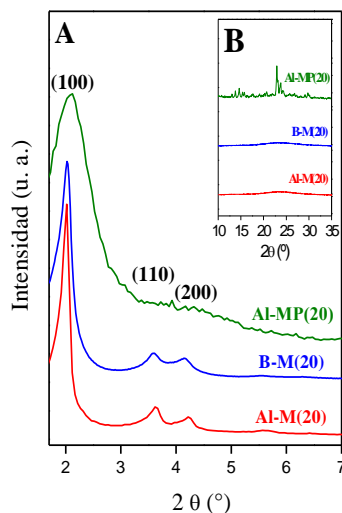
Los materiales se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX: difractómetro Philips PW 3830 en el intervalo de 2θ de 1,5° a 7°), área específica (Chemisorb pulso por punto único en P/P0= 0,3 mediante método BET), Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM: Microscopio JEOL JEM-1200 EX-II) y de Barrido Electrónico (SEM: JEOL JSM-6380LV), Espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES-VARIAN), Infrarrojo (IR-TF: JASCO 5300) y acidez por adsorción-desorción de piridina (IR-TF- Py).

#### Evaluación catalítica.

Los materiales sintetizados fueron evaluados catalíticamente en la reacción de Reordenamiento de Beckmann, en un reactor de lecho fijo situado en un horno a 320 °C. Se alimentó una solución de CHO en 1-hexanol al 10% p/p y se utilizó un tiempo de contacto de W/F= 40 gh/mol (g de catalizador sobre la velocidad de alimentación de CHO). Las muestras de reacción fueron analizadas por cromatografía gaseosa utilizando un equipo Perkin Elmer-Clarus 500 con columna capilar (ZB-1).

### Resultados y discusión

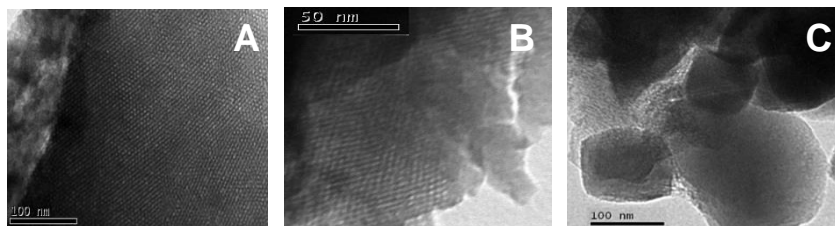
En la Figura 1A se presentan los DRX a bajo ángulo de los catalizadores preparados. En todos los casos se observa un patrón de difracción característico de los materiales MCM-41. Este ordenamiento es evidenciado por la presencia de picos de difracción correspondientes a los planos (100), (110) y (200) lo cual indica un ordenamiento hexagonal de largo alcance en la estructura mesoporosa [13]. Estos resultados son consistentes con los altos valores de área superficial obtenidos (Tabla 1). En la Figura 1B se aprecian los difractogramas a alto ángulo de las muestras sintetizadas, donde es evidente que para la muestra *Al-MP(20)* se pudo observar picos correspondientes a la fase microporosa, característica de los materiales zeolíticos [14], lográndose así estructuras mesoporosas con precursores zeolíticos.



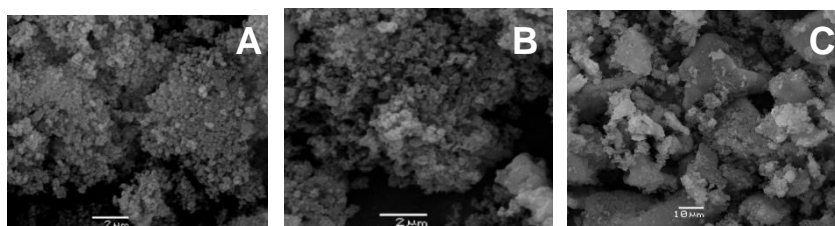
**Figura 1.** A) Patrones de DRX a bajo ángulo. B) Patrones de DRX a alto ángulo.

La estructura de los sólidos obtenidos fue también examinada por microscopía electrónica de transmisión, Figura 2. Las imágenes 2A y 2B representan una estructura claramente mesoporosa exhibiendo canales ordenados en un arreglo hexagonal, característico de MCM-41 [15], mientras que la Figura 2C da cuentas de una mesoporosidad menos definida sumada a la presencia de cristales típicos de estructuras zeolíticas.

