

# *Síntesis y Caracterización de Al-MCM-41. Obtención de Caprolactama a partir de Materiales Mesoporosos Modificados con Al.*

Eliana G. Vaschetto<sup>1,2\*</sup>, Analía M. Fernandez<sup>1</sup>, Griselda A. Eime<sup>1,2</sup>, Sandra G. Casuscelli<sup>1,2</sup>

1 CITEQ - Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Córdoba – Maestro López esq Cruz Roja Arg. – Ciudad Universitaria- Córdoba - Argentina. Tel/Fax: 0351- 4690585.

2 CONICET.

\*e-mail: [evaschetto@scdt.fr.utn.edu.ar](mailto:evaschetto@scdt.fr.utn.edu.ar)

**Resumen.** Se sintetizaron materiales del tipo Al-MCM-41 con relaciones molares Si/Al= 60 y 20, y a tiempos de síntesis de 0, 1, 2 y 6 días, en donde el tiempo de síntesis 0 corresponde al material sin tratamiento hidrotérmico.

Las muestras fueron caracterizadas por difracción de Rayos X (DRX), resonancia magnética nuclear (RMN) y área superficial específica.

Los materiales fueron evaluados en la reacción de reordenamiento de Beckmann para la obtención de Caprolactama a partir de ciclohexanona oxima.

Se comprobó que el tiempo de síntesis de los materiales es un parámetro importante para obtener un buen grado de incorporación del metal en la estructura mesoporosa. Para ambas relaciones Si/Al en el gel de partida, un tiempo de síntesis de 6 días de tratamiento hidrotérmico permitió obtener una mayor incorporación de Al tetraédrico, alcanzándose una conversión de ciclohexanona oxima de alrededor de 36% con una selectividad a Caprolactama del 100%.

**Palabras claves:** Materiales Mesoporosos, Al-MCM-41, Tiempo de Síntesis, Caprolactama.

## **Synthesis and Characterization of Al-MCM-41. Obtaining of Caprolactam from Mesoporous Materials Modified with Al.**

**Abstract.** Materials of MCM-41 type were synthesized with molar ratios Si / Al = 60 and 20 and synthesis times of 0, 1, 2 and 6 days, where the synthesis time 0 corresponds to the untreated material hydrothermal.

The samples were characterized by X-Ray diffraction (XRD), nuclear magnetic resonance (NMR) and specific surface area.

The materials were evaluated in the Beckmann rearrangement reaction to obtain caprolactam from cyclohexanone oxime.

It was found that the time of synthesis of materials is an important parameter to get a good degree of incorporation of metal in the mesoporous structure. For both Si / Al in the initial gel, a synthesis time of six days of hydrothermal treatment allowed obtain a greater incorporation of tetrahedral Al, achieving a conversion of cyclohexanone oxime of about 36% with a selectivity to Caprolactam of 100%.

**Key words:** Mesoporous Materials, Al-MCM-41, Synthesis Time,  $\epsilon$ -Caprolactam.

## **INTRODUCCIÓN**

El material de partida para una gran variedad de fibras sintéticas y plásticos es el polímero Nylon 6 y su monómero es la  $\epsilon$ -Caprolactama. La ruta de síntesis clásica para su producción involucra la ciclohexa-

nona oxima utilizando ácido sulfúrico fumante en fase líquida como catalizador. Este proceso resulta ecológica y económicamente cuestionable, debido al uso de un ácido concentrado altamente corrosivo y contaminante. Con el fin de desarrollar un proceso

más eficiente, económico y ambientalmente compatible, varios grupos de investigación han procurado llevar a cabo el reordenamiento de Beckmann en fase vapor empleando catalizadores sólidos. En este sentido se ha reportado la potencial aplicabilidad de materiales mesoporosos del tipo M41S modificados con Al o B para la mencionada reacción (Dai et al. 1998; Chaudhari et al. 2002; Forni et al. 2004; Chang and Ko 2004; Maheswari et al. 2003; Ko et al. 2001; Conesa et al. 2007; Conesa et al 2006; Ngamcharussri-vichai et al. 2007; Sundaramurthy et al. 2003). Estos tamices moleculares del tipo MCM-41 han permitido desarrollar catalizadores aplicables en numerosos procesos industriales. Sus características como la gran área superficial (más de 1000 m<sup>2</sup>/g) y estructura altamente porosa y ordenada (diámetros de poros entre 2 y 10 nm) son las principales responsables de que estos materiales presenten una alta capacidad de adsorción incluso de moléculas voluminosas.

