

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 856 699**

51 Int. Cl.:

C07D 201/04 (2006.01)

B01J 29/85 (2006.01)

C07D 223/10 (2006.01)

C07D 225/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.10.2012 PCT/US2012/061876**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2013 WO13063244**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2012 E 12842979 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.12.2020 EP 2771317**

54 Título: **Reordenamiento catalítico de Beckmann de oximas en fase líquida para producir lactamas**

30 Prioridad:

28.10.2011 US 201161628419 P
23.10.2012 US 201213658495

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.09.2021

73 Titular/es:

ADVANSIX RESINS & CHEMICALS LLC (50.0%)
300 Kimball Drive, Suite 101
Parsippany, New Jersey 07054, US y
UNIVERSITY OF SOUTHAMPTON (50.0%)

72 Inventor/es:

LEVY, ALAN B.;
RAJA, ROBERT y
POTTER, MATTHEW E.

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 856 699 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Reordenamiento catalítico de Beckmann de oximas en fase líquida para producir lactamas

5 Campo

La presente invención se refiere a procedimientos para la preparación de lactamas, tales como caprolactama, por ejemplo. En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de caprolactama usando catalizadores de silicoaluminofosfato (SAPO).

10

Antecedente

Las aproximaciones tradicionales para la producción de lactamas usadas en la producción de Nylon, incluyen una oxima que soporta un reordenamiento de Beckmann en presencia de un catalizador ácido, tal como ácido sulfúrico fumante. En la FIG. 1 se muestran ejemplares de las reacciones. Como se ilustra en la FIG. 1A, la ciclohexanona oxima reacciona para formar ϵ -caprolactama. A su vez, la ϵ -caprolactama es polimerizada para formar Nylon-6. Como se ilustra en la FIG. 1B, la ciclododecanona oxima reacciona para formar ω -laurolactama. A su vez, la ω -laurolactama es polimerizada para formar Nylon-12. Los Nylon-6 y Nylon-12 son usados de manera extensa en la industria y en la manufactura.

20

En la FIG. 1C se ilustra un mecanismo de reacción potencial para la reacción de la FIG. 1A. El mecanismo consiste generalmente en la protonación del grupo hidroxilo, realizando una migración de alquilo mientras se expulsa el hidroxilo para formar un ion nitrilio, seguido por hidrólisis, tautomerización, y desprotonación para formar la lactama.

25

Típicamente, las reacciones de reordenamiento de Beckmann de oximas para formar lactamas son ejecutadas usando ácidos tales como ácido sulfúrico fumante. Éstas reacciones se caracterizan por la conversión completa o casi completa de la oxima y muy elevada selectividad para las lactamas deseadas. Sin embargo, estas reacciones también producen subproductos, incluyendo sulfato de amonio. Aunque el sulfato de amonio es un producto útil en sí mismo, puede ser deseable la minimización de su producción.

30

Los reordenamientos de Beckmann en fase gaseosa y fase líquida de ciclohexanona oximas son conocidos, los cuales emplean diferentes catalizadores naturales y sintéticos, incluyendo catalizadores de ácido y sólido. Sin embargo, los resultados reportados suministran baja conversión de la oxima y baja selectividad de los productos deseados de lactama.

35

El documento US 4 873 325 A divulga procedimientos para la ejecución de una reacción de reordenamiento de Beckmann en fase gaseosa o fase líquida usando tamices moleculares no zeolíticos, tales como SAPO-11, SAPO-41 y SAPO-37.

40

Se desean mejoras en los procedimientos precedentes.

Resumen

45

La presente divulgación suministra procedimientos para la producción de lactamas a partir de oximas mediante la realización de un reordenamiento de Beckmann, usando un catalizador de silicoaluminofosfato. Estos catalizadores son usados en reacciones de fase líquida para convertir oximas en lactamas. La elevada conversión de oxima y elevada selectividad para las lactamas deseadas son obtenidas usando los métodos divulgados, incluyendo elevada conversión y selectividad para ϵ -caprolactama producida a partir de ciclohexanona oxima y elevada conversión y selectividad para ω -laurolactama producida a partir de ciclododecanona oxima.

50

La presente invención suministra un procedimiento para la ejecución de una reacción de reordenamiento de Beckmann. El procedimiento comprende la reacción de una oxima en una fase líquida a una temperatura por debajo de 250°C en presencia de un catalizador para producir una lactama, en el que dicho catalizador comprende un aluminofosfato que contiene silicio con el armazón IZA código FAU, en el que dicho paso de reacción es ejecutado en presencia de un solvente que es un nitrilo orgánico de la forma la fórmula R^1-CN , en la que R^1 es alquilo C_1-C_8 , alquenilo C_1-C_8 , alquinilo C_1-C_8 , cicloalquilo C_3-C_8 ; o aralquilo C_3-C_8 .

55

60

En una realización no de acuerdo con la invención, la divulgación suministra un catalizador. El catalizador comprende un armazón de aluminofosfato que contiene silicio con el armazón IZA código FAU; y una pluralidad de sitios discretos de ácido Brønsted ubicados en un interior del armazón, en el que los sitios ácidos comprenden silicio sustituido de manera isomórfica por fósforo en el armazón; en el que el catalizador es un catalizador del tipo SAPO-37, y por lo menos 10% del número total de sitios ácidos está caracterizado como sitios ácidos débiles.

65

Los rasgos de la invención mencionados anteriormente y otros, y la manera de lograrlos, serán más evidentes y la invención en sí misma será mejor entendida mediante referencia a la siguiente descripción de realizaciones de la invención, tomadas en conjunto con los dibujos de acompañantes.

Breve descripción de los dibujos

la FIG. 1A ilustra la reacción de ciclohexanona oxima a ϵ -caprolactama;
 la FIG. 1B ilustra la reacción de ciclododecanona oxima a ω -laurolactama;
 5 la FIG. 1C ilustra los pasos potenciales de una reacción correspondiente a una reacción de reordenamiento de Beckmann de ciclohexanona oxima a ϵ -caprolactama;
 las FIGS. 2A-2G ilustran una estructura de un catalizador SAPO-37 ejemplar;
 la FIG. 3A es un diagrama ternario que muestra los parámetros de composición de una realización de los silicoaluminofosfatos en términos de fracciones molares de silicio, aluminio y fósforo;
 10 la FIG. 3B es un diagrama ternario que muestra los parámetros de composición de realizaciones adicionales de los silicoaluminofosfatos en términos de fracciones molares de silicio, aluminio y fósforo;
 las FIGS. 4A-4C corresponden al ejemplo 2, e ilustran los resultados de

15 caracterización por RMN de estado sólido de Si de catalizadores SAPO-37;
 la FIG. 5 corresponde al ejemplo 2, e ilustra resultados de caracterización de desorción de NH_3 de catalizadores SAPO-37 con programa de temperatura;
 la FIG. 6 corresponde al ejemplo 2, e ilustra resultados de caracterización de catalizadores SAPO por difracción de rayos X;
 20 la FIG. 7 corresponde al ejemplo 2, e ilustra resultados de caracterización de área superficial BET de catalizadores SAPO-37;
 las FIGS. 8A-8C corresponden al ejemplo 2, y son imágenes SEM de catalizadores SAPO-37;
 las FIGS. 9-15 corresponden al ejemplo 3, e ilustran los resultados de conversión y selectividad de reacciones de reordenamiento de Beckmann en fase gaseosa de ciclohexanona oxima a ϵ -caprolactama usando diferentes catalizadores;
 25 las FIGS. 16-20 corresponden al ejemplo 4, e ilustran los resultados de conversión y selectividad de reacciones de reordenamiento de Beckmann en fase líquida de ciclohexanona oxima a ϵ -caprolactama usando diferentes catalizadores; y
 las FIGS. 21 y 22 corresponden al ejemplo 5, e ilustran los resultados de conversión y selectividad de reacciones de reordenamiento de Beckmann en fase líquida de ciclododecanona oxima a ω -laurolactama usando diferentes catalizadores.

Descripción detallada

35 La presente divulgación está dirigida a un procedimiento para formar lactamas a partir de compuestos de oxima cíclica. En la FIG. 1 se muestran reacciones ejemplares. Como se ilustra en la FIG. 1A, la ciclohexanona oxima reacciona para formar ϵ -caprolactama, la cual a su vez puede ser polimerizada para formar Nylon-6. Como se ilustra en la FIG. 1B, la ciclododecanona oxima reacciona para formar ω -laurolactama, que a su vez puede ser polimerizada para formar Nylon-12. En otras realizaciones ejemplares, aparte de ϵ -caprolactama y ω -laurolactama, vía este procedimiento se producen lactamas adicionales a partir de las correspondientes oximas. El presente procedimiento es útil también para ejecutar otras reacciones de reordenamiento de Beckmann.

45 Los procedimientos de acuerdo con la presente divulgación incluyen un reactivo de oxima que soporta una reacción de reordenamiento de Beckmann en presencia de un catalizador. Los catalizadores ejemplares incluyen tamices moleculares naturales y sintéticos microporosos y mesoporosos, zeolitas, materiales de aluminofosfato (AIPO), y materiales de silicoaluminofosfato (SAPO).

50 Los catalizadores de silicoaluminofosfato (SAPO) son tamices moleculares sintéticos conocidos por ser útiles como catalizadores. En el documento de EEUU 4,440,871 de Lok, et al., y N. Jappar, Y. Tanaka, S. Nakata, y T. Tatsumi, "Synthesis and Characterization of a New Titanium Silicoaluminophosphate: TAPSO-37" Microporous and Mesoporous Materials, vol. 23, entregas 3-4, agosto de 1998, pp. 169-178 se suministran procedimientos ejemplares para la preparación de ciertos catalizadores SAPO.

55 En las FIGS. 2A-2G se ilustra una estructura ejemplar de un catalizador SAPO, SAPO-37. Los tamices moleculares, tales como el catalizador SAPO-37 ilustrado en la FIG. 2A, son estructuras cristalinas que tienen un armazón tridimensional de geometrías. Los armazones de tamices moleculares incluyen jaulas, cavidades, canales y poros, dependiendo del tipo de tamiz molecular. Los sitios ácidos en la superficie o el interior o ambos del tamiz molecular, suministran la habilidad para que algunos tamices moleculares actúen como catalizadores ácidos.