La morfología de los materiales sintetizados se investigó por microscopía electrónica de barrido, Figura 3. Así, las imágenes indican que las partículas no poseen una morfología particular definida aunque parecen tender a una forma esférica. Estas partículas de tamaño muy pequeño parecen estar agregadas constituyendo aglomerados que existen en un amplio rango de tamaños [16].

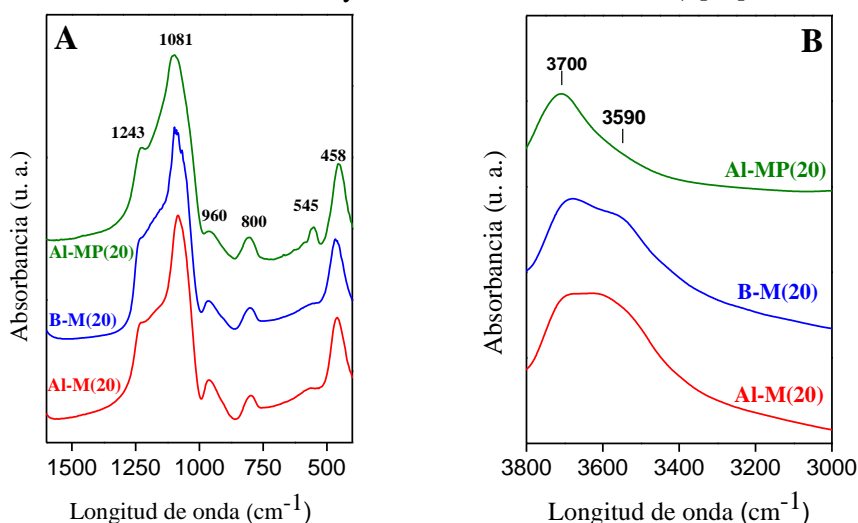


**Figura 2. TEM:** A) Al-M(20), B) B-M(20), C) Al-MP(20)



**Figura 3. SEM:** A) Al-M(20), B) B-M(20), C) Al-MP(20)

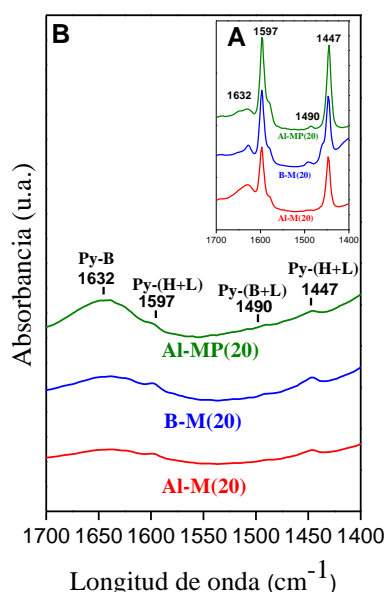
En la Figura 4A se presentan los espectros IR en el rango de 400-1600  $\text{cm}^{-1}$  de todas las muestras sintetizadas y se observan las principales bandas descritas en la literatura para MCM-41 (1081 y 1243  $\text{cm}^{-1}$  asociadas a modos de estiramiento asimétrico interno y externo del enlace Si-O, y a 800 y 458  $\text{cm}^{-1}$  asignadas al estiramiento simétrico y flexión de los enlaces Si-O) [17].



**Figura 4:** A) IR-TF y B) IR-TF a 400 °C

Además, se aprecia una banda a aproximadamente 960  $\text{cm}^{-1}$ , característica del heteroátomo (Al o B) incorporado en la estructura. Frecuentemente esta banda se solapa a aquella asignada a los silanoles; sin embargo, al contrastar estas muestras con la de una matriz pura se encontró que la banda incrementa con el uso de Al o B en la síntesis del material, lo cual evidencia la presencia del heteroátomo en la red mesoporosa (Tabla1). Esta banda es claramente visible en todos los espectros, lo cual puede ser interpretado en términos del solapamiento de la vibración del estiramiento Si-O tanto en los grupos de Si-O-H como en las unidades Si-O-Al o Si-O-B. Asimismo, la aparición de la banda a 545  $\text{cm}^{-1}$  característica de la estructura zeolítica ZSM-5 (anillos de 5 miembros) en la muestra Al-MP(20) está dando cuentas de la aparición de la fase zeolítica en el material.

