Reordenamiento de Beckmann Para la Obtención del Monómero del Nylon 6 (Caprolactama) Empleando como Catalizadores Materiales Mesoporosos Al-MCM-41

Eliana Vaschetto[*1,2], Jésica Pratto[1], Pablo Arroqui[1], Eduardo Herrero[1], Sandra Casuscelli[1,2], Griselda Eimer[1,2]

[1]Centro de Investigación y tecnología química (CITeQ), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, C. Universitaria, 5016, Córdoba, Argentina. Tel. (0351) 4690585 -
[2]CONICET, Argentina.
*elivaschetto@hotmail.com

Resumen *- Se sintetizaron catalizadores del tipo Al-MCM-41 modificando el contenido de Alumino. Los materiales se caracterizaron por: DRX, ICP-OES, RMN, FT-IR y adsorción de piridina acoplada a espectroscopia FT-IR.*

Se evaluaron cataliticamente los materiales sintetizados en la reacción de Reordenamiento de Beckmann para la obtención de ξ-Caprolactama a partir de ciclohexanona oxima. Se estudiaron las propiedades físico-químicas, el comportamiento ácido y el rendimiento catalítico. Se ha sugerido que los sitios activos para esta reacción son los silanoles nidos de carácter ácido de Bronsted débil asociados con la incorporación de Al en la red mesoporosa. Con la relación Si/Al=20 se logró la mayor cantidad de sitios ácidos (silanoles nidos) y 60% de rendimiento a ξ-Caprolactama con 100% de selectividad empleando condiciones de reacción suaves. Finalmente, con este catalizador, se variaron las condiciones de reacción obteniéndose conversiones del 94% y selectividad del 88% empleando 1-hexanol como solvente, T= 360°C y W/F= 40 gh/mol.

Palabras Claves: *Materiales mesoporosos, Contenido de Al, Caprolactama*

Beckmann rearrangement for the production of nylon 6 monomer (caprolactam) using Al-MCM-41 mesoporous materials as catalysts

Abstract *- Al-MCM-41 catalysts were synthesized with different Aluminum content. The materials were characterized by XRD, ICP-OES, NMR, FT-IR absorption of pyridine and coupled to FT-IR spectroscopy.All the materials were catalytically evaluated in the Beckmann rearrangement reaction to obtain ξ-caprolactam from cyclohexanone oxime.The physicochemical properties, the catalytic yield and the acidity of the materials were studied. It has been suggested that the active sites for the Beckmann rearrangement are silanols nests (structural defects) of weak Bronsted acid character, closely associated with the incorporation of Al in the mesoporous network. In conclusion, with Si/Al = 20 it could be obtained the major proportion of acid sites and good performance to ξ-caprolactam (60%) with 100% selectivity. Finally, with this catalyst several reaction conditions were modified and the better results (conversions of 94% and selectivity of 88%) were obtained when 1-hexanol was used as a solvent, T= 360 °C and W/F = 40 gh/mol.*

Keywords: *Mesoporous Materials, Contents of Al, Al-MCM-41, Caprolactam*

INTRODUCCIÓN

La producción comercial de e-Caprolactama (e-C), monómero del Nylon 6, implica el reordenamiento de ciclohexanona oxima (C-ox) en fase líquida empleando ácido sulfúrico concentrado como

catalizador, siendo cuestionable tanto ecológica como económicamente. Entre las desventajas del proceso pueden mencionarse la producción de grandes cantidades de sulfato de amonio, de bajo valor, y la contaminación y corrosión ambiental causada por el H_2SO_4 (Ngamcharussrivichai et al., 2007; Conesa et al., 2006). Ichihashi y Sato (Ichihashi et al., 2002; Izumi et al., 2007) han desarrollado un proceso utilizando una zeolita de sílice que ha hecho posible la producción industrial de e-C sin producir sulfato de amonio. Sin embargo la investigación en este campo sigue siendo intensa y, entre los catalizadores sólidos propuestos, los materiales Al-MCM-41 aparecen como muy atractivos. Muchos estudios han explorado la relación entre la acidez del material y la selectividad a e-C. Así algunos investigadores han observado que sitios ácidos débiles tales como hidroxilos unidos a sitios de defectos estructurales (grupos silanoles vecinales o nidos) pueden ser eficaces para la transposición de Beckmann (Conesa et al., 2007; Singh et al., 1996; Herrero et al., 1994; O'Sullivan et al., 2001) mientras que sitios ácidos fuertes pueden acelerar la formación de subproductos (Sato et al., 1987; Ushikubo et al., 1994).