60 En la estructura ejemplar de SAPO-37 mostrada en las FIGS. 2A-2G, la porción 10 del catalizador incluye un aluminofosfato que contiene geometría de silicio con una estructura de tipo faujasita. La geometría incluye una pluralidad de poros 12 que conectan las cavidades interiores del catalizador. Las FIGS. 2A-2G ilustran además un sitio que incluye un átomo 14 de silicio en las cavidades del interior del catalizador. Los sitios ácidos incluyen además un
 65 átomo de hidrógeno, es decir, un protón 16, que es usado en la catálisis de la reacción de reordenamiento de

Beckmann. El átomo 14 de silicio y el protón 16 están agrandados para la identificación en la FIGS. 2A-2G. Las FIGS. 2A-2F ilustran una variedad de vistas en perspectiva de una cavidad interior formada por el catalizador 10. La Fig. 2G muestra una vista agrandada de un sitio ácido que incluye el átomo 14 de silicio y el protón en el interior de la jaula formada por el catalizador 10.

5 Como se muestra mejor en la Fig. 2G, el átomo 14 de silicio está unido a modo de ilustración a cuatro átomos 18A, 18B, 18C, y 18D de oxígeno, indicando que ha sido sustituido de manera isomorfa por un átomo de fósforo en el armazón del catalizador. Tal sustitución isomorfa es denominada como una sustitución tipo II. En realizaciones ejemplares, el catalizador contiene una pluralidad de estos átomos de silicio sustituidos de manera isomorfa, formando 10 sitios ácidos, tal que los sitios ácidos son discretos y bien aislados uno de otro. Este arreglo ejemplar permite que cada sitio ácido funcione como un sitio ácido Bronsted individual bien aislado. Los catalizadores que tienen una fracción más grande de sitios ácidos con sustitución isomorfa tipo II están tipificados por mayores fracciones de sitios Bronsted débiles. Los catalizadores con mayor carga de silicio están tipificados por una mayor fracción de sitios ácidos fuertes, lo cual es atribuible a sustitución de tipo III de dos átomos de silicio por átomos adyacentes de aluminio y fósforo. La 15 sustitución tipo III conduce a una reducción en sitios ácidos Bronsted débiles disponibles.

El protón 16 está unido de manera ilustrativa con uno de los átomos 18A de oxígeno. El protón 16 puede ser dado por el sitio ácido para catalizar una reacción en la cavidad, tal como un reordenamiento de Beckmann.

20 Típicamente, el catalizador es un aluminofosfato que contiene silicio con una estructura del tipo faujasita. en una realización ejemplar, el catalizador es un aluminofosfato que contiene silicio o un catalizador de silicoaluminofosfato con el código FAU de armazón de International Zeolite Association (IZA), como se describe en el Atlas of Zeolite Framework Types, 6ª ed., Christian Baerlocher, Lynne B. McCusker y David H. Olson, Elsevier, Amsterdam (2007). De modo más particular, el catalizador está compuesto por jaulas de sodalita enlazadas mutuamente a través de 25 unidades de construcción 6,6 (6 doble) secundaria. Luego, 12 de estas jaulas de sodalita son usadas para crear una estructura de superjaula de la cual la apertura de por un es 7.4 Å y el diámetro interno de la superjaula está en la región de 12-14 Å. El catalizador comprende además una pluralidad de sitios discretos de ácido Bronsted ubicados en un interior del armazón, en el que los sitios ácidos comprenden silicio sustituido de manera isomorfa por fósforo en el armazón.

30 En realizaciones ejemplares, el catalizador es un silicoaluminofosfato que tiene una estructura de armazón cristalina microporosa y cuya composición química empírica esencial en la forma como es sintetizada, sobre una base anhidra es:



en la que:

40 R representa por lo menos un agente patrón orgánico presente en el sistema de poro intracrystalino;
 m tiene un valor de 0.02 a 0.3;
 x, y, y z representan, respectivamente, la fracción molar de silicio, aluminio y fósforo presentes en la unidad estructural de óxido;
 en una realización, el valor de x, y, y z está dentro del área de composición unida por los puntos A, B, C, D, y E del diagrama ternario que en la FIG. 3A representa los valores descritos abajo en la Tabla 1;

45 Tabla 1: Fracciones molares correspondientes a la FIG. 3A

Punto	Fracción molar		
	x	y	z
A	0.01	0.47	0.52
B	0.94	0.01	0.05
C	0.98	0.01	0.01
D	0.39	0.60	0.01
E	0.01	0.60	0.39

50 en otra realización, el valor de x, y, y z está dentro del área de composición unida por los puntos a, b, c, d, y e del diagrama ternario que en la FIG. 3B representa los valores descritos abajo en la Tabla 2;

Tabla 2: Fracciones molares correspondientes a FIG. 3B

Punto	Fracción molar		
	x	y	z
a	0.02	0.49	0.49
b	0.25	0.37	0.38
c	0.25	0.48	0.27
d	0.13	0.60	0.27
e	0.02	0.60	0.38

dicho silicoaluminofosfato tiene un patrón de difracción de rayos X en polvo característico que contiene por lo menos el espaciado d descrito abajo en la Tabla 3.

5

Tabla 3: patrón de espaciado d de rayos X en polvo

2 θ	d	Intensidad relativa
6.1-6.3	14.49-14.03	mf
15.5-15.7	5.72-5.64	d-m
18.5-18.8	4.80-4.72	d-m
23.5-23.7	3.79-3.75	d-m
26.9-27.1	3.31-3.29	d-m

10 Un procedimiento ejemplar para la preparación de catalizadores SAPO-37 es como sigue. Primero, se añade lentamente una fuente de aluminio, tal como óxido de aluminio, a una fuente de fósforo, tal como ácido fosfórico al 85%. Se prepara una solución patrón estructural disolviendo pentahidrato de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) en hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH), a la cual se añade lentamente sílice pirógena. Luego la solución es añadida gota a gota con agitación vigorosa a la mezcla de aluminio/fósforo. Se calienta el gel resultante para sintetizar la estructura deseada. Típicamente, el producto resultante es aislado mediante centrifugación, filtración y lavado. Luego el producto es secado y calcinado, antes del almacenamiento en una atmósfera inerte.

15

Las cargas relativas de silicio y aluminio pueden ser ajustadas para suministrar una cantidad y distribución adecuadas de sitios ácidos sobre la superficie de y en el interior del catalizador. Los procedimientos ejemplares para el ajuste de la cantidad y distribución de sitios ácidos incluyen el ajuste de la relación de silicio a fósforo suministrados en la formación del gel. En realizaciones típicas la relación del gel de Si:P es de aproximadamente 0.1:1 a aproximadamente 0.8:1. En una realización más particular, la relación del gel de Si:P es de aproximadamente 0.11:1 a aproximadamente 0.63:1. En todavía otras realizaciones, la relación del gel de Si:P es tan baja como 0.1:1, 0.11:1, 0.16:1, 0.17:1, 0.21:1, 0.22:1, o tan grande como 0.42:1, 0.63:1, 0.75:1, 0.8:1, o dentro de cualquier intervalo definido entre cualquier par de los valores precedentes.

20

También puede determinarse el porcentaje en peso de silicio en el catalizador formado. Un procedimiento ejemplar para la determinación del porcentaje en peso de silicio es mediante plasma acoplado por inducción. Típicamente, el silicio comprende de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 10 % en peso del peso total del catalizador. En una realización más particular, el silicio comprende de aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 9.1 % en peso del peso total del catalizador. En todavía otra realización, el silicio comprende un porcentaje en peso del peso total del catalizador desde tan bajo como 1 % en peso, 1.5 % en peso, 2 % en peso, 2.1 % en peso, 2.5 % en peso hasta tanto como 6 % en peso, 7 % en peso, 8 % en peso, 9 % en peso, 9.1 % en peso, 10 % en peso, o dentro de cualquier intervalo definido entre cualquier par de los valores precedentes.

30

Las oximas son convertidas en lactamas, tal como en los ejemplos ilustrados en las FIGS. 1A y 1B, a través del contacto con los catalizadores. Se cree que la presente divulgación es aplicable en general a cualquier oxima generada a partir de una variedad de aldehídos y cetonas. Las oximas ejemplares incluyen, pero no están limitadas, a ciclohexanona oxima, ciclohexanona oxima, 4-hidroxi acetofenona oxima y oximas formadas a partir de acetofenona, ciclohexanona, cicloheptanona, ciclooctanona.

40

En realizaciones ejemplares, la reacción es ejecutada en presencia de un solvente. Aunque se suministran ejemplos de trabajo para reacciones ejecutadas en un solvente, se cree que la presente divulgación es aplicable también a reacciones de reordenamiento de Beckmann ejecutadas en ausencia de un solvente (no de acuerdo con la presente invención). En reacciones ejecutadas en ausencia de un solvente (no de acuerdo con la presente invención), el

45

producto es usado para absorber el calor exotérmico producido por la reacción. En estas realizaciones no de acuerdo con la invención, se mantiene una relación grande de lactama a oxima en el área de reacción para absorber la energía producida por la reacción.

5 El solvente orgánico de la presente invención es un nitrilo orgánico de la fórmula:



10 en la que R¹ representa alquilo C₁-C₈, alqueniilo C₁-C₈, alquinilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈; aralquilo C₃-C₈ incluyendo un anillo aromático C₆. Los nitrilos ejemplares incluyen acetonitrilo, benzonitrilo y mezclas de cualquiera de los anteriores.

15 En realizaciones ejemplares, el solvente es secado rigurosamente antes del contacto con el catalizador. Como se usa en esta memoria, se entiende que secado rigurosamente significa secado a un nivel de 100 ppm de agua o menos. Los procedimientos ejemplares de secado incluyen adsorción de agua usando tamices moleculares, tales como tamices moleculares activados 4A. Como se usa en esta memoria, una reacción ejecutada en ausencia de agua indica una reacción en la cual el agua comprende menos que 0.01 % en peso del peso de los reactivos.

20 La reacción es ejecutada como una reacción en fase líquida. Como se usa en esta memoria, una reacción en fase líquida es una reacción en la cual sustancialmente toda la oxima está en la fase líquida cuando reacciona para formar la lactama. Como se usa en esta memoria, una reacción en fase gaseosa es una reacción en la cual sustancialmente toda la oxima está en la fase de gas o de vapor cuando reacciona para formar la lactama.

