

## Optimización de las condiciones de reacción de Reordenamiento de Beckmann para la obtención de Caprolactama sobre B-MCM-41.

Eliana Vaschetto<sup>a,\*</sup>, Verónica Elías<sup>a</sup>, Eduardo Herrero<sup>a</sup>, Sandra Casuscelli<sup>a</sup>, Griselda Eimer<sup>a</sup>.

<sup>a</sup> Centro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ)/CONICET/Universidad Tecnológica Nacional, Córdoba, Argentina.

*elivaschetto@hotmail.com*

### RESUMEN

Se sintetizó el material tipo MCM-41 sustituido con Boro, lográndose una estructura mesoporosa bien definida. El catalizador fue evaluado en la reacción de reordenamiento de Beckmann para la obtención de Caprolactama a partir de ciclohexanona oxima. En busca de la optimización de las condiciones de reacción, se estudiaron las variables: Temperatura y W/F, utilizando B-M(20)NH<sub>4</sub>. Se obtuvieron conversiones de ciclohexanona oxima del 54%, con rendimientos a  $\epsilon$ -Caprolactama del 45%, bajo las siguientes condiciones de reacción: temperatura= 320°C, W/F=40 gh/mol y solvente= 1-hexanol. Se investigó también el efecto del tiempo de reacción (TOS= 3600 min.) sobre la conversión de ciclohexanona oxima y rendimiento a  $\epsilon$ -Caprolactama. Finalmente el material bajo estas condiciones, mostró alta estabilidad y tiempo de vida.

**Palabras clave:** B-MCM-41, Caprolactama, Condiciones de Reacción.

### ABSTRACT

Boron modified MCM-41 silicates with high structural order were successfully synthesized. The obtained solids were tested as catalysts for the selective rearrangement of cyclohexanone oxime toward  $\epsilon$ -caprolactam. In order to optimize the reaction conditions, using the catalyst B-M(20)NH<sub>4</sub>, the next parameters were studied: Temperature and W/F. Conversions of Cyclohexanone oxime of 54 % and  $\epsilon$ -Caprolactam yields of 45 % were obtained under the next reaction conditions: 320 °C of temperature, 40 gh/mol of W/F and 1-hexanol as solvent. The effect of the reaction time on the cyclohexanone oxime conversion (TOS= 3600 min) and on the  $\epsilon$ -Caprolactama yield was also investigated. Finally, under the tested reaction conditions, the chosen catalyst showed high stability and long lifetime.

**Keywords:** B-MCM-41, Caprolactam, Reaction conditions.

## 1. Introducción

Desde la síntesis de los materiales mesoporosos M41S por los investigadores de Mobil [1, 2], varios estudios posteriores se han centrado sobre el material MCM-41. Sus extraordinarias características abrieron potenciales aplicaciones [3-5] donde, la presencia de sus poros combinados con heteroátomos y propiedades ácidas proyectaron nuevas posibilidades para el tratamiento y/o la producción de distintas moléculas [6-9].

Utilizando diversos elementos como Ga, Ti, V, Al o B [6-13] se observó que las propiedades catalíticas de estos materiales mejoraban. Así, hoy en día, la nanotecnología permite la posibilidad de controlar la formación de un sitio activo y su entorno químico, es decir manipular la estructura del catalizador y por lo tanto sus propiedades [14]. Yuan y colaboradores [15] expusieron que la sustitución isomorfa del Si por el elemento trivalente Boro está acompañada por la formación de sitios ácidos de Brønsted, característica de importancia para su aplicación en catálisis.

La producción comercial de  $\epsilon$ -Caprolactama ( $\epsilon$ -C), monómero del Nylon 6, implica el reordenamiento de ciclohexanona oxima (CHO) en fase líquida empleando ácido sulfúrico concentrado como catalizador, siendo cuestionable tanto ecológica como económicamente. Por ello surge la necesidad de remplazar este catalizador líquido por otro material, entre los sólidos propuestos aparecen los MCM-41 como muy atractivos debido a sus características.

Así, en este trabajo el material B-MCM-41 fue sintetizado y evaluado en la reacción de reordenamiento de Beckmann de CHO para la obtención selectiva de  $\epsilon$ -C en busca de optimizar las condiciones de reacción.

## 2. Experimental.

### 2.1. Síntesis de los materiales.

El material mesoporoso B-MCM-41 se sintetizó usando tetraetoxisilano (TEOS) y ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) como fuentes de Si y B respectivamente, bromuro de cetil trimetil amonio (CTA) como surfactante e hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ ) para la hidrólisis y ajuste del pH. El gel de síntesis, con relación molar inicial fue de Si/B=20, se agitó a temperatura ambiente por 7h y luego se lo trató hidrotermicamente por 6 días

a 100°C en autoclave. El material fue identificado como B-M(20) $NH_4$ .