En este trabajo se desarrollan y caracterizan catalizadores mesoporosos del tipo MCM-41 modificados con Aluminio con el fin de evaluarlos en la reacción de reordenamiento de Beckmann en fase vapor correlacionando actividad catalítica con el contenido de Al en la red y la acidez del material. Finalmente se optimizan las condiciones de reacción para maximizar la selectividad y rendimiento a e-C.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Síntesis y caracterización del catalizador

Los materiales mesoporosos, Al-MCM-41, se prepararon mediante síntesis hidrotérmica directa a 100°C por 6 días utilizando bromuro de cetiltrimetilamonio como agente surfactante y tetraetoxisilano como fuente de silicio. Se empleó hidróxido de sodio (solución acuosa 2M) para la hidrólisis y ajuste de pH y aluminato de sodio como fuente de aluminio. Los catalizadores se sintetizaron a partir de un gel de síntesis de composición molar: NaOH/Si=0,50, CTABr/Si=0,12, H_2O/Si=132 y Si/Al=10, 20, 30, 40, 60, 80 y 100. Las muestras fueron nombradas como Al-M(X), siendo "X" la relación molar en el gel de síntesis Si/Al.

Los patrones de difracción de rayos X (XRD) se registraron en aire en un difractómetro Philips PW 3830 con Cu Kα radiación (λ= 1,5418˚A) en el intervalo de 2θ de 1,5º a 7º. Las áreas específicas se midieron utilizando un equipo Chemisorb pulso por punto único en P/P0 = 0,3 mediante el método BET. El contenido de Al se determinó por espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente ICP-OES-VARIAN. Los análisis de infrarrojo (FT-IR) de las muestras se registraron en un espectrómetro JASCO 5300. La acidez de los catalizadores fue medida por adsorción desorción de piridina Py (FT-IR-Py). La metodología seguida fue la siguiente: primeramente se registraron los espectros de fondo a 400ºC con presión residual de 10-3 Pa, a continuación la pastilla se expuso a vapores de piridina a temperatura ambiente, luego se procedió a la desorción de Py y a registrar los distintos espectros a 25, 50, 100 y 200ºC (solo se muestran los espectros a temperatura ambiente).

Evaluación catalítica

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo de flujo descendente a presión atmosférica construido en vidrio (id=8 mm y 35 cm de longitud) usando 0,2 g del catalizador. El reactor se colocó dentro de un horno vertical de temperatura controlada. Las temperaturas ensayadas fueron: 300, 320, 340, 360, 370 y 380ºC. Una solución al 10% p/p de C-ox en diversos solventes (1-hexanol, tolueno y etanol) se alimentó usando una bomba de jeringa. La relación W/FA0 (10, 20, 40 y 60 gh/mol) que se refiere al peso de catalizador (g) sobre la velocidad de alimentación de C-ox (mol/h) se modificó variando los flujos de alimentación. Como gas portador se utilizó nitrógeno (30 ml/min). Los productos de reacción se recogieron en una trampa después de enfriar con agua helada. Las muestras se analizaron por cromatografía gaseosa utilizando un Perkin Elmer-Clarus 500 con columna capilar (ZB-1). La identificación de los productos se realizó por GC-MS Perkin Elmer-clarus 560S con columna capilar (E-5). La conversión se expresa en % moles y el rendimiento a e-C es calculado como: conversión

de C-ox x selectividad a productos de reacción /100.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Fig. 1 muestra los patrones de XRD de las muestras sintetizadas. Todos los espectros presentan un pico principal (100) y dos reflexiones débiles atribuidas a los planos (101) y (200), típicas de la estructura MCM-41, lo cual indica un ordenamiento hexagonal de largo alcance que es consistente con los elevados valores de las áreas superficiales medidas (Tabla 1).