25 Cuando es ejecutada como una reacción en fase gaseosa (no de acuerdo con la presente invención), la reacción es ejecutada típicamente a una temperatura por debajo de 350°C. En una realización más particular no de acuerdo con la presente invención, la reacción es ejecutada a una temperatura de aproximadamente 130°C a aproximadamente 300°C. En todavía otras realizaciones no de acuerdo con la presente invención, la reacción puede ser ejecutada a una temperatura tan baja como aproximadamente 90°C, 100°C, 110°C, 120°, 130°, o tan alta como aproximadamente 140°C, 150°C, 170°C, 180°C, 190°C, 200°C, 210°C, 220°C, 230°C, 240°C, 250°C, 275°C, 300°C, 325°C, 350°C, o dentro de cualquier intervalo definido entre cualquier par de los valores precedentes.

30 Cuando es ejecutada como una reacción en fase gaseosa (no de acuerdo con la presente invención), típicamente la reacción es ejecutada a una presión de aproximadamente 0.1 bar a aproximadamente 1 bar. De modo más particular, en realizaciones ejemplares no de acuerdo con la presente invención de la reacción ejecutada como una reacción en fase gaseosa, la presión puede ser tan baja como 0.01 bar, 0.02 bar, 0.05 bar, 0.1 bar, tan alta como 0.5 bar, 1 bar, o dentro de un intervalo definido entre cualquier par de los valores precedentes.

35 Cuando es ejecutada como una reacción en fase líquida, la reacción es ejecutada a una temperatura por debajo de 250°C. En una realización más particular, la reacción es ejecutada a una temperatura de aproximadamente 130°C a aproximadamente 190°C. En todavía otras realizaciones, la reacción puede ser ejecutada a una temperatura tan baja como aproximadamente 90°C, 100°C, 110°C, 120°, 130°, o tan alta como aproximadamente 140°C, 150°C, 170°C, 180°C, 190°C, 200°C, 210°C, 220°C, 230°C, 240°C, 250°C, o dentro de cualquier intervalo definido entre cualquier par de los valores precedentes.

40 Cuando es ejecutada como una reacción en fase líquida, típicamente la reacción es ejecutada a una presión de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 5 bar. De modo más particular, en algunas realizaciones ejemplares, la presión puede ser tan baja como 0.5 bar, 1 bar, tan alta como 1 bar, 2 bar, 5 bar, 10 bar, 15 bar, 20 bar, 25 bar, 30 bar, 35 bar, o dentro de cualquier intervalo definido entre cualquier par de los valores precedentes. En algunas realizaciones ejemplares de la reacción ejecutada como una reacción en fase líquida, el solvente es típicamente un gas a la temperatura de reacción, pero es mantenido en la fase líquida, ejecutando la reacción a una presión elevada.

45 Cuando es ejecutada como una reacción en fase líquida, la reacción es ejecutada típicamente a una temperatura y presión por debajo del punto crítico del solvente, donde la presión puede ser tan baja como 1 bar, tan alta como 2 bar, 5 bar, 10 bar, 15 bar, 20 bar, 25 bar, 30 bar, 35 bar, o dentro de cualquier intervalo definido entre cualquier par de los valores precedentes.

50 La eficiencia de la reacción puede ser expresada en términos de conversión de oxima, selectividad del producto deseado, o rendimiento. La conversión es una medida de la cantidad de reactivo de oxima que es consumido por la reacción. Son más deseables las conversiones elevadas. La conversión es calculada como:

$$60 \quad \text{Conversión (\%)} = 100 \% \times [1 - (\text{moles producidas de oxima}) / (\text{moles suministradas de oxima})]$$

55 La selectividad es una medida de la cantidad que se produce del producto deseado, respecto a todos los productos de la reacción. Son más deseables selectividades elevadas. Las selectividades más bajas indican un elevado porcentaje de reactivo que es usado para formar productos diferentes a la lactama deseada. La selectividad es calculada como:

$$\text{Selectividad (\%)} = 100 \% \times [(\text{moles producidas de lactama deseada}) / (\text{total de moles producidas de producto})]$$

El rendimiento es una medida que combina selectividad y conversión. El rendimiento indica qué tanto de la oxima que entra, reacciona para formar la lactama deseada. El rendimiento es calculado como:

$$\text{Rendimiento (\%)} = \text{Selectividad (\%)} \times \text{Conversión (\%)} / 100\%$$

Los procedimientos de acuerdo con la presente divulgación dan como resultado elevadas conversiones y selectividades.

En realizaciones típicas, la conversión es 50% o mayor. En una realización más particular, la conversión es de aproximadamente 50% a aproximadamente 100%. Por ejemplo, la conversión puede ser tan baja como aproximadamente 50%, 60%, 70%, 75%, o tan alta como aproximadamente 80%, 85%, 90%, 95%, 97.5%, 99%, 99.5%, aproximándose a 100%, o puede estar dentro de cualquier intervalo definido entre cualquier par de los valores precedentes.

En realizaciones típicas, la selectividad es 50% o mayor. En una realización más particular, la conversión es tan baja como aproximadamente 50%, 55%, 60%, 65%, o tan alta como aproximadamente 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95%, 97.5%, 99%, 99.5%, aproximándose a 100%, o puede estar dentro de cualquier intervalo definido entre cualquier par de los valores precedentes.

En realizaciones típicas, la conversión de ciclohexanona oxima a ϵ -caprolactama es de aproximadamente 90% a aproximadamente 100% y la selectividad es de aproximadamente 80% a aproximadamente 100%. En realizaciones más particulares, la conversión es de aproximadamente 95% a aproximadamente 100% y la selectividad es de aproximadamente 90% a aproximadamente 98%. En realizaciones todavía más particulares, la conversión es de aproximadamente 98% hasta aproximándose a 100% y la selectividad es de aproximadamente 95% a aproximadamente 98%.

En realizaciones típicas, la conversión de dodecanona oxima a ω -laurolactama es de aproximadamente 90% a aproximadamente 100% y la selectividad es de aproximadamente 80% a aproximadamente 100%. En realizaciones más particulares, la conversión es de aproximadamente 95% a aproximadamente 100%, y la selectividad es de aproximadamente 98% a aproximadamente 99%.

Ejemplo 1 - Preparación de catalizador SAPO-37

Se añadió lentamente una fase de pseudoboehmita de óxido de aluminio a una solución diluida de ácido fosfórico (85 % en peso) y se dejó agitando durante 7 horas. Se preparó una segunda solución de pentahidrato de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) disuelto en hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) (40 % en peso), a la cual se añadió lentamente sílice pirógena. Se dejó ésta en agitación durante 2 horas y luego se le añadió gota a gota a un gel agitado de aluminio/fósforo. Se prepararon catalizadores SAPO-37 con cuatro cargas diferentes de SiO₂. Los catalizadores fueron etiquetados con base en la relación de SiO₂ a H₃PO₄ usada en la preparación. Las cargas de gel para las diferentes muestras pueden ser halladas abajo en la Tabla 4.

Tabla 4: Cargas de gel para materiales de SAPO-37

Muestra	Composición del gel
SAPO-37 (0.11)	1.00 H ₃ PO ₄ :0.67 Al ₂ O ₃ :0.97 TPAOH:0.025 TMAOH:0.11 SiO ₂
SAPO-37 (0.21)	1.00 H ₃ PO ₄ :0.67 Al ₂ O ₃ : 0.97 TPAOH:0.025 TMAOH:0.21 SiO ₂
SAPO-37 (0.42)	1.00 H ₃ PO ₄ : 0.67 Al ₂ O ₃ : 0.97 TPAOH:0.025 TMAOH:0.42 SiO ₂
SAPO-37 (0.63)	1.00 H ₃ PO ₄ :0.67 Al ₂ O ₃ : 0.97 TPAOH:0.025 TMAOH:0.63 SiO ₂

Se agitó la mezcla durante 68 horas y luego se transfirió a un autoclave. Se calentó la solución bajo presión autógena a 200 °C durante 24 horas. Al retirar el gel fue centrifugado, filtrado y lavado. Luego se secó el material durante la noche a temperatura ambiente. Luego se calcinó el sólido blanco a 550 °C durante 16 horas y se mantuvo en una atmósfera inerte.

Ejemplo 2 - Caracterización de los catalizadores

RMN en estado sólido de ²⁹Si

Todas las mediciones de RMN fueron ejecutadas en un espectrómetro Chemagnetics Infinity 400 en una sonda de 4mm de resonancia doble de giro de ángulo mágico (MAS). La muestra fue empacada en un rotor de óxido de zirconio de pared delgada y giró a 8kHz usando nitrógeno comprimido para prevenir la degradación de la muestra en aire. RMN de ²⁷Al: todos los experimentos fueron ejecutados usando adquisición directa. Los datos de RMN de ³¹P fueron adquiridos con adquisición directa (retardo de 120 s entre barridos) y con polarización cruzada. Los datos de RMN de ²⁹Si para todos los experimentos 1D fueron ejecutados usando polarización cruzada con rampa con desacoplamiento SPINAL64 durante la adquisición. Se ejecutaron experimentos en dos dimensiones usando difusión de giro conducida por protón (PDS) con un tiempo de mezcla de 5 ms.

Los resultados de las mediciones de RMN pueden ser vistos en la FIG. 4. La FIG. 4A muestra los resultados de RMN 2D MAS de ²⁹Si de SAPO-37(0.21). La FIG. 4B muestra los resultados de RMN 2D MAS de ²⁹Si de SAPO-37(0.63). La FIG. 4C muestra los resultados de RMN MAS de ²⁹Si de sistemas SAPO-37 de diferentes relaciones de gel. La FIG. 4C muestra la presencia de sitios aislados de Si(OAl)₄ a -93 ppm y sitios de Si(OAl)₃(OSi) a -98 ppm.

Las FIGS. 4A-4C ilustran que el silicio comienza a agruparse con cargas más elevadas. La FIG. 4A no muestra picos o muestra picos bajos a -103 ppm correspondientes a una agrupación de dos sitios, y a -108 ppm, correspondiente a una agrupación de tres sitios. Como se ilustra en las FIGS. 4B y 4C, a mayores niveles de carga de silicio, el silicio comienza a agruparse formando picos a -103 ppm - Si(OAl)₂(OSi)₂ y -108 ppm, Si(OAl)(OSi)₃. Menores cargas de silicio, tales como con uso de SAPO-37 (0.21) como se muestra en las FIGS. 3A y 3C, reducen el pico a - 98 ppm, indicando una prevalencia más alta de sitios individuales aislados con acidez Brønsted débil sobre las agrupaciones de sitios múltiples.