Mediante la modificación de los materiales MCM-41 con diferentes metales, se han desarrollado catalizadores aptos para numerosas reacciones químicas, en especial en la industria de químicos finos. Las propiedades catalíticas de estos tamices moleculares se deben a la presencia de heteroátomos en la estructura, los cuales generan los sitios activos del material. Por otro lado, la estructura final del material depende de una serie de factores como concentración del metal, pH de la solución y tiempo de síntesis. Este último es un parámetro que puede afectar las propiedades químicas y texturales del catalizador obtenido.

En este trabajo se pretende desarrollar catalizadores del tipo MCM-41 modificados con Al, buscando la sustitución de este metal por Si en la estructura de los mismos. Se analiza la influencia del tiempo de síntesis sobre las propiedades fisicoquímicas de estos tamices moleculares preparados con distintas relaciones molares de Silicio/Metal. Finalmente, estos sólidos fueron evaluados en la reacción de reordenamiento de Beckmann en fase vapor a partir de ciclohexanona oxima.

## DESARROLLO

### Síntesis de Materiales

Los materiales mesoporosos se sintetizaron usando tetraetoxisilano (TEOS) (Aldrich 98%) como fuente de Si y como agente plantilla (surfactante) se utilizó bromuro de cetil trimetil amonio (CTABr) (Merck) disuelto en agua. El pH se ajustó con una solución de hidróxido de sodio 2M (Elías et al., 2009), y se utilizó aluminato de sodio (NaAlO<sub>2</sub>) (Johnson

Matthey) como fuente de Aluminio. Se prepararon muestras con relaciones molares Si/Al de 20 y 60. Primeramente, el CTABr se agregó a la solución de NaOH que se llevó a un baño de 40°C para la disolución del agente plantilla. Luego se dejó enfriar y se adicionó TEOS dejando bajo agitación por 30 min. Posteriormente se incorporó la fuente de Al y se dejó en agitación vigorosa por 4 h a temperatura ambiente. Finalmente se trasvasa el gel de síntesis a reactores de teflón recubiertos de una estructura de hierro para el tratamiento hidrotérmico de 0, 1, 2 y 6 días a 100°C en autoclave (0 días corresponde al material sin tratamiento hidrotérmico). La composición molar del gel de partida fue la siguiente: Si/Al=20 y 60 OH/Si=0.3, Surfactante/Si=0.12, Agua/Si=132. El producto de reacción sólido final se filtró, lavó con agua destilada y secó a 60°C durante toda la noche.

El agente plantilla fue evacuado de las muestras mediante desorción térmica programada (rampa de calentamiento de 2°C/min) bajo flujo de N<sub>2</sub> (5 ml/min) hasta 500°C para luego mantener esta temperatura por 6h. Con posterioridad, para eliminar restos orgánicos, las muestras fueron calcinadas utilizando el mismo programa de temperatura que para la desorción térmica (2°C/min), bajo flujo de aire (5ml/min), manteniendo la temperatura final a 500°C durante 6h.

A los materiales resultantes se los denominó Al-MCM-X-Y, donde X indica la relación Si/Al empleada e Y los días de tratamiento hidrotérmico.

### Caracterización

Los catalizadores se caracterizaron por difracción de Rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Pan analytical X'Pert Pro, con radiación Cu-Kα (λ=1,5418 Å) recogiendo los datos entre 2θ = 1.5 y 7°. La distancia interplanar (d<sub>100</sub>) se obtuvo mediante la ley de Bragg usando la posición del primer pico en el difractograma. El parámetro de red a<sub>0</sub> de la celda hexagonal se calculó usando la siguiente ecuación: a<sub>0</sub>=(2/√3)d<sub>100</sub>.