Con el fin de detectar la presencia de grupos silanoles en la superficie de los materiales en la Figura 4B se muestran los espectros IR-TF en el rango de hidroxilo ( $3000-3800\text{ cm}^{-1}$ ). Se conoce que pueden existir varios tipos de grupos silanoles superficiales con diferentes propiedades ácidas: terminales, geminales, vecinales y nidos [18-20]. Todos los espectros de nuestras muestras exhiben una banda amplia e intensa por encima de los  $3500\text{ cm}^{-1}$ , la cual puede ser desdoblada en dos picos a aproximadamente  $3700\text{ cm}^{-1}$  y  $3590-3600\text{ cm}^{-1}$ . De acuerdo con la literatura [18-20] estas dos contribuciones podrían ser asignadas a grupos silanoles terminales/vecinales y nidos respectivamente. Así, es posible observar que la proporción de silanoles nido, señal a  $3590-3600\text{ cm}^{-1}$ , sigue el orden  $\text{Al-M}(20) > \text{B-M}(20) > \text{Al-MP}(20)$  resultando en un aumento de defectos estructurales, lográndose la mayor proporción de silanoles nido en la muestra  $\text{Al-M}(20)$ .



**Figura 5:** A) IR-TF-Py a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$   
y B) IR-TF-Py a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$

En la Figura 5A (quimisorción de piridina seguida de estudios de IR) se observan las bandas características de estos materiales correspondientes a piridina enlazada a hidrógeno a  $1597$  y  $1447\text{ cm}^{-1}$  y un aducto Lewis. La banda a  $1490\text{ cm}^{-1}$  se asigna a la suma de sitios ácidos de Brønsted más Lewis. Por otra parte, la presencia de una banda a  $1632\text{ cm}^{-1}$  se puede atribuir a la piridina interactuando con sitios ácidos de Brønsted, que es más intensa para la muestra  $\text{Al-M}(20)$ , lo que indicaría la mayor proporción de sitios ácidos (silanoles nido en defectos estructurales) con respecto a las otras dos muestras [21, 22]. Esta acidez a su vez es de carácter débil, pudiéndose confirmar esto en la desorción de piridina a temperaturas de  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figura 5B), ya que la banda a  $1632\text{ cm}^{-1}$  tiende a desaparecer en la muestra  $\text{Al-M}(20)$ . Para el caso del material con Boro, la banda a  $1632\text{ cm}^{-1}$  es levemente más intensa que para  $\text{Al-M}(20)$  en la desorción de Py a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , lo que reflejaría una acidez moderada. Finalmente la muestra  $\text{Al-MP}(20)$  presenta una mayor fuerza ácida que el resto de los materiales sintetizados, destacándose la banda a  $1632\text{ cm}^{-1}$ , evidenciando este hecho sitios

ácidos fuertes que retienen Py hasta  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

La Tabla 1 muestra los resultados de la evaluación catalítica de los materiales sintetizados sobre la conversión de CHO y rendimientos a productos.

**Tabla 1:** Área superficial y evaluación catalítica en la reacción de Reordenamiento de Beckmann sobre los materiales sintetizados.

Muestra	Cont. heteroátomo (%p/p)	Área ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Conversión CHO	Rendimiento e-C	Rendimiento Ciclohexanona	Rendimiento otros
<b>Al-M(20)</b>	<b>1.65</b>	<b>1242</b>	<b>60</b>	<b>60</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
B-M(20)	1.49	819	53,95	44,24	9,7	0
Al-MP(20)	1.21	1176	73,6	50,1	12,8	10,7

Como se puede observar, cuando aumenta la fuerza de los sitios ácidos en el orden  $\text{Al-MP}(20) > \text{B-M}(20) > \text{Al-M}(20)$ , aumenta la cantidad de subproductos. Así, el material con estructura mesoporosa y dominios zeolíticos,  $\text{Al-MP}(20)$ , mostró la menor selectividad a e-C. Cabe destacar que utilizando el catalizador  $\text{Al-M}(20)$  la selectividad a Caprolactama fue del 100%; este material exhibió la mayor proporción de sitios ácidos, pero sumamente débiles, asociados a los silanoles nido. Finalmente, se propone que los silanoles nido con acidez de Brønsted débil, serían los sitios activos para esta reacción. Además se verificó que a mayor proporción de sitios ácidos fuertes, menor selectividad a Caprolactama