En la Fig. 2 se presentan los espectros IR en el rango de 400-1600 cm^{-1} de las muestras sintetizadas y se observan las principales bandas descriptas en la literatura para MCM-41 (1081 y 1243 cm^{-1}, así como las bandas a 800 y 458 cm-1) (Eimer et al., 2002; Eimer et al., 2003; Eimer et al., 2006; Palani et al., 2006).

Si/Al[(a)]	$a_0^{(b)}$ (nm)	Área (m^2/g)	Contenido Al (% p/p)	A_{1632}/A_{1447}
10	4.48	1161	1.69	0.626
20	4.45	1242	1.65	0.592
30	4.47	1089	0.91	0.508
40	4.47	1133	0.62	0.418
60	4.45	1277	0.42	0.336
80	4.43	1148	0.23	0.318
100	4.43	1203	0.09	0.301

Tabla 1 *- Propiedades físico químicas de las muestras sintetizadas. [(a)]Relación molar, en el gel de síntesis. [(b)] $a_0=(2/\sqrt{3})\ d100$*

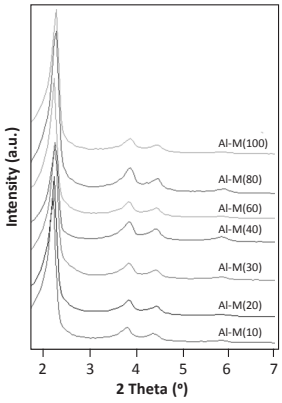

Figura 1 *- DRX*

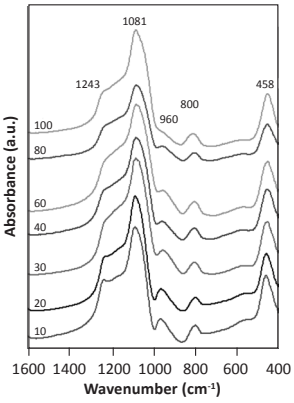

Figura 2 *- IR*

Además una banda fuerte a 960 cm^{-1} es claramente visible en todos los espectros, la cual puede ser interpretada en términos del solapamiento de la vibración de estiramiento Si-O tanto en los grupos de Si-OH como en las unidades Si-O-M (Vaschetto et al., 2013). De todos modos el incremento en la intensidad de esta banda cuando aumenta la cantidad de Al en el gel de síntesis puede considerarse como una prueba de la incorporación del heteroátomo (Selvaraj et al., 2003).

Con el fin de detectar la presencia de grupos silanoles en la superficie de los materiales en la Fig. 3 se muestran los espectros FT-IR en el rango de hidroxilo (3000-3800 cm^{-1}) de algunas muestras representativas. Se conoce que pueden existir varios tipos de grupos silanoles superficiales con diferentes propiedades ácidas: terminales, geminales, vecinales y nidos (Ichihashi et al., 2002; Chakraborty et al., 1999). Todos los espectros de nuestras muestras exhiben una banda amplia e intensa por encima de los 3500 que se puede atribuir a los hidroxilos de los grupos silanoles (Heitmann et al., 1999; Chakraborty et al., 1999). Esta banda puede ser desdoblada en dos picos a aproximadamente 3700 cm^{-1} y 3590-3600 cm^{-1}.

De acuerdo con la literatura (Ichihashi, 2002; Hölderich et al., 1997) estas dos contribuciones podrían ser asignadas a grupos silanoles vecinales y nidos respectivamente. Así, si se analiza esta gráfica teniendo en cuenta los contenidos de aluminio, es posible observar que la proporción de silanoles nidos, señal a 3590-3600 cm^{-1}, aumenta al incrementarse la cantidad de aluminio en la estructura (véase la Fig. 3). Este hecho indica que la incorporación de Al resulta en un aumento de defectos estructurales (Jentys et al., 1999) los cuales conducen a una mayor proporción de silanoles nido.