El área superficial se midió en un equipo Pulse Chemisorb previo secado de las muestras durante una hora a 300°C, bajo flujo de N<sub>2</sub>. El área superficial específica se calculó por el método BET en el rango P/P<sub>0</sub> 0.01-0.25.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de <sup>27</sup>Al se llevaron a cabo en un equipo Bruker Avance II 300 usando polarización directa con pulsos de 1μs de duración y tiempo de repetición de 2s. Se utilizó como referencia una solución 1M de nitrato de aluminio.

### Evaluación Catalítica

Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de reordenamiento de Beckmann en fase vapor a partir de ciclohexanona oxima. La reacción se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo (8 mm DI) inmerso en un horno calefactor a 320°C regulado por un controlador. Antes de la reacción se colocó 0,2g de catalizador ( $W=0,2g$ ) en el medio del reactor, sujeto por lana de vidrio y se lo colocó en el horno hasta alcanzar la temperatura de trabajo con flujo de  $N_2$  (35 ml/min). La alimentación consistió en una solución de ciclohexanona oxima (sustrato) en 1-hexanol (solvente) al 10% p/p. Esta solución se introdujo en el reactor con una velocidad de flujo constante ( $F=5,6$  ml/h), mediante una bomba de desplazamiento positivo, empleando flujo de nitrógeno (35 ml/min) como gas portador ( $W/F=40$  g.h/mol). Se realizaron corridas en blanco a la temperatura de trabajo, mostrando que bajo las condiciones experimentales utilizadas, los efectos térmicos pueden ser ignorados.

Los productos de reacción y los reactivos no consumidos fueron condensados a la salida del reactor y recogidos en trampas cada 15 min y analizados por cromatografía gaseosa (GC) con un detector FID en un equipo Perkin Elmer, modelo Clarus 500, provisto de una columna capilar Zebron ZB-1 (Apolar) de 30m de largo y DI: 0,53mm. Los productos de reacción fueron identificados por CG-MS en un Perkin Elmer – clarus 500 acoplado a un detector de Masa utilizando una columna Elit E1.

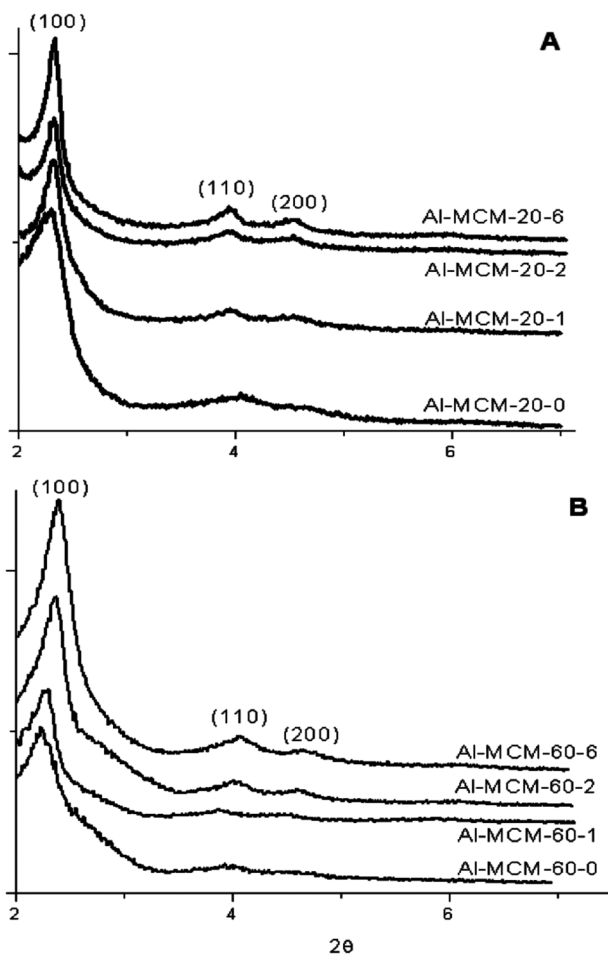
### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla I se encuentran los nombres de las muestras indicando los valores de relaciones molares en el gel de síntesis y los tiempos de síntesis hidrotérmica, y además se exponen las propiedades estructurales de los diferentes catalizadores preparados.