Desorción de NH₃ con temperatura programada (TPD)

Se investigó la cantidad y fuerza de sitios ácidos, usando desorción de amoníaco con temperatura programada (TPD). Se trataron previamente materiales como fueron sintetizados, en una mezcla de 20% de O₂ en He y se calentó a 10 °C/min hasta 550 °C y se mantuvo a 550 °C durante 2 horas. La desorción fue ejecutada a 10°C/min hasta 600 °C durante 40 minutos.

En este experimento, el amoníaco es adsorbido sobre la superficie del catalizador, uniéndose a los sitios ácidos, dando un pico definido. El área de este pico corresponde a la cantidad de amoníaco en el sistema. Luego el sistema es calentado y el amoníaco se desorbe con la temperatura. Cuanto más fuerte sea el sitio ácido, más alta es la temperatura requerida para desorber el amoníaco.

Los valores de acidez total para SAPO-37(0.21) y SAPO-37(0.42) obtenidos mediante TPD de NH₃ estuvieron dentro del error experimental. Como se muestra en la FIG. 5, el número total de sitios ácidos, como se miden por los mmol/g totales de NH₃ desorbido, mostraron que SAPO-37(0.21) y SAPO-37(0.42) tenían cantidades similares de sitios ácidos, mientras con SAPO-37(0.63) mostraron muchos menos sitios ácidos que SAPO-37(0.21) o SAPO-37(0.42). El análisis de las regiones de temperatura indica la fuerza relativa de los sitios ácidos presentes, donde los sitios más fuertes requieren mayores temperaturas para la desorción. Como se muestra en la FIG. 5, los materiales SAPO-37(0.21) y SAPO-37(0.42) de menor carga tuvieron más sitios ácidos débiles, como se muestra por los mayores valores a menores temperaturas, pero el incremento en la carga de silicio condujo a un descenso en sitios ácidos débiles y a un incremento en sitios ácidos fuertes. Estos resultados son consistentes con los resultados de agrupación de silicio sugeridos por los datos de RMN en las FIGS. 4A-4C.

FT-IR, sonda de CO

Se investigaron adicionalmente el número y fuerza de sitios ácidos, usando espectro de FT-IR de una sonda de monóxido de carbono (CO). Se molieron y comprimieron muestras de cada catalizador probado hasta dar pellas autosoportantes. Luego se calentaron las pellas a 10 °C/min hasta 550 °C en flujo de gas que comprendía 20% de O₂/80% de N₂, luego se mantuvo a esta temperatura por 1 hora. Luego se cambió el flujo de gas a helio y se mantuvo por 1 hr adicional. Se enfriaron las muestras a 30 °C y se registró el espectro. Se añadieron a las muestras nueve inyecciones de 0.02 cc de CO, seguidas por 1 inyección final de 0.2 cc. A continuación de cada inyección, se dejó equilibrar el sistema durante 3 min antes del registro del espectro. Todos los espectros fueron registrados en un espectrómetro IR Nicolet Nexus 870, con 128 barridos usando un detector MCT enfriado. Todos los espectros fueron procesados usando el software GRAMS/AI 9 disponible de Thermo Scientific.

En la Tabla 5 se presentan los resultados de FT-IR de sonda de CO.

Tabla 5: Resultados de FT-IR, sonda de CO

Sistema	Área de CO/ua	Desplazamiento del pico/cm ⁻¹
SAPO-37(0.21)	0.854	305
SAPO-37(0.42)	0.856	311

(continuación)

Sistema	Área de CO/ua	Desplazamiento del pico/cm ⁻¹
SAPO-37(0.63)	0.582	321

La Tabla 5 muestra que la acidez total, como se indica por el área de CO/unidad arbitraria (ua) es:

SAPO-37(0.21) ~ SAPO-37(0.42) > SAPO-37(0.63)

El desplazamiento del pico da un entendimiento sobre la fuerza de la acidez, donde un desplazamiento mayor corresponde a sitios con acidez más fuerte. La Tabla 5 muestra que, en términos de fuerza de acidez:

SAPO-37(0.63) > SAPO-37(0.42) > SAPO-37(0.21)

Los datos de TPD de NH₃ y de FT-IR de sonda de CO sugieren que SAPO-37(0.21) tiene la misma cantidad de sitios ácidos que SAPO-37(0.42), y que SAPO-37(0.63) tiene menos sitios ácidos que SAPO-37(0.21) o SAPO-37(0.42). De modo similar, la TPD de NH₃ y FT-IR de sonda de CO sugieren que SAPO-37(0.63) tiene los sitios con acidez más fuerte y SAPO-37(0.21) tienen los más débiles. La TPD de NH₃ sugirió que SAPO-37(0.21) y SAPO-37(0.42) tiene sitios más débiles (desorción a 200-300°C y 300-400°C) que SAPO-37(0.63), pero SAPO-37(0.63) tuvo más sitios ácidos fuertes (400-500°C) que SAPO-37(0.21) o SAPO-37(0.42).

FT-IR, sonda de colideno

Adicionalmente se investigó el número y fuerza de sitios ácidos usando espectro de FT-IR de una sonda de colideno. Se molieron y comprimieron muestras hasta dar pellas autosoportantes. Luego se calentaron las pellas a 10 °C/min hasta 550 °C en flujo de 20% de O₂/N₂, luego se mantuvo a esta temperatura por 2 horas. Se enfriaron las muestras a 30 °C y se registró el espectro. El colideno fue adsorbido a 150°C por 1 hr. Luego el colideno fue desorbido a 150/300/450 °C por 1 hr en cada paso. Todos los espectros fueron registrados en un espectrómetro IR Nicolet Nexus 870, con 128 barridos usando un detector MCT enfriado. Todos los espectros fueron procesados usando el software GRAMS/AI 9 disponible de Thermo Scientific.

En este experimento, el colideno es adsorbido sobre la superficie del catalizador, uniéndose a los sitios ácidos, dando un pico definido. El área de este pico corresponde a la cantidad de colideno en el sistema. Luego el sistema es calentado y el colideno se desorbe con la temperatura. Cuanto más fuerte sea el sitio ácido, más alta es la temperatura requerida para desorber el colideno. Los sitios débiles son caracterizados dado que el colideno se desorbe entre 150 ° y 300 °C, los sitios medios son caracterizados dado que el colideno se desorbe entre 300 ° y 450 °C, y los sitios fuertes son caracterizados dado que todavía tienen colideno adsorbido a 450 °C.

En la Tabla 6 se presentan los resultados de la prueba de FT-IR de sonda de colideno.

Tabla 6: FT-IR, resultados de sonda de colideno

Sistema	Sitios débiles	Sitios medios	Sitios fuertes	Total de sitios
SAPO-37(0.21)	0.913	2.845	1.609	5.367
SAPO-37(0.42)	0.389	2.722	1.593	4.704
SAPO-37(0.63)	0.382	2.420	1.501	4.303

La Tabla 6 muestra que la acidez total, como es medida por el número total de sitios ácidos, es:

SAPO-37(0.63) > SAPO-37(0.42) > SAPO-37(0.21)

Respecto a la fuerza de los sitios ácidos, los sitios débiles y medios mostraron ambos mayores números para el SAPO-37(0.21) que para SAPO-37(0.63). El número grande de sitios débiles para SAPO-37(0.21), 0.913 de un total de 5.367 sitios, respondió por más de 15% del total. Esto fue mucho mayor que para SAPO-37(0.42), que tuvo 0.389 de un total de 4.704 u 8.3% del total y SAPO-37(0.63), que tuvo 0.382 de un total de 4.303 o 8.9% del total, y sugiere una gran proporción de sitios ácidos Bronsted que son discretos y de una naturaleza de sitio individual. La fuerza del SAPO-37(0.42) para sitios ácidos débiles y del SAPO-37(0.63) para sitios ácidos fuertes no se alinea perfectamente con las otras investigaciones de ácido, pero el dato de sitio medio es casi equivalente para SAPO-37(0.21) y SAPO-37(0.42).

La mayor fracción de sitios ácidos Bronsted débiles es atribuible a una mayor proporción de sustituciones isomorfas tipo II de silicio por fósforo en el almacén del catalizador. Los catalizadores con mayores cargas de silicio están

tipificados por mayor proporción de sitios ácidos fuertes que son atribuibles a sustituciones tipo III, lo cual conduce a una reducción en la proporción de sitios ácidos Brønsted débiles.

Caracterización de teoría funcional de densidad (DFT)

5 Se optimizó la celda unitaria de SAPO-37 usando el paquete CRYSTAL09 para ejecutar desde el principio cálculos del sistema de cristal, R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri, C. Roetti, V. R. Saunders, y C. M. Zicovich-Wilson, Z. Kristallogr. 220, 571 (2005). La célula unitaria de SAPO-37 contenía 577 átomos con la fórmula $H_7Si_7Al_{96}P_{95}O_{384}$. Esto corresponde a una carga de 1 % molar de silicio. Se modeló una celda unitaria con NH_3 presente, tal que pudo interactuar con el sitio ácido ($H_4N_1Si_1Al_{96}P_{95}O_{384}$). Usando la siguiente ecuación, se estimó que la energía de enlace de NH_3 con SAPO-37 era 117 kJ mol^{-1} :

$$E_{\text{enlace}} = E(\text{SAPO-37} + \text{NH}_3) - E(\text{SAPO-37}) - E(\text{NH}_3)$$

15 El cálculo anterior puede ser usado como una medida de acidez. Los resultados están en el intervalo esperado para estos cálculos.

Difracción de rayos X en polvo y área superficial BET

20 Los patrones de difracción de rayos X en polvo fueron obtenidos usando un difractómetro Siemens D5000 en el que $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ con radiación de $\text{Cu K}\alpha_1$. Adicionalmente, se obtuvo un patrón de difracción de rayos X del catalizador SAPO-5 (AFI). Se encontró que las tres muestras con carga más alta eran fase pura, pero SAPO-37(0.11) mostró una significativa fase de impureza AFI. El SAPO-37(0.11) mostró picos correspondientes al armazón tipo FAU a 111 y 331, así como armazón tipo AFI de IZA a 100 y 200. En la FIG. 6 pueden hallarse los resultados de la difracción de rayos X en polvo.