La quimisorción de piridina seguida de estudios de IR es usualmente una técnica útil para detectar la presencia y naturaleza de los sitios ácidos en un catalizador (Chanquía et al., 2010). Las bandas de IR a aproximadamente 1600 y 1445 cm^{-1} (Fig. 4) pueden atribuirse a la piridina unida a los grupos silanoles. Sin embargo, una contribución de piridina interaccionando con sitios ácidos de Lewis debido principalmente a la presencia de óxido de aluminio extrared puede también ser considerada (Vaschetto et al., 2013). Por otra parte la presencia de una ban-

da a 1632 cm^{-1}, que es más intensa para las muestras con mayor contenido de Al, se puede atribuir a la piridina que interactúa con sitios ácidos de Brønsted (Otero Arean et al., 2004; Escalona Platero et al., 1996). Esta banda tiende a desaparecer luego de evacuación a 50 C, lo que indica que estos sitios ácidos de Brønsted son de un carácter muy débil. La Tabla 1 muestra la relación entre las absorbancias integradas de la banda a 1632 cm^{-1} y a 1447 cm^{-1} (A1632/A1447) luego de desorción a temperatura. Como se puede ver las muestras con un mayor contenido de Al (Si/Al=10 y 20) presentan una mayor relación confirmando que la introducción de Al en la estructura mesoporosa no sólo aumenta la proporción de silanoles nidos sino que también mejora su fuerza ácida generando por lo tanto un sitio ácido de Brønsted.

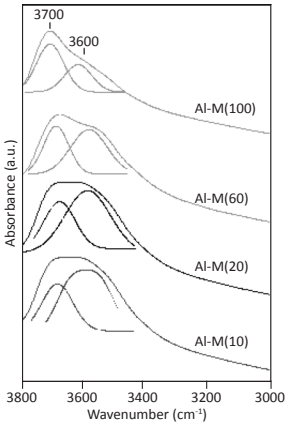

Figura 3 *- FT-IR a 400°C (zona silanoles)*

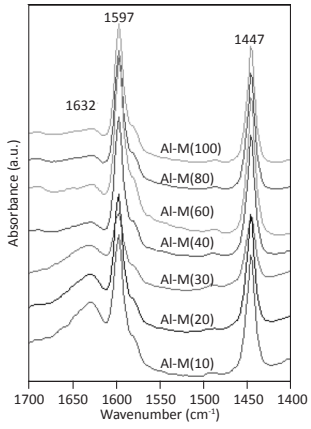

Figura 4 *- IR-Py a 25°C*

La Tabla 2 muestra los resultados catalíticos para la reacción de transposición de Beckmann en fase vapor de la C-ox a una temperatura de reacción de 320°C, W/FA0=40 gh/mol y utilizando 1-hexanol como solvente (condiciones suaves). Si bien las selectividades obtenidas son del orden del 100% es conocido que la C-ox puede transformarse catalíticamente en productos de reordenamiento, fragmentación y/o hidrólisis dependiendo de las condiciones de reacción empleadas.

Para continuar estudiando el efecto de los diferentes parámetros de reacción sobre la actividad y selectividad se seleccionó a la muestra Al-M(20)

Si/Al[(a)]	Conversión de C-ox (%) [(a)]	Selectividad a e-C (%) [(a)]
10	65.35	100
20	60.43	100
30	32.22	100
40	32.09	100
60	32.96	100
80	23.05	100
100	9.65	100

Tabla 2 *- Actividad Catalítica o Resultados de la actividad catalítica. [(a)]Conversión de C-ox y selectividad a e-C. Condiciones de reacción: T=320°C W/FA0=40 gh/mol, solvente=1-hexanol. Tiempo de reacción, TOS=15 min*

debido a que se obtienen similares resultados que con Al-M(10) utilizando un menor contenido de Al. En este sentido se modificó la temperatura, el W/FA0 y el solvente a fin de optimizar el rendimiento y selectividad a Caprolactama.