Muestra	$2\theta_{(100)}$ (°)	a0 (nm)	Área (m <sup>2</sup> /g)
Al-MCM-20-0	2,29	4,45	1275
Al-MCM-20-1	2,33	4,38	1248
Al-MCM-20-2	2,27	4,49	1364
Al-MCM-20-6	2,29	4,45	1293
Al-MCM-60-0	2,29	4,45	1387
Al-MCM-60-1	2,22	4,59	1345
Al-MCM-60-2	2,31	4,41	1414
Al-MCM-60-6	2,36	4,32	1398

**Tabla I:** Condiciones de síntesis, ángulo de difracción y área superficial.

En cuanto a las áreas superficiales, todos los materiales presentaron altos valores, alrededor de 1300 m<sup>2</sup>/g típicas de los materiales con estructuras tipo MCM-41. No obstante, aquellas preparadas con menor relación Si/Al presentaron menor área superficial, bajo las mismas condiciones de síntesis. Analizando la influencia del tiempo de síntesis, encontramos que para ambas relaciones Si/Al, las áreas superficiales de los materiales obtenidos no son fuertemente afectados por el tratamiento hidrotérmico.



**Figura 1:** Patrones de DRX de: (A) Al-MCM-41, Si/Al=20 y (B) Al-MCM-41, Si/Al= 60

En la Figura 1 se presentan los patrones de difracción 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 (Do et al., 2005). Estos resultados son consistentes con los altos valores de área superficial obtenidos.

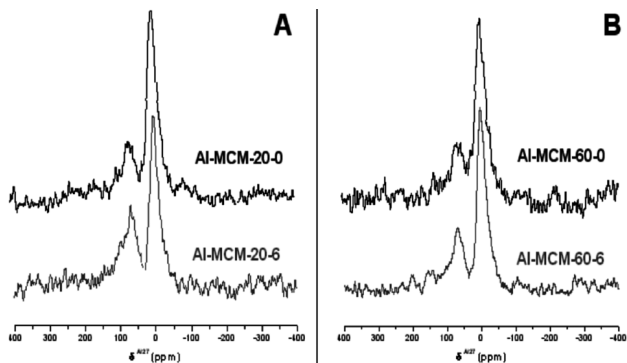


Figura 2: RMN de: (A) Al-MCM-20-0 y Al-MCM-20-6. (B) Al-MCM-60-0 y Al-MCM-60-6.

Muestra	Relación Al-Octa./Al-Tetra.
Al-MCM-20-0	2,71
Al-MCM-20-6	2,52
Al-MCM-60-0	2,25
Al-MCM-60-6	2,20

Tabla II: Relación de Al-Octaédrico/ Al-Tetraédrico para los distintos materiales sintetizados.

La técnica de RMN es muy utilizada para caracterizar el estado de coordinación de los átomos de Al en estructuras mesoporosas. Los espectros de muestras representativas sintetizadas en este estudio (Figura 2), exhiben 2 picos a  $0 \pm 2$  y  $59 \pm 2$  ppm. La señal a  $0 \pm 2$  ppm puede ser asignada a la coordinación octaédrica del Al (Eimer et al., 2003), correspondiente a Al extrared. La señal a  $59 \pm 2$  ppm puede atribuirse a la coordinación tetraédrica del Al en la estructura (Engelhardt, 1991), el cual se encontraría dentro de la red mesoporosa reemplazando a átomos de Si. Con el método de síntesis empleado, los materiales presentaron gran proporción de Al octaédrico. Sin embargo, es apreciable que con el aumento de los días de tratamiento hidrotérmico la relación Al-Octaédrico/Al-Tetraédrico disminuye (Tabla II). De esta manera, para ambas relaciones Si/Al, el mayor tiempo de tratamiento hidrotérmico favorece la incorporación de Al a la red en coordinación tetraédrica.