25 Se ejecutaron mediciones de área superficial BET para investigar el área superficial total del catalizador, usando un equipo de análisis de área superficial Gemini 2375 y se preparó usando preparación de gas de flujo. En la FIG. 7 pueden hallarse los resultados de las mediciones de área superficial BET y el contenido estimado de silicio en % en peso. Las determinaciones de celda unitaria suministraron tamaños similares de celda unitaria para los tres catalizadores SAPO-37 medidos, aunque las cargas más grandes de SiO_2 dieron como resultado celdas unitarias ligeramente más grandes, suministrando evidencia adicional por un incremento en la sustitución de silicio en el armazón de tamiz molecular.

35 Los resultados de XRD y BET fueron típicos para este sistema.

Plasma acoplado por inducción (ICP)

40 Se tomaron mediciones por ICP para cuantificar el porcentaje real en peso de silicio en cada uno de los catalizadores preparados. Se usó un Perkin-Elmer Optimum 3000 DV para suministrar los resultados de ICP. Se prepararon muestras calcinadas y se sometieron a digestión completa en 10 ml de agua y desionizada y 10 ml de ácido sulfúrico ACS Plus Certified de Fisher Scientific. Para la calibración se usaron soluciones de concentraciones estándar.

45 En la Tabla 7 abajo pueden encontrarse los resultados de ICP y relación de cargas de silicio a fósforo en el gel formado en el Ejemplo 1:

Tabla 7: Resultados de ICP

Sistema	Relación Si/P en el gel del gel de síntesis	Si/% en peso de mediciones por ICP
SAPO-5(AFI)	0.21	1.33
SAPO-34(CHA)	0.23	0.73
SAPO-BER	0.21	0.73
SAPO-37(0.21)	0.21	2
SAPO-37(0.63)	0.63	9.1

50 La relación de silicio a fósforo en el gel usado para formar el catalizador para SAPO-37(0.63) y SAPO-37(0.21) fue 0.63:0.21, o 3:1. El porcentaje en peso de silicio de SAPO-37(0.63) fue mayor que el porcentaje en peso de silicio de SAPO-37(0.21). La relación de porcentaje en peso de silicio entre SAPO-37(0.63) y SAPO-37(0.21) fue 9.1:2, o 4.55:1. Esta fue mayor que la relación de 3:1 de carga de gel.

55

Imágenes con microscopio electrónico de barrido

Se obtuvieron imágenes de los catalizadores con microscopio electrónico de barrido, usando un microscopio JOEL-JSM5910 con el voltaje de aceleración de 0.3-30 kV. Las muestras fueron preparadas mediante recubrimiento con oro. La SEM reveló que todos los 3 sistemas consistían en cristales octaédricos regulares de aproximadamente 1 μm de longitud. Se suministra una imagen de SEM de SAPO-37(0.21) como FIG. 8A, se suministra una imagen de SEM de SAPO-37(0.42) como FIG. 8B, y se suministra una imagen de SEM de SAPO-37(0.63) como FIG. 8C.

Ejemplo 3 - catálisis en fase gaseosa (no de acuerdo con la presente invención)

Preparación de catalizadores

En la Tabla 8 se dan las cargas de gel para los catalizadores usados en los ejemplos de fase gaseosa.

Tabla 8: Cargas de gel para materiales de SAPO

Muestra	Composición del gel
SAPO-5	2.0 H ₃ PO ₄ :1.0 Al ₂ O ₃ :0.4 SiO ₂ :2.0 Trietilamina:50.0 H ₂ O
HSAPO-37 (0.42)	1.00 H ₃ PO ₄ :0.67 Al ₂ O ₃ : 0.97 TPAOH:0.025 TMAOH:0.42 SiO ₂
MSAPO-37 (0.22)	1.00 H ₃ PO ₄ :0.69 Al ₂ O ₃ :2.40 TPAOH:0.026 TMAOH:0.22SiO ₂ :6.96 H ₂ O
LSAPO-37 (0.17)	1.00 H ₃ PO ₄ :0.68 Al ₂ O ₃ :2.40 TPAOH:0.026 TMAOH:0.17SiO ₂ :7.12 H ₂ O
SAPO-11	2.0 H ₃ PO ₄ :1.0 Al ₂ O ₃ :0.4 SiO ₂ ; 2.0 Pr ₂ NH:50.0 H ₂ O
SAPO-41	2.0 H ₃ PO ₄ :1.0 Al ₂ O ₃ :0.4 SiO ₂ ; 2.0 Pr ₂ NH:50.0 H ₂ O

Los catalizadores SAPO-37 fueron hechos como en el Ejemplo 1.

Se preparó SAPO-5 diluyendo 4.7 g de H₃PO₄ (85% en H₂O) en un vaso de teflón con 10 ml de H₂O y se agitó hasta que estuvo homogéneo (5 minutos). Se añadieron al ácido lentamente 4.3 g de Al(OH)₃, seguidos por otros 10 ml de H₂O. Se agitó la mezcla durante 10 minutos. Se añadieron lentamente 0.76 g de sílice pirógena, seguidos por 10 ml de H₂O. Se agitó la mezcla durante 30 minutos. Finalmente se agregó el agente de formación de patrón (N-metildiciclohexil-amina) y se añadieron otros 10 ml de H₂O. Se agitó la mezcla durante 1 hora. Luego se transfirió el gel blanco a un autoclave y se calentó a 200 °C durante 2 horas. Luego del retiro, se filtró y lavó el gel con H₂O y se dejó secar a 70 °C durante la noche. El sólido blanco producido fue calcinado a 550 °C durante 10 horas antes del uso.

Se preparó SAPO-TRY de la misma manera al SAPO-5 arriba, excepto que no se usó agente de formación de patrón.

Se preparó el catalizador SAPO-34 de acuerdo con el procedimiento suministrado por D. Dubois, et al., Fuel Process. Technol. 2003, 83, 203.

Se obtuvo TS-1, un catalizador de silicalita de titanio a base de zeolita del National Chemical Laboratory, Pune India. La muestra tiene una carga de Ti de 2 % en peso. El catalizador TS-1 es divulgado en el documento de EEUU 4,859,785.

Análisis de conversión y selectividad

Se analizó la conversión y selectividad del sistema usando un cromatógrafo de gases Clarus 400 con FID y usando una columna Elite 5, se calibraron las áreas de los picos usando factores de respuesta conocidos. El método fue: inicio a 120 °C, retención durante 2 minutos, luego rampa a 15 °C/min hasta 220 °C, y retención durante 5 minutos a 220 °C. El procedimiento duró 13 minutos y 40 segundos en total. La ciclohexanona oxima tiene un pico correspondiente a un tiempo de retención de 4.0 minutos, el pico de ϵ -caprolactama tiene un pico correspondiente a un tiempo de retención de 5.8 minutos, el subproducto tiene un pico correspondiente a un tiempo de retención de 6.6 minutos. Se ajustó el puerto del inyector a 220 °C y se ajustó el detector a 250 °C. La presión del vehículo (helio) fue 14 psig. Se dio al procedimiento 1 minuto para el equilibrio antes de la inyección. Se inyectó una muestra sometida a centrifugación, de 5 μl .

Las muestras fueron calibradas usando un factor relativo de respuesta de ϵ -caprolactama respecto a ciclohexanona oxima, del cual se encontró que era 1.119. Las muestras fueron calibradas frente a un estándar interno de clorobenceno para el balance de masa. Se encontró que la ciclohexanona oxima tenía un factor relativo de respuesta de 1.2972 respecto a clorobenceno, y se encontró que ϵ -caprolactama tenía un factor de respuesta de 1.4516 respecto a clorobenceno. Se encontró que el balance de masa a 130 °C era 106 % después de 6 horas. Usando la siguiente fórmula, se usaron los factores de respuesta para calcular los moles de ciclohexanona oxima, ϵ -caprolactama, y subproductos (se asumió que el factor de respuesta era 1.00):

$$\frac{\text{Moles [A]}}{\text{Moles [B]}} = \text{Factor relativo de respuesta} \times \frac{\text{Área [A]}}{\text{Área [B]}}$$

Procedimiento experimental

5 Se empacó un tubo cilíndrico de vidrio (diámetro de 4 mm) con una frita de vidrio, con una capa de 5 mm de esferas de vidrio, una capa de catalizador en pellas (-0.25 g, 40 mm) y una capa adicional de 60 mm de esferas de vidrio, se le colocó dentro de un reactor de flujo calentado mediante una chaqueta a 673 K. Luego se trató la muestra bajo un flujo de helio gaseoso durante 1 hora. Se bajó la temperatura hasta la temperatura de prueba como se describe abajo y dentro del reactor se suministró una alimentación líquida de 10 % en peso de ciclohexanona oxima en etanol, manteniendo la velocidad espacial horaria en peso experimental (WHSV) como se describe abajo.

Comparación de catalizadores a WHSV 0.3 hr⁻¹ y 300°C

15 Se realizaron carreras en fase gaseosa para diferentes catalizadores, bajo condiciones similares. Las condiciones seleccionadas fueron una WHSV de 0.3 hr⁻¹, una alimentación líquida de 10 % en peso de oxima en etanol, una temperatura de 300 °C, flujo de helio de 33.3 ml/min, y 0.25 g de catalizador. Cada catalizador fue activado previamente a 400 °C por 1 hora en un flujo de 33.3 ml/min de helio. Después de una hora se tomaron muestras para análisis de conversión y selectividad.

20 En la Tabla 9 y FIG. 9 pueden hallarse los resultados.

Tabla 9: Resultados en fase gaseosa

Sistema	Conversión/% molar	Selectividad de ε-caprolactama/% molar
SAPO-37 (0.42)	99.7	86.2
SAPO-5	66.0	53.8
SAPO-34	78.2	75.2
SAPO-TRY	74.9	79.0

25 El catalizador SAPO-37 (0.42) produjo resultados de conversión y selectividad mucho mayores que cualquiera de los otros catalizadores SAPO probados.