### 2.2. Caracterización de los materiales.

El material se caracterizó por difracción de rayos X (DRX: difractómetro Philips PW 3830 en el intervalo de  $2\theta$  de 1,5° a 7), área específica (Chemisorb pulso por punto único en  $P/P_0= 0,3$  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 (FT-IR: JASCO 5300) y acidez por adsorción-desorción de piridina (FT-IR de piridina).

### 2.3. Evaluación catalítica.

La actividad catalítica del tamiz molecular sintetizado fue evaluada en la reacción de reordenamiento de Beckmann en fase vapor de CHO para obtener  $\epsilon$ -C. La misma se llevó a cabo a presión atmosférica en un reactor de lecho fijo (8 mm DI) a flujo continuo inmerso en un horno calefactor controlado por un termorregulador con una termocupla situada en la mitad del lecho catalítico (temperaturas variables: 300 a 380 °C). La carga de catalizador (0,2 g) se colocó aproximadamente en el centro del reactor retenida por un tapón de lana de vidrio y sobre ella se colocaron virolas de vidrio. Previamente al inicio de cada reacción, el catalizador se trató térmicamente en el sistema de reacción bajo flujo de nitrógeno (35 ml/min) durante 2 h. Luego la alimentación, que consistió en una solución al 10% p/p de la CHO sólida en el solvente, se introdujo a distintas velocidades de flujo ( $W/F=20$  a 60 gh/mol) mediante una bomba de desplazamiento positivo (Apema PC11U). La solución vaporizada ingresó al reactor, que contenía el catalizador, empleando un flujo de nitrógeno como gas portador (35 ml/min).

Los productos de reacción fueron condensados a la salida del reactor, recogidos en trampas (refrigeradas) a distintos intervalos de tiempo y analizados por cromatografía gaseosa (CG) con detector de ionización de llama (FID). La identificación de los productos se realizó por comparación con patrones y CG-masa. La conversión de la CHO y la selectividad a  $\epsilon$ -C se calcularon sobre la base de los moles de reactivo convertido.

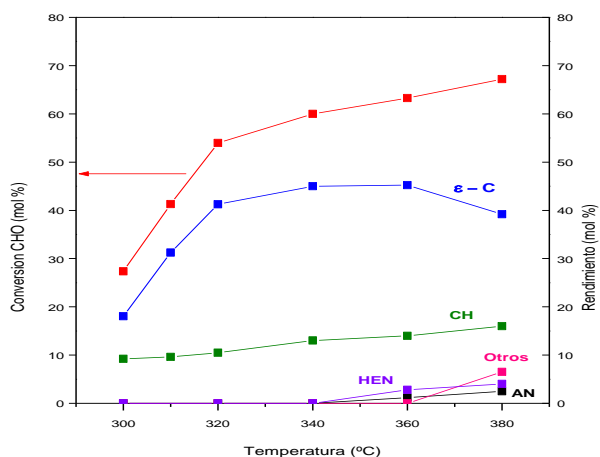
Además, para comprobar la estabilidad del catalizador bajo condiciones de reacción óptimas, se estudió la influencia del tiempo de reacción (TOS= 15 a 3600 min) sobre la actividad catalítica.

### 3. Resultados y discusión.

#### 3.1 Caracterización del material.

Según DRX se obtuvo una estructura mesoporosa con picos característicos correspondientes a los planos (100), (110) y (200), típicos de los sólidos mesoporosos. La regularidad estructural del material fue corroborada por microscopía de transmisión electrónica. La morfología del tamiz sintetizado se investigó por SEM. Luego, por espectroscopia de ICP pudo ser detectada la presencia de B en el sólido. Además, por IR se verificó la incorporación de B en la estructura. Asimismo, por espectroscopia IR de Py adsorbida a 25 °C sobre el sólido se analizó el carácter ácido del material, obteniéndose una acidez moderada para este tipo de material. Estos resultados no son mostrados ya que este material se seleccionó como óptimo de un set de catalizadores sintetizados variando distintos parámetros [16]

#### 3.2 Optimización de las Condiciones de Reacción.



**Figura 1.** Efecto de la temperatura sobre la conversión CHO y el rendimiento a productos de reacción. Condiciones de reacción: W/F = 40 gh/mol, TOS = 15 min y 1-hexanol como solvente.

En la Figura 1, se muestra el efecto de la temperatura sobre la conversión de CHO y el rendimiento a productos de reacción, con W/F = 40 gh/mol, empleando 1-hexanol como solvente y en el intervalo de temperaturas 300 - 380 °C.