Por otro lado, comparando la relación Al-Octaédrico/Al-Tetraédrico a iguales tiempos de síntesis para Si/Al=20 y 60, es notable que con la menor relación se presentan mayores valores de Al-Octaédrico/Al-Tetraédrico. Esto indicaría que aunque se aumente la cantidad de Al en el gel inicial de síntesis, el límite de Al tetraédrico incorporado en la estructura mesoporosa ya ha sido alcanzado y por lo tanto se incrementaría la proporción de Al octaédrico.

Tiempo de Síntesis Hidrotérmica	Conversión Ciclohexanona Oxima (moles%)	
	Al-MCM-20	Al-MCM-60
0 Días	6,10	5,00
1 Días	18,00	11,70
2 Días	19,00	16,10
6 Días	36,80	35,70

Tabla III: Conversión de ciclohexanona oxima sobre los catalizadores sintetizados con distintas relaciones Si/Al y diferentes tiempos de síntesis.

Los materiales sintetizados fueron evaluados en la reacción de reordenamiento de Bekman, ciclohexanona oxima. Para todas las experiencias realizadas la selectividad a Caprolactama fue del 100%, mostrándose en la Tabla III la conversión de la ciclohexanona oxima. Para todas las experiencias realizadas la selectividad a Caprolactama fue del 100%.

Como puede observarse para ambas relaciones Si/Al, la conversión aumenta con el tiempo de tratamiento hidrotérmico. Este hecho puede ser probablemente atribuido a la mayor proporción de Al incorporado a la red en coordinación tetraédrica, originado por el mayor tiempo de tratamiento.

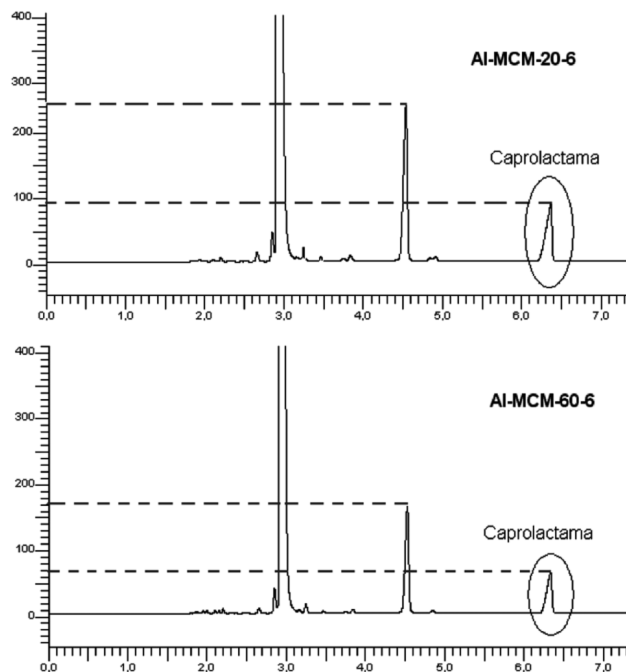


Figura 3: Cromatogramas: Al-MCM-20-6 y Al-MCM-60-6.

Los materiales sintetizados con la relación Si/Al=20 (mayor contenido de Al) presentan una conversión ligeramente mayor, lo cual puede atribuirse al aumento en la cantidad de Al en el gel de síntesis.

Aunque a seis días de tratamiento hidrotérmico estos valores se hacen similares.

Estos resultados fueron evidenciados por cromatografía gaseosa (Figura 3).

### CONCLUSIONES

Se sintetizaron tamices moleculares del tipo MCM-41 modificados con Al por tratamiento hidrotérmico a 100°C durante 0, 1, 2 y 6 días, los cuales fueron evaluados en la reacción de reordenamiento de Beckman para la obtención de Caprolactama. Todos los materiales presentaron alta área superficial, típica de materiales MCM-41.

De los resultados expuestos hasta el momento podemos inferir que el tiempo de síntesis es un parámetro clave para la optimización del material sintetizado. Con respecto a la incorporación de Al en la red, evidenciada por RMN, un tiempo de síntesis de 6 días es necesario en ambos casos para lograr la mayor incorporación de Al tetraédrico en la red, lo cual además se traduce en una mayor conversión de ciclohexanona oxima. Los valores de conversión alcanzados para ambos contenidos fueron del orden del 36% con una selectividad del 100% a Caprolactama.