Comparación de catalizadores SAPO-37 con SAPO-41 y TS-1 a diferentes temperaturas

30 Como una comparación, se realizaron carreras en fase gaseosa para catalizadores SAPO-37, SAPO-41, y TS-1 bajo condiciones similares. Las condiciones seleccionadas fueron una WHSV de 0.3hr⁻¹, una alimentación líquida de 10 % en peso de oxima en etanol, un flujo de helio de 33.3 ml/min, y 0.25 g de catalizador. Cada catalizador fue activado previamente a 400°C por 1 hora en un flujo de helio de 33.3 ml/min. Se tomaron muestras para análisis de conversión y selectividad, después de una hora. En las FIGS. 10-13 se suministran los resultados para diferentes temperaturas.

35 Los resultados para SAPO-37(0.22) son mostrados en la FIG. 10. SAPO-37(0.22) dio como resultado mayores conversión y selectividad. La conversión aumentó a medida que la temperatura aumentaba de 300 ° a 350 °. La selectividad también aumentó, pero estuvo por encima de 80% para todas las tres temperaturas medidas.

40 Los resultados para SAPO-37(0.42) son mostrados en la FIG. 11. SAPO-37(0.22) dio como resultado mayores conversión y selectividad. La conversión y la selectividad descendieron a medida que la temperatura aumentó de 300 ° a 325 °. Sin embargo, la conversión permaneció elevada a 94.6% y la selectividad permaneció por encima de 80%.

45 Como se muestra en la FIG. 12, el SAPO-41 suministró elevada conversión, pero selectividad mucho más baja para la ε-caprolactama, comparado con el catalizador SAPO-37.

Los resultados para TS-1 son mostrados en la FIG. 13. La conversión y selectividad fueron elevados para TS-1 a 300 °C.

50 Las FIGS. 14 y 15 comparan los resultados de los diferentes catalizadores a las mismas temperaturas.

Como puede verse en la FIG. 14, a 300 °C, se obtuvieron elevada selectividad y conversión para SAPO-37 (0.42) comparado con el catalizador SAPO-41.

Como se muestra en la FIG. 15, todos los tres catalizadores SAPO dieron buena conversión a 325 °C. Sin embargo, sólo el catalizador SAPO-37 dio elevadas selectividades.

Ejemplo 4 - catálisis en la fase líquida

5

Preparación de catalizadores

En la Tabla 10 se dan las cargas de gel para los catalizadores usados en los ejemplos de fase gaseosa.

10

Tabla 10: cargas de gel para materiales de SAPO

Muestra	Composición de gel
SAPO-5	2.0 H ₃ PO ₄ :1.0 Al ₂ O ₃ :0.40 SiO ₂ :2.0 TEA:50 H ₂ O
SAPO-34 (CHA)	2.0 H ₃ PO ₄ :1.0 Al ₂ O ₃ :0.30 SiO ₂ :2.0 TEAOH:50 H ₂ O
SAPO-37 (0.21)	1.00 H ₃ PO ₄ :0.67 Al ₂ O ₃ :0.97 TPAOH:0.025 TMAOH:0.21 SiO ₂
SAPO-37 (0.42)	1.00 H ₃ PO ₄ :0.67 Al ₂ O ₃ :0.97 TPAOH:0.025 TMAOH:0.42 SiO ₂
SAPO-41	2.0 H ₃ PO ₄ :1.0 Al ₂ O ₃ :0.4 SiO ₂ :2.0 Pr ₂ NH:50.0 H ₂ O

Los catalizadores SAPO-37 fueron hechos como en el Ejemplo 1.

15

Los catalizadores SAPO-5 y SAPO-34 fueron hechos como en el Ejemplo 3.

El catalizador SAPO-11 fue hecho de acuerdo con P. Meriaudeau, V. A. Tuan, V. T. Nghiem, S. Y. Lai, L. N. Hung y C. Naccache, Journal of catalysis, 1997, 169, 55-66.

20

El catalizador SAPO-41 fue hecho de acuerdo con P. Meriaudeau, V. A. Tuan, V. T. Nghiem, S. Y. Lai, L. N. Hung y C. Naccache, Journal of catalysis, 1997, 169, 55-66.

Procedimiento experimental

25

A un reactor de vidrio se añadieron 100 mg de ciclohexanona oxima, 100 mg de catalizador y 20 ml de benzonitrilo como solvente (Aldrich) y se agitó a 500 rpm a la temperatura seleccionada bajo reflujo. Se tomaron muestras a intervalos predeterminados, en base a la temperatura seleccionada: 30 minutos para 130 °C, 15 minutos para 150 °C, 5 minutos para 170 °C, y 5 minutos para 190 °C. Todas las muestras fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Varian Star 3400CX con detector de ionización en llama (FID). Las muestras fueron inyectadas dentro de una columna Perkin Elmer a HP1 de metilsiloxano entrecruzado (30 m x 0.32 mm x 1 µm de espesor de película). Se realizó balance de masa de las muestras usando clorobenceno como un estándar interno.

30

Análisis de conversión y selectividad

35

Las muestras fueron analizadas como en el Ejemplo 3, donde el pico de solvente de benzonitrilo tenía un pico grande correspondiente a tiempo de retención de 3.5 minutos.

Comparación de catalizadores a 130 °C

40

Se hicieron carreras en fase líquida para diferentes catalizadores, bajo condiciones similares. Las condiciones seleccionadas fueron 130 °C, con una relación de catalizador:ciclohexanona oxima:benzonitrilo de 1:1:200, y 0.1 g de ciclohexanona oxima. Las muestras fueron analizadas después de 7 horas.

45

En la Tabla 11 y FIG. 16 pueden hallarse los resultados.

Tabla 11: Resultados en fase líquida

Sistema	Código de armazón IZA	de Diámetro de poro	de Conversión/% molar	Selectividad de ε-caprolactama /% molar
SAPO-5	AFI	7.3 Å x 7.3 Å	33.2	65.9

(continuación)

Sistema	Código de armazón IZA	Diámetro de poro	Conversión/% molar	Selectividad de caprolactama /% molar	ϵ -
SAPO-34	CHA	3.8 Å x 3.8 Å	18.6	87.3	
SAPO-37 (0.42)	FAU	7.4 Å x 7.4 Å	98.8	90.3	
SAPO-41	AFO	7.0 Å x 4.3 Å	23.5	68.1	

Los armazones de SAPO-37 y SAPO-5 tienen diámetros de poro similares, el primero 7.4 Å, el último 7.3 Å, aunque ellos mostraron muy diferentes niveles de actividad, por ello se tomaron muestras de los ambientes usando técnicas de RMN MAS de ^{29}Si . El espectro de SAPO-37 mostró un pico dominante a -93 ppm, con un pico secundario más pequeño a -98 ppm, correspondiente a los ambientes $\text{Si}(\text{OAl})_4$ y $\text{Si}(\text{OSi})(\text{OAl})_3$ respectivamente. El ambiente $\text{Si}(\text{OAl})_4$ muestra que el silicio ha sustituido un átomo individual de fósforo, generando por ello un sitio ácido Bronsted (un mecanismo de sustitución tipo II), el ambiente $\text{Si}(\text{OSi})(\text{OAl})_3$ muestra que dos silicios han sustituido un fósforo y par de aluminio, sin generar por ello una acidez (mecanismo de sustitución tipo III). En contraste el espectro de SAPO-5 mostró un pico dominante a -110 ppm, correspondiente a un ambiente $\text{Si}(\text{OSi})_4$, sugiriendo que el silicio estaba presente principalmente en zonas silíceas. Esto mostró que los sitios de silicio aislado son los sitios activos para esta reacción. El contenido de silicio de las especies SAPO-37 fue variado (denotado como SAPO-37(X) en la que X es la relación de gel como fue sintetizado), dando tres muestras diferentes, que mostraron diferencias sutiles en desempeño catalítico.

Ambos catalizadores SAPO-37 mostraron muy elevada conversión y selectividad, especialmente cuando se comparan con los otros catalizadores SAPO.

Reordenamiento en líquido de Beckmann usando solvente clorobenceno (no de acuerdo con la presente invención)

Se ejecutó el mismo procedimiento experimental que para las reacciones en líquido con benzonitrilo, con clorobenceno como solvente. La reacción fue ejecutada a 130 °C, con 100 mg de ciclohexanona oxima, 100 mg de catalizador SAPO-37(0.21), y 20 ml de clorobenceno. Después de 7 horas, se observaron la conversión de oxima de 14.6% y selectividad de 95.0% para ϵ -caprolactama.

Evolución de la reacción durante el tiempo a diferentes catalizadores a 130 °C

En las FIGS. 17-20 se ilustran la conversión, selectividad y rendimiento durante el tiempo de una reacción con un catalizador SAPO-37 (0.16), un catalizador SAPO-11 y un catalizador SAPO-41 a 130 °C. El catalizador SAPO-37 mostró muy elevadas conversión y selectividad comparado con los otros catalizadores SAPO.

La FIG. 17 ilustra las elevadas conversión y selectividad usando el catalizador SAPO-37 (0.16) en una reacción en fase líquida usando benzonitrilo como solvente. La reacción fue ejecutada a 130 °C, con una relación de catalizador:ciclohexanona oxima:benzonitrilo de 1:1:200, usando 0.1 g de ciclohexanona oxima, y fue realizada por 7 horas.

La FIG. 18 ilustra la misma reacción usando benzonitrilo anhidro como solvente. La reacción fue ejecutada a 130 °C, con una relación de catalizador:ciclohexanona oxima:benzonitrilo anhidro de 1:1:200, usando 0.125 g de ciclohexanona oxima, y fue ejecutada durante 7 horas.

El benzonitrilo anhidro mostrado en la FIG. 18 dio como resultado mayor selectividad pero menor conversión que el benzonitrilo (húmedo) mostrado en la FIG. 17. Las FIGS. 17 y 18 muestran elevadas conversión y selectividad en una reacción en fase líquida.

La FIG. 19 ilustra menores conversión y selectividad para una reacción en fase líquida con SAPO-11 como el catalizador. La reacción fue ejecutada a 130 °C, con una relación de catalizador:ciclohexanona oxima:benzonitrilo de 1:1:200, usando 0.1 g de ciclohexanona oxima y fue ejecutada durante 7 horas.

La FIG. 20 ilustra unas conversión y selectividad incluso menores para una reacción en fase líquida con SAPO-41 como el catalizador. La reacción fue ejecutada a 130 °C, con una relación de catalizador:ciclohexanona oxima:benzonitrilo de 1:1:200, usando 0.1 g de ciclohexanona oxima y fue ejecutada durante 7 horas.