Efecto de la temperatura

La influencia de la temperatura sobre la reacción bajo estudio se ensayó en el intervalo de 300 a 380°C para el catalizador Al-M(20) utilizando 1-hexanol como solvente y W/FA0=40 gh/mol. En la Tabla 3 se muestran los resultados de la variación de temperatura de reacción sobre la actividad catalítica y selectividad a e-C. Se observa que al aumentar la temperatura de 300 hasta 360°C el rendimiento a e-C aumenta notablemente y luego disminuye para temperaturas superiores. La selectividad a e-C comienza a disminuir a partir de 340°C debido a su descomposición y aumento de las reacciones secundarias (Singh et al., 1996; Chaudhari et al., 2002) generando subproductos. Para continuar con los análisis posteriores se elige 360°C ya que a esa temperatura se obtiene un valor de conversión elevado y selectividad del orden del 96% con un rendimiento del 88% aproximadamente.

Efecto del tiempo de contacto

La Tabla 3 también muestra la influencia del tiempo de contacto sobre los resultados catalíticos con un TOS de 15 minutos, utilizando Al-M(20), sol-

T (°C)	W/FA0 (gh/mol) [a]	Solvente	Selectiv. A e-C (%)[a]	Rendim e-C (%) [a]
300	40	1-hexanol	100	41.05
340	40	1-hexanol	100	66.28
360	40	1-hexanol	96.81	88.48
370	40	1-hexanol	85.61	80.52
380	40	1-hexanol	61.38	60.68
360	10	1-hexanol	80.94	67.60
360	20	1-hexanol	96.12	73.30
360	**60**	**1-hexanol**	**96.33**	**91.77**
360	60	Etanol	33.10	21.16
360	60	Tolueno	13.11	8.38

Tabla 3 *- Efecto de Temperatura, W/FA0 y solvente en la reacción. [a]Catalizador utilizado: Al-M(20), TOS=5 min*

vente 1-hexanol y temperatura de reacción 360°C. A medida que el tiempo de contacto W/FA0 aumenta de 10 a 60 gh/mol la selectividad a e-C también se incrementa de 80.94 % a 96.33% con tendencias similares para el rendimiento a e-C. Por lo tanto se selecciona la relación W/F A0=60 gh/mol en donde se utiliza la menor velocidad de alimentación y se obtienen los mejores resultados catalíticos.

Efecto del solvente

Para investigar la influencia del solvente en la actividad catalítica y la selectividad a los diferentes productos se utilizaron tres solventes: 1-hexanol, tolueno y etanol. Tanto el rendimiento como la selectividad a e-C son mayores mediante el uso de 1-hexanol en comparación con etanol y tolueno (Tabla 3).

El rendimiento de e-C disminuye en el orden de 1-hexanol>etanol>tolueno, la selectividad a e-C sigue el mismo orden (Chang et al., 2004). En consecuencia, se elige el primero como el solvente más adecuado para esta reacción.

Finalmente con el material Al-M(20) y las condiciones de reacción seleccionadas se evaluó el comportamiento del catalizador con el incremento del tiempo de reacción (TOS=48 hs) y se observó que el rendimiento disminuyó inicialmente durante la primera hora de reacción y luego permaneció en estado estacionario (71% se mantuvo prácticamente constante). Además, para controlar el catalizador al final de la reacción, el mismo, previamente secado, se pesó antes y después de ser sometido a calcinación a 500°C. La diferencia de pesos fue insignificante lo que sugiere que la presencia de especies no volátiles adsorbidas, que podrían envenenar los sitios activos en la superficie del catalizador, son despreciables.

CONCLUSIONES

Se han preparado tamices moleculares del tipo Al-MCM-41 por síntesis directa con tratamiento hidrotérmico. Se ha investigado la influencia del contenido del metal en la red mesoporosa y todas las muestras exhibieron elevados valores de área superficial y muy buena estructura.