Se podría concluir a priori que la actividad del material para esta reacción de reordenamiento está íntimamente ligada a la incorporación de Al tetraédrico en la estructura dependiendo de los días de síntesis del material mesoporoso.

### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue soportado por el CONICET y la UTN-FRC. Los autores agradecen al Grupo de Ciencias de Materiales de FAMaF por los DRX y RMN y al Geólogo J. D. Fernández por su colaboración en las medidas de área.

### REFERENCIAS

Chang, J. and Ko, A. (2004). "Novel synthesis of  $\epsilon$ -caprolactam from cyclohexanone-oxime via Beckmann rearrangement over mesoporous molecular sieves MCM-48"; *Catal. Today*, Vol. (97), p. 241.

Chaudhari, K., Bal, R., Chandwadkar, A. and Sivasanker, S. (2002). "Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over mesoporous Si-MCM-41 and Al-MCM-41 molecular sieves"; *J. Mol. Catal. A*, Vol. (177), p. 247.

Conesa, T., Hidalgo, J., Luque, R., Campelo, J. and Romero A. (2006). "Influence of the acid-base properties in Si-MCM-41 and B-MCM-41 mesoporous materials on the activity and selectivity of  $\epsilon$ -

caprolactam synthesis"; *Appl. Catal. A*, Vol. (299), p. 224.

Conesa, T., Campelo, J., Luna, D., Marinas, J. and Romero, A. (2007). "Development of mesoporous Al,B-MCM-41 materials Effect of reaction temperature on the catalytic performance of Al,B-MCM-41 materials for the cyclohexanone oxime rearrangement"; *Appl. Catal. B*, Vol. (70), p. 567.

Dai, L., Koyama, K. and Tatsumi, T. (1998). "Catalytic application of mesoporous molecular sieves to vapor-phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime"; *Catal. Lett.*, Vol. (53) p. 21.

Do, Y., Kim, J., Park, J., Park, S., Hong, S., Suh, C. and Lee, G. (2005). "Photocatalytic decomposition of 4-nitrophenol on Ti-containing MCM-41"; *Catal. Today*, Vol. (101), p. 299.

Eimer, G., Pierella, L., Monti, G. and Anunziata, O. (2003). "Preparation and characterization of aluminium - containing MCM-41"; *Catal. Commun.*, Vol. (4), p. 118.

Elías, V., Satufb, M., Vaschetto, E., Crivello, M., Herrero, E., Bosco, M., Brandi, R., Alfano, O., Casuscelli, S. y Eimer, G. (2009). "Síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de materiales mcm-41 modificados con metales de transición"; C.A.C. Buenos Aires - Argentina. 187.

Engelhardt, G. (1991). "Chapter 8 Solid State NMR Spectroscopy Applied to Zeolites"; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. (58), p. 285.

Forni, L., Tosi, C., Fornasari, G., Trifiro, F., Vaccari, A. and Nagy, J. (2004). "Vapour-phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone-oxime over Al-MCM-41 type mesostructured catalysts"; *J. Mol. Catal. A*, Vol. (221), p. 97.

Ko, A., Hung, C., Chen, C. and Ouyang K. (2001). "Mesoporous molecular sieve Al-MCM-41 as a novel catalyst for vapor-phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime"; *Catal. Lett.*, Vol. (71), p. 219.

Maheswari, R., Shanthi, K., Sivakumar T. and Narayanan, S. (2003). "Beckmann rearrangement over phosphotungstic acid/SiMCM-41 cyclohexanone oxime to  $\epsilon$ -caprolactam"; *Appl. Catal. A*, Vol. (248), p. 291.

Ngamcharussrivichai, C., Wu, P. and Tatsumi, T. (2007). "Enhancement effect of organic additives on liquid-phase production of  $\epsilon$ -caprolactam"; *Catal. Commun.*, Vol. (8), p. 135.

Sundaramurthy, V. and Lingappan, N. (2003). "The catalytic effect of boron substituted ZSM-5 and MCM-41 molecular sieves on 1-octene isomerization"; *Micropor. Mesopor. Mater.*, Vol. (65), p. 243.