En las Tablas 12 y 13 se suministran resultados de otras pruebas en líquido. La Tabla 12 presenta la conversión, selectividad y rendimiento para catalizadores SAPO-37 con diferentes cargas de gel, a intervalos de tiempo durante la reacción. La Tabla 13 presenta los valores finales de conversión y selectividad tomados para cada catalizador a la temperatura indicada. Como solvente se usó benzonitrilo en cada una de las carreras en las Tablas 12 y 13. SAPO-37(0.21)AN designa el uso de benzonitrilo anhidro como el solvente.

Tabla 12: Conversión y selectividad de catalizadores SAPO-37 a diferentes temperaturas

Sistema	Temperatura °C	Tiempo min	Conversión % molar	Selectividad % molar	Rendimiento % molar
SAPO-37(0.21)	130	30	33.7	97.1	32.7
SAPO-37(0.21)	130	60	55.3	95.3	52.8
SAPO-37(0.21)	130	90	69.5	95.0	66.0
SAPO-37(0.21)	130	120	78.1	96.1	75.1
SAPO-37(0.21)	130	150	84.6	95.5	80.8
SAPO-37(0.21)	130	180	89.3	96.0	85.7
SAPO-37(0.21)	130	210	92.2	95.4	88.0
SAPO-37(0.21)	130	240	94.2	95.7	90.2
SAPO-37(0.21)	130	270	95.6	96.7	92.4
SAPO-37(0.21)	130	300	96.5	96.7	93.4
SAPO-37(0.21)	130	330	97.8	96.1	94.0
SAPO-37(0.21)	130	360	98.2	94.6	92.9
SAPO-37(0.21)	130	390	98.7	94.0	92.8
SAPO-37(0.21)	130	420	98.9	93.5	92.4
SAPO-37(0.21)AN	130	30	30.2	100.0	30.2
SAPO-37(0.21)AN	130	60	54.1	99.1	53.6
SAPO-37(0.21)AN	130	90	71.0	98.6	70.0
SAPO-37(0.21)AN	130	120	82.5	99.0	81.6
SAPO-37(0.21)AN	130	150	88.4	98.3	86.9
SAPO-37(0.21)AN	130	180	93.4	97.8	91.3
SAPO-37(0.21)AN	130	210	96.5	97.9	94.4
SAPO-37(0.21)AN	130	240	97.9	97.8	95.7
SAPO-37(0.21)AN	130	270	98.4	98.1	96.5
SAPO-37(0.21)AN	130	300	99.0	98.4	97.4
SAPO-37(0.21)AN	130	330	99.3	97.7	97.0
SAPO-37(0.21)AN	130	360	99.5	97.8	97.3
SAPO-37(0.21)AN	130	390	99.7	97.9	97.6
SAPO-37(0.21)AN	130	420	99.8	97.8	97.6
SAPO-37(0.42)	130	30	33.5	96.4	32.3
SAPO-37(0.42)	130	60	53.0	98.4	52.1
SAPO-37(0.42)	130	90	69.0	94.9	65.5
SAPO-37(0.42)	130	120	78.3	95.7	74.9
SAPO-37(0.42)	130	150	85.0	93.5	79.5
SAPO-37(0.42)	130	180	89.8	93.3	83.8
SAPO-37(0.42)	130	210	92.3	92.7	85.5
SAPO-37(0.42)	130	240	94.3	91.3	86.1
SAPO-37(0.42)	130	270	96.0	90.5	86.8

ES 2 856 699 T3

(continuación)

Sistema	Temperatura °C	Tiempo min	Conversión % molar	Selectividad % molar	Rendimiento % molar
SAPO-37(0.42)	130	300	97.1	91.1	88.5
SAPO-37(0.42)	130	330	97.6	90.7	88.5
SAPO-37(0.42)	130	360	98.1	91.0	89.2
SAPO-37(0.42)	130	390	98.5	90.7	89.3
SAPO-37(0.42)	130	420	98.8	90.3	89.1
SAPO-37(0.63)	130	30	38.2	91.6	35.0
SAPO-37(0.63)	130	60	58.4	91.5	53.4
SAPO-37(0.63)	130	90	73.1	90.3	66.1
SAPO-37(0.63)	130	120	80.8	90.4	73.0
SAPO-37(0.63)	130	150	87.0	90.9	79.1
SAPO-37(0.63)	130	180	91.4	90.9	83.0
SAPO-37(0.63)	130	210	94.3	90.9	85.7
SAPO-37(0.63)	130	240	96.5	89.3	86.2
SAPO-37(0.63)	130	270	97.8	89.3	87.3
SAPO-37(0.63)	130	300	98.6	88.9	87.7
SAPO-37(0.63)	130	330	99.3	89.9	89.2
SAPO-37(0.63)	130	360	99.5	88.1	87.7
SAPO-37(0.63)	130	390	99.7	88.8	88.5
SAPO-37(0.63)	130	420	99.8	88.4	88.2
SAPO-37(0.21)	150	15	44.5	94.5	42.1
SAPO-37(0.21)	150	30	75.4	95.7	72.1
SAPO-37(0.21)	150	45	87.3	94.7	82.7
SAPO-37(0.21)	150	60	95.0	92.8	88.2
SAPO-37(0.21)	150	75	97.2	92.5	89.9
SAPO-37(0.21)	150	90	98.7	93.7	92.4
SAPO-37(0.21)	150	105	99.4	92.7	92.2
SAPO-37(0.21)	150	120	99.7	91.1	90.8
SAPO-37(0.21)	150	135	99.8	92.5	92.3
SAPO-37(0.21)	150	150	99.9	92.7	92.6
SAPO-37(0.21)	150	165	99.9	91.6	91.6
SAPO-37(0.21)	150	180	99.9	91.4	91.4
SAPO-37(0.21)	150	195	100.0	91.3	91.3
SAPO-37(0.21)	150	210	100.0	91.3	91.3
SAPO-37(0.21)	150	225	100.0	91.0	91.0
SAPO-37(0.21)	150	240	100.0	90.8	90.8
SAPO-37(0.42)	150	15	44.6	94.6	42.2
SAPO-37(0.42)	150	30	69.8	90.2	62.9
SAPO-37(0.42)	150	45	80.8	88.9	71.8

ES 2 856 699 T3

(continuación)

Sistema	Temperatura °C	Tiempo min	Conversión % molar	Selectividad % molar	Rendimiento % molar
SAPO-37(0.42)	150	60	87.3	89.5	78.1
SAPO-37(0.42)	150	75	93.2	90.4	84.2
SAPO-37(0.42)	150	90	95.2	91.1	86.7
SAPO-37(0.42)	150	105	96.6	90.1	87.1
SAPO-37(0.42)	150	120	97.9	88.0	86.1
SAPO-37(0.42)	150	135	98.5	89.4	88.1
SAPO-37(0.42)	150	150	99.0	89.5	88.7
SAPO-37(0.42)	150	165	99.3	90.6	90.0
SAPO-37(0.42)	150	180	99.5	90.9	90.5
SAPO-37(0.42)	150	195	99.7	91.1	90.8
SAPO-37(0.42)	150	210	99.8	91.0	90.8
SAPO-37(0.42)	150	225	99.9	88.5	88.4
SAPO-37(0.42)	150	240	99.9	88.7	88.7
SAPO-37(0.63)	150	15	45.5	84.3	38.3
SAPO-37(0.63)	150	30	66.7	82.1	54.8
SAPO-37(0.63)	150	45	79.5	84.4	67.1
SAPO-37(0.63)	150	60	86.7	83.3	72.2
SAPO-37(0.63)	150	75	90.4	84.1	76.0
SAPO-37(0.63)	150	90	92.1	85.0	78.3
SAPO-37(0.63)	150	105	94.7	84.1	79.6
SAPO-37(0.63)	150	120	96.2	84.2	81.0
SAPO-37(0.63)	150	135	97.2	84.2	81.8
SAPO-37(0.63)	150	150	98.0	85.2	83.5
SAPO-37(0.63)	150	165	98.6	85.0	83.8
SAPO-37(0.63)	150	180	98.9	85.2	84.2
SAPO-37(0.63)	150	195	99.2	84.3	83.6
SAPO-37(0.63)	150	210	99.4	83.8	83.4
SAPO-37(0.63)	150	225	99.6	83.7	83.3
SAPO-37(0.63)	150	240	99.7	84.1	83.8
SAPO-37(0.21)	170	5	27.2	97.1	26.4
SAPO-37(0.21)	170	10	57.9	92.7	53.7
SAPO-37(0.21)	170	15	77.5	91.1	70.6
SAPO-37(0.21)	170	20	88.2	91.3	80.5
SAPO-37(0.21)	170	25	93.9	91.2	85.6
SAPO-37(0.21)	170	30	96.3	90.3	87.0
SAPO-37(0.21)	170	35	97.9	91.0	89.1
SAPO-37(0.21)	170	40	98.6	90.4	89.2
SAPO-37(0.21)	170	45	99.1	89.7	88.9

ES 2 856 699 T3

(continuación)

Sistema	Temperatura °C	Tiempo min	Conversión % molar	Selectividad % molar	Rendimiento % molar
SAPO-37(0.21)	170	50	99.5	91.1	90.6
SAPO-37(0.21)	170	55	99.7	89.9	89.6
SAPO-37(0.21)	170	60	99.8	90.1	89.9
SAPO-37(0.42)	170	5	18.2	96.7	17.6
SAPO-37(0.42)	170	10	46.5	93.4	43.4
SAPO-37(0.42)	170	15	63.5	94.3	59.9
SAPO-37(0.42)	170	20	75.0	94.9	71.2
SAPO-37(0.42)	170	25	83.4	92.0	76.7
SAPO-37(0.42)	170	30	89.8	92.2	82.8
SAPO-37(0.42)	170	35	93.2	90.2	84.1
SAPO-37(0.42)	170	40	95.5	88.8	84.8
SAPO-37(0.42)	170	45	97.0	89.0	86.3
SAPO-37(0.42)	170	50	98.4	90.1	88.7
SAPO-37(0.42)	170	55	98.8	89.3	88.2
SAPO-37(0.42)	170	60	98.9	89.9	88.9
SAPO-37(0.63)	170	5	27.8	79.2	22.0
SAPO-37(0.63)	170	10	50.9	82.9	42.2
SAPO-37(0.63)	170	15	68.1	83.2	56.7
SAPO-37(0.63)	170	20	76.6	83.7	64.2
SAPO-37(0.63)	170	25	83.3	84.9	70.7
SAPO-37(0.63)	170	30	88.5	82.7	73.2
SAPO-37(0.63)	170	35	91.8	82.7	75.9
SAPO-37(0.63)	170	40	93.5	82.3	77.0
SAPO-37(0.63)	170	45	94.9	82.9	78.7
SAPO-37(0.63)	170	50	96.1	82.5	79.3
SAPO-37(0.63)	170	55	96.9	83.9	81.3
SAPO-37(0.63)	170	60	97.6	83.9	81.9
SAPO-37(0.21)	190	5	41.3	98.1	40.6
SAPO-37(0.21)	190	10	72.0	98.0	70.5
SAPO-37(0.21)	190	15	86.3	96.1	82.9
SAPO-37(0.21)	190	20	92.9	92.4	85.9
SAPO-37(0.21)	190	25	97.3	90.6	88.1
SAPO-37(0.21)	190	30	98.3	91.2	89.6
SAPO-37(0.21)	190	35	99.1	91.7	90.9
SAPO-37(0.21)	190	40	99.5	91.1	90.6
SAPO-37(0.21)	190	45	99.7	92.4	92.1
SAPO-37(0.21)	190	50	99.8	89.6	89.4
SAPO-37(0.21)	190	55	99.9	88.7	88.6