# XX CAC 2017

## CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017  
CORDOBA-ARGENTINA

### Conclusiones

Se sintetizaron exitosamente nanomateriales MCM-41 “vía convencional” con Aluminio y Boro y también materiales mesoporosos “vía precursores zeolíticos” con Aluminio. Las técnicas de caracterización utilizadas fueron: DRX, área específica, TEM y SEM, ICP-OES, IR-TF y acidez por adsorción-desorción de piridina. Se compararon las propiedades estructurales y la naturaleza, origen, proporción y fuerza de los sitios ácidos generados en las estructuras. Se encontró que la *proporción de silanoles nidos* aumenta en el orden Al-M(20)>B-M(20)>Al-MP(20) resultando en un aumento de defectos estructurales, lo que indicaría además la mayor proporción de sitios ácidos en ese mismo orden. Esta acidez a su vez se comprobó que es de carácter *débil* para los catalizadores Al-M(20), *moderada* para los B-M(20) y *fuerte* para los Al-MP(20). Se evaluaron catalíticamente estos materiales en la Reacción de reordenamiento de Beckmann en fase vapor para obtener e-C, presentando mayor selectividad al producto deseado los materiales con acidez de Brønsted débil, Al-M(20), por lo que se encontró que los silanoles nido con acidez de Brønsted débil serían los sitios activos para esta reacción, consiguiendo una selectividad del 100% a e-C con un rendimiento del 60%.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a CONICET y a la Universidad Tecnológica Nacional por el soporte financiero.

### Referencias

- [1] K. Moller, T. Bein, Chem. Mater. 10 (1998) 2950- 2963.
- [2] C. Chen, S. Xiao, M. Davis, Microporous Mater. 4 (1995) 1-20.
- [3] S. Inagaki, A. Koiwai, N. Suzuki, Y. Fukushima, K. Kuroda, Bull Chem. Soc. Jpn. 69 (1996) 1449- 1457.
- [4] K. Reddy, C. Song, Catal. Lett. 36 (1996) 103-109.
- [5] A. Chenite, Y. Le Page, A. Sayari, Chem. Mater. 7 (1995) 1015-1019.
- [6] U. Oberhagemann, I. Topalovic, B. Marler, H. Gies, Stud. Surf. Sci. Catal. 98 (1995) 17-18.
- [7] Z. Zhang, Y. Han, L. Zhu, R. Wang, Y. Yu, S. Qiu, D. Zhao, F. Xiao, Angew. Chem. Int. Ed. 40 (2001) 1258-1262.
- [8] J. Agúndez, I. Díaz, C. Márquez-Álvarez, E. Sastre, J. Pérez-Pariente, Stud. Surf. Sci. Catal. 154 (2004) 2907-2914.
- [9] J. Pérez-Pariente, I. Díaz, J. Agúndez, C.R. Chimie 8 (2005) 569-578.
- [10] C. Chanquía, A. Cánepa, P. Reyes, E. Herrero, S. Casuscelli, G. Eimer. Top Catal. 54 (2011) 160-169.
- [11] P. Tanev, M. Chibwe, T. Pinnavaia, Nature 368 (1994) 321-323.
- [12] R. Schmidt, D. Akporiaye, M. Stocker, O. Ellestad, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1994) 1493-1494.
- [13] Y. Do, J. Kim, J. Park, S. Park, S. Hong, C. Suh, G. Lee; Catal. Today 101 (2005) 299-305.
- [14] G. Eimer, I. Díaz, E. Sastre, S. Casuscelli, M. Crivello, E. Herrero, J. Perez-Pariente. Appl. Catal. A 343 (2008) 77-86.
- [15] V. Elías, E. Sabre, K. Sapag, S. Casuscelli, G. Eimer, Appl. Catal. A 413 (2012) 280-291.
- [16] V. Elías, E. Sabre, E. Winkler, M. Satuf, E. Rodriguez Castellón, S. Casuscelli, G. Eimer. Microporous Mesoporous Mater. 163 (2012) 85-95.
- [17] G. Eimer, S. Casuscelli, G. Ghione, M. Crivello, E. Herrero, Appl. Catal. A 298 (2006) 232-242.
- [18] H. Ichihashi, Sc. Techn. Catal Series Studies in Surface Science and Catalysis, (2002) 73-79.
- [19] G. Heitmann, G. Dahlhoff, W. Holderich, Appl. Catal. A 185 (1999) 99-108.
- [20] W. Hölderich, J. Röseler, G. Heitmann, A. Liebens, Catal. Today 37 (1997) 353-366.
- [21] C. Otero Arean, M. Rodriguez Delgado, V. Montouillout, J. Lavalley, C. Fernandez, J. Cuart Pascual, J. Parra, Microporous Mesoporous Mater. 67 (2004) 259-264.
- [22] E. Escalona Platero, M. Penarroya Mentrut, C. Otero Arean, A. Zecchina, J. Catal. 162 (1996) 268-276.