Los resultados FT-IR demuestran que un mayor contenido de Al favorece su incorporación en la red. Este análisis revela que el procedimiento de síntesis utilizado conduce a la formación de silanoles nidos en sitios de defectos estructurales. La introducción de Al en la red no sólo aumentó la densidad de silanoles nidos si no que aumentó su carácter ácido. Así los estudios de adsorción de piridina seguido por FT-IR nos permiten identificar una acidez de Brønsted muy débil asociado a estos silanoles nidos en los materiales Al-MCM-41. Mientras tanto las evidencias de acidez de Lewis pueden estar relacionadas a la presencia de especies de oxidos de aluminio extra-red.

La evaluación catalítica se llevó a cabo con todos los materiales sintetizados obteniéndose en algunos casos selectividades a caprolactama de hasta el 100% con un rendimiento del 60%. Asimismo se ha logrado optimizar las condiciones de reacción para maximizar el rendimiento a e-C (~92%) empleando como catalizador Al-M(20) con una temperatura de 360°C, W/FA0=60 gh/mol y empleando 1-hexanol como solvente.

REFERENCIAS

Ngamcharussrivichai, Wu, Tatsumi. Catal Commun, 8, 135-138, (2007).

Conesa, Hidalgo, Luque, Campelo, Romero. Appl

Catal A, 299, 224-234, (2006).

Ichihashi, Sc. Techn. Catal. Series Studies in Surfa ce Science and Catalysis 145, 73, (2002).

Izumi, Ichihashi, Shimazu, Kitamura, Sato. Bull. Chem. Soc., 80, 1280-1287, (2007).

Conesa, Campelo, Luna, Marinas, Romero. Appl Catal B, 70, 567-576, (2007).

Singh, Bandyopadhyay, Hegde, Rao, Appl. Catal. A, 136, 249-263, (1996).

Herrero, Anunziata, Pierella, Orio, Latin American Appl., Research, 24, 195-202, (1994).

O'Sullivan, Forni, Hadnett. Ind Eng Chem Res, 40, 1471-1475, (2001).

Sato, Hasabe, Sakurai, Urabe, Izumi. Appl Cata, l 29, 107-115, (1987).

Ushikubo, Wada, Cata, l 148, 138-148, (1994).

Eimer, Pierella, Monti, Anunziata, Catal. Lett. 78, 65–75, (2002).

Eimer, Pierella, Monti, Anunziata, Catal. Commun. 4, 118–123, (2003).

Eimer, Casuscelli, Ghione, Crivello, Herrero, Appl. Catal. A 298, 232–242, (2006).

Palani, Gokulakrishnan, Palanichamy, Pandurangan, Appl. Catal. A 304, 152–158, (2006).

Vaschetto, Monti, Herrero, Casuscelli, Eimer. Appl. Catal A 453, 391– 402, (2013).

Selvaraj, Pandurangan, Seshadri, Sinha, Lal, Appl. Catal. A 242, 264–347, (2003).

Ichihashi, Sc. Techn. Catal Series Studies in Surface Science and Catalysis, 73–79, (2002).

Chakraborty, Viswanathan, Catal. Today 49, 253–260, (1999).

Heitmann, Dahlhoff, Holderich, Appl. Catal. A 185, 99–108, (1999).

Hölderich, Röseler, Heitmann, Liebens, Catal. Today 37, 353–366, (1997).

Jentys, Kleestorfer, Vinek, Microporous Mesoporous Mater. 27, 321–328, (1999).

Chanquuía, Andrini, Fernández, Crivello, Requejo, Herrero, Eimer, J. Phys. Chem. C 114, 12221–12229, (2010).

Otero Arean, Rodríguez Delgado, Montouillout, Lavalley, Fernández, Cuart Pascual, Parra, Microporous Mesoporous Mater. 67, 259–264, (2004).

Escalona Platero, Penarroya Mentruit, Otero Arean, Zecchina, J. Catal. 162, 268–276, (1996).

Chaudhari, Rajaram Bal, Chandwadkar, Sivasanker, J. of Molecular Catal. A: Chem. 177, 247–253, (2002).

Chang, Ko, Catal. Today 97, 241–247, (2004).

Fecha de Presentación: 31/10/13
Fecha de Aprobación: 10/02/14