(continuación)

Sistema	Temperatura °C	Tiempo min	Conversión % molar	Selectividad % molar	Rendimiento % molar
SAPO-37(0.21)	190	60	99.9	89.8	89.7
SAPO-37(0.42)	190	5	29.5	100.0	29.5
SAPO-37(0.42)	190	10	66.4	100.0	66.4
SAPO-37(0.42)	190	15	87.1	95.6	83.2
SAPO-37(0.42)	190	20	93.7	95.2	89.2
SAPO-37(0.42)	190	25	97.0	96.3	93.4
SAPO-37(0.42)	190	30	98.6	96.0	94.6
SAPO-37(0.42)	190	35	99.3	96.6	96.0
SAPO-37(0.42)	190	40	99.7	93.2	93.0
SAPO-37(0.42)	190	45	99.8	93.3	93.1
SAPO-37(0.42)	190	50	99.9	91.8	91.8
SAPO-37(0.42)	190	55	99.9	92.3	92.2
SAPO-37(0.42)	190	60	100.0	90.6	90.6
SAPO-37(0.63)	190	5	35.9	85.5	30.7
SAPO-37(0.63)	190	10	70.8	84.3	59.6
SAPO-37(0.63)	190	15	87.7	80.9	70.9
SAPO-37(0.63)	190	20	92.2	80.8	74.5
SAPO-37(0.63)	190	25	95.8	80.0	76.7
SAPO-37(0.63)	190	30	97.1	81.2	78.8
SAPO-37(0.63)	190	35	98.0	79.7	78.2
SAPO-37(0.63)	190	40	98.7	78.9	77.9
SAPO-37(0.63)	190	45	99.0	78.4	77.6
SAPO-37(0.63)	190	50	99.3	79.2	78.7
SAPO-37(0.63)	190	55	99.5	79.0	78.5
SAPO-37(0.63)	190	60	99.7	79.5	79.3

Tabla 13: Conversión y selectividad finales de catalizadores SAPO-37 a diferentes temperaturas

	Sistema	Tiempo min	Conversión % molar	Selectividad de ϵ -caprolactama % molar
130°C	SAPO-37(0.21)	420	98.9	93.5
	SAPO-37(0.21) AN	420	99.8	97.8
	SAPO-37(0.42)	420	98.8	90.3
	SAPO-37(0.63)	420	99.8	88.4
150°C	SAPO-37(0.21)	240	100.0	90.8
	SAPO-37(0.42)	240	99.9	88.7
	SAPO-37(0.63)	240	99.7	84.1
170°C	SAPO-37(0.21)	60	99.8	90.1
	SAPO-37(0.42)	60	98.9	89.9
	SAPO-37(0.63)	60	97.6	83.9

(continuación)

	Sistema	Tiempo min	Conversión molar %	Selectividad de ϵ -caprolactama % molar
190°C	SAPO-37(0.21)	60	99.9	89.8
	SAPO-37(0.42)	60	100.0	85.4
	SAPO-37(0.63)	60	99.7	79.5

- 5 Los resultados en las Tablas 12 y 13 indican elevados niveles de conversión y selectividad usando SAPO-37 como el catalizador y benzonitrilo como el solvente en una reacción en fase líquida. Los datos en las Tablas 12 y 13 muestran conversión mayor que 97.5% dentro de los tiempos medidos, mientras la selectividad para ϵ -caprolactama varió de aproximadamente 80% para SAPO-37(0.63) a 190 °C a aproximadamente 98% para SAPO-37(0.21) a 130 °C en benzonitrilo anhidro.
- 10 Generalmente, el SAPO-37(0.21) suministró mayor selectividad que el SAPO-37(0.42), el cual a su vez suministró mayor selectividad que el SAPO-37(0.63), aunque para todos los tres catalizadores se vieron elevadas conversión y selectividad. Estos resultados son consistentes con la cantidad más elevada de sitios ácidos sugerida por los datos de caracterización en el Ejemplo 2.
- 15 Reordenamiento en líquido de Beckmann de ciclododecanona oxima a ω -laurolactama
- También se conoce que el reordenamiento de Beckmann es útil en la producción de ω -laurolactama a partir de ciclododecanona (véase la FIG. 1B).
- 20 Los mismos procedimientos experimentales que para las reacciones en líquido con ciclohexanona oxima, fueron ejecutados con ciclododecanona oxima usando catalizadores SAPO-37(0.21) y SAPO-11. La reacción fue ejecutada a 130 °C, con 175 mg de ciclododecanona oxima, 100 mg de catalizador, y 20 ml de benzonitrilo. Los tiempos de retención en el cromatograma de gases fueron 8.4 minutos para ciclododecanona, 10.6 minutos para ciclododecanona oxima, y 11.8 minutos para ω -laurolactama. En las FIG. 19 y Tabla 14 se suministran los resultados usando SAPO-37
- 25 (0.21). En la FIG. 20 se suministran los resultados usando SAPO-11.

Tabla 14: Resultados de la reacción en líquido de ciclododecanona oxima

SAPO-37(0.21), 190°C			
Tiempo/minutos	Conversión/% molar	Selectividad/% molar	Rendimiento/% molar
5	83.9	99.9	83.9
10	99.3	99.4	98.8
60	100.0	99.8	99.8

- 30 La FIG. 21 ilustra muy elevadas conversión y selectividad usando SAPO-37 como el catalizador, mientras la FIG. 22 ilustra mucho menores conversión y selectividad usando SAPO-37 como el catalizador. El único subproducto encontrado de manera notable usando SAPO-37 fue ciclododecanona.
- 35 Mientras la presente divulgación está dirigida primariamente a la producción de ϵ -caprolactama y ω -laurolactama, debería entenderse que los rasgos divulgados en esta memoria tienen aplicación para la producción de otras lactamas y otros monómeros.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la ejecución de una reacción de reordenamiento de Beckmann que comprende los pasos de: reacción de una oxima en una fase líquida a una temperatura por debajo de 250 °C en presencia de un catalizador para producir una lactama, en el que dicho catalizador comprende un aluminofosfato que contiene silicio con el código FAU del almacén IZA, en el que dicho paso de reacción es ejecutado en presencia de un solvente que es un nitrilo orgánico de la fórmula un R¹-CN, en la que R¹ es alquilo C₁-C₈, alquenilo C₁-C₈, alquinilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈; o aralquilo C₃-C₈.
- 10 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador es un catalizador SAPO-37.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la oxima es seleccionada de ciclohexanona oxima y dodecanona oxima y la lactama es seleccionada de ε-caprolactama y ω-lauro lactama.
- 15 4. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que la oxima es seleccionada del grupo consistente en: ciclohexanona oxima, dodecanona oxima, 4-hidroxacetofenona oxima, y oximas formadas a partir de acetofenona, ciclohexanona, y ciclooctanona.
- 20 5. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que el solvente es acetonitrilo, benzonitrilo o una mezcla de ellos.
6. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que la reacción tiene lugar a una temperatura de aproximadamente 130 °C a aproximadamente 190 °C.

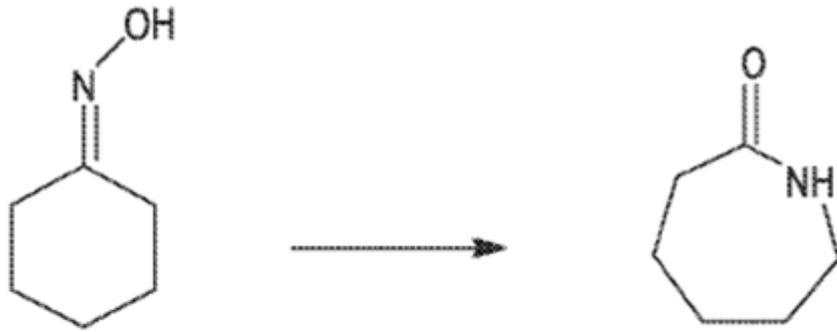


FIG. 1A

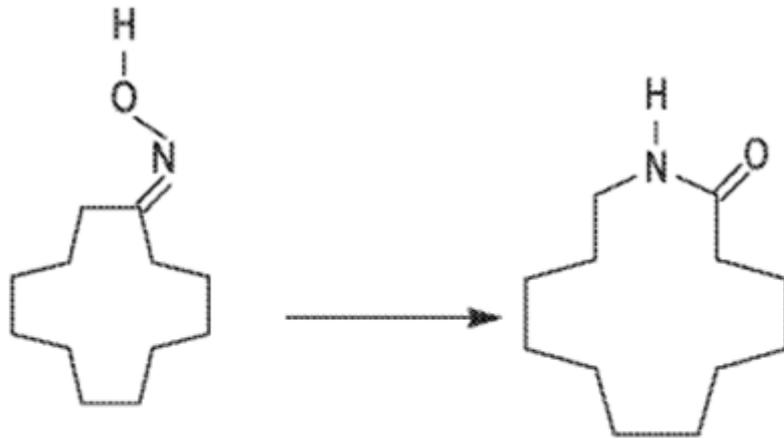


FIG. 1B