Como se observó, el producto principal es la ε-C y los subproductos incluyen: ciclohexanona

(CH), anilina (AN), 5-hexenonitrilo (HEN) y otros (ciclohexenona (CHE) y hexanonitrilo (HAN)). La transformación de la CHO alcanzó casi el 70% a una temperatura de 380 °C. En tanto que el rendimiento a ε-C aumentó hasta un 45% cuando la temperatura aumentó hasta 320 °C y se mantuvo casi constante hasta 360 °C para posteriormente disminuir. Estos resultados están de acuerdo con los reportados anteriormente [17,18] donde se encontró una disminución en la selectividad a ε-C cuando la temperatura de reacción aumenta. Por otro lado, mientras la CH como subproducto apareció inicialmente a 300 °C, el HEN y la AN aparecieron después de 340 °C y aumentaron con la temperatura. Este comportamiento probablemente se deba a las características ácidas de estos materiales, las cuales favorecerían junto con la temperatura las reacciones laterales de hidrólisis, deshidratación y fragmentación de la CHO. En tanto, por encima de 360 °C, la disminución del rendimiento a ε-C con el incremento en la producción de subproductos es debida a la descomposición de la ε-C sobre la superficie del catalizador. Con el fin de corroborar la descomposición de la ε-C sobre el catalizador B-M(20)NH<sub>4</sub>, se realizaron algunas experiencias en las cuales se alimenta al reactor una solución de ε-C al 10% p/p en 1-hexanol bajo un rango de temperaturas de 320 - 380 °C, a W/F = 40 gh/mol. Aquí también se observó que la ε-C se descompuso sólo por encima de 360 °C en CH, HEN, verificando así su estabilidad hasta esta temperatura. Además, los resultados indican que en todo el rango de temperaturas, la reacción principal fue la de reordenamiento de CHO a ε-C. En tanto, a partir de 300°C, sobre B-M(20)NH<sub>4</sub>, se forma la CH mediante hidrólisis de la CHO, atribuida a la acidez moderada de este material.

Finalmente se eligió una temperatura de 320 °C para continuar con el estudio de las otras variables de reacción, ya que a esa temperatura se consiguió el máximo rendimiento a ε-C y la menor proporción de subproductos. En la Tabla 1 se muestra la influencia del tiempo de contacto (W/F) sobre los resultados catalíticos a 320 °C, utilizando como solvente 1-hexanol. A medida que el tiempo de contacto aumentó de 20 a 60 gh/mol, la conversión de CHO se incrementó hasta un 55,56%. En tanto, el rendimiento a ε-C se mantuvo casi constante a partir de un W/F= 40 gh/mol, mientras que el rendimiento a CH aumentó, probablemente debido al mayor tiempo de contacto y acidez de estos materiales. Así, la conversión de CHO y el rendimiento a ε-C

alcanzaron valores máximos de 54% y 45% respectivamente, utilizando B-M(20)NH<sub>4</sub>, W/F=40 gh/mol y temperatura de 320 °C.

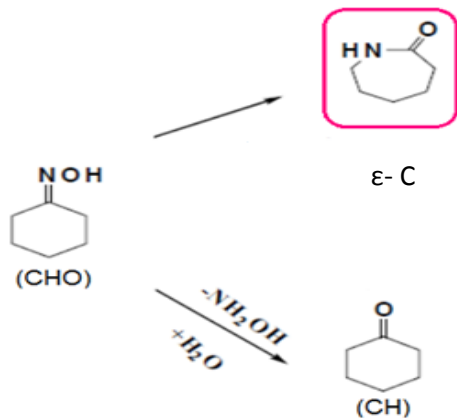
**Tabla 1.** Actividad catalítica de los materiales sintetizados. Condiciones de Reacción: 320 °C y TOS 15 min.

Catalizador	W/F (gh/mol)	Conv. CHO (%)	Rend. (%)	
			ε-C	CH
B-M(20)NH <sub>4</sub>	20	27,17	17,26	9,90
B-M(20)NH <sub>4</sub>	40	53,95	44,24	9,70
B-M(20)NH <sub>4</sub>	60	55,56	43,98	11,58

Es importante remarcar que en todos los casos, además de producirse ε-C, se generó ciclohexanona, probablemente debido a la acidez moderada presente en este material, la cual favorece la formación de subproductos. Se seleccionó como optima una relación W/F de 40 gh/mol ya que con este valor se logró una alta conversión de CHO y el mejor rendimiento a ε-C.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, se propone el siguiente Esquema de reacción:

**Esquema 1.** Camino de reacción propuesta para la transformación CHO a 320 °C.



De acuerdo con esto, la ε-C (producto principal) y la CH serían productos primarios derivados del reordenamiento y de la hidrólisis de la CHO.

Por otra parte, un aspecto importante a estudiar es la estabilidad del catalizador con el tiempo de reacción y la posibilidad de reutilización.

Así, se investigó el efecto del tiempo de reacción (TOS= 3600 min.) sobre la conversión de CHO y rendimiento a ε-C, a 320 °C y W/F = 40 gh/mol (Tabla 2).

Aproximadamente a partir de 60 min de TOS, tanto la conversión de CHO como los rendimientos se mantuvieron casi constantes.

**Tabla 1.** Conversión de CHO y rendimiento a ε-C y a CH. Condiciones de reacción: 320 °C, W/F=40 gh/mol

TOS (min.)	Conversión CHO (%)	Rend. (%)	
		ε-C	CH
15	53,95	44,24	9,71
60	51,15	43,64	7,51
120	50,35	43,08	7,27
240	49,88	42,68	7,20
480	49,00	42,15	6,85
960	49,00	42,15	6,85
1920	49,00	42,15	6,85
3600	49,00	42,15	6,85

Por lo tanto, el catalizador mostró una muy buena actividad para un tiempo de procesamiento de hasta 3600 min. Después de esta experiencia, el catalizador se recuperó y se calcinó a 500 °C para luego ser nuevamente utilizado. Así, el material manifestó una alta estabilidad y tiempo de vida ya que en el segundo ciclo de reacción, presentó el mismo comportamiento que el expuesto en la Tabla 2 y no mostró formación de coque.

#### 4. Agradecimientos

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

#### 5. Conclusiones

Se sintetizó exitosamente el material B-MCM-41. Se obtuvieron conversiones de CHO del 54%, con rendimientos a ε-C del 45%, bajo las siguientes condiciones de reacción: temperatura= 320°C, W/F=40 gh/mol y solvente= 1-hexanol, obtenidas mediante la optimización de las diferentes variables. Finalmente el material bajo estas condiciones, mostró alta estabilidad y tiempo de vida.

#### 6. Referencias

1. C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli, J. Beck, *Nature* 359 (1992) 710-712.
2. J. Beck, J. Vartuli, W. Roth, M. Leonowicz, C. Kresge, K. Schmitt, C. Chu, D. Olsen, E. Sheppard, S. McCullen, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834-10843.

3. M. Vallet-Regi, A. Rámila, R.P. del Real, J. Pérez-Pariente, *Chem. Mater.* 13 (2001) 308-311.
4. Z. Zhang, Y. Han, L. Zhu, R.W. Wang, Y. Yu, S. Qiu, D. Zhao, F. Xiao. *Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 1258-1262.
5. A. Corma, Q. Kan, M. Navarro, J. Pérez-Pariente, F. Rey, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2123-2126.
6. K. Reddy, C. Song, *Catal. Lett.* 36 (1996) 103-109.
7. T. Blasco, A. Corma, M.T. Navarro, J.P. Pariente. *J. Catal.* 156 (1995) 65-74.
8. Z. Gabelica, J. Clacens, R. Sobry, G. Vande Brossche. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 97 (1995) 143-147.
9. K. Reddy, I. Moudrakovski, A. Sayari. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 1059-1060.
10. D. Trong On, P. Joshi, J. Lemay, S. Kaliaguine. *Surf. Sci. Catal.* 97 (1995) 543-549.
11. A. Sayari, C. Danumah, I.L. Moudrakovski. *Chem. Mater.* 7 (1995) 813-815.
12. A. Chenite, Y. Le Page, A. Sayari. *Chem. Mater.* 7 (1995) 1015-1019.
13. U. Oberhagemann, I. Topalovic, B. Marler, H. Gies. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 98 (1995) 17-18.
14. C. Chanquía, A. Cánepa, K. Sapag, P. Reyes, E. Herrero, S. Casuscelli, G. Eimer. *Top Catal.* 54 (2011) 160-169.
15. Z. Yuan, Q. Luo, J. Liu, T. Chen, J. Wang, H. Li. *Microporous and Mesoporous Mat.* 42 (2001) 289-297.
16. E. Vaschetto, E. Sánchez Faba, S. Casuscelli, G. Eimer. En Actas SAM–CONAMET. Santa Fé, 2014
17. R. Maheswari, K. Shanthi, T. Sivakumar, S. Narayanan, *Appl. Catal. A* 248 (2003) 291-301.
18. J.-C. Chang, A.N. Ko. *Catal. Today* 97 (2004) 241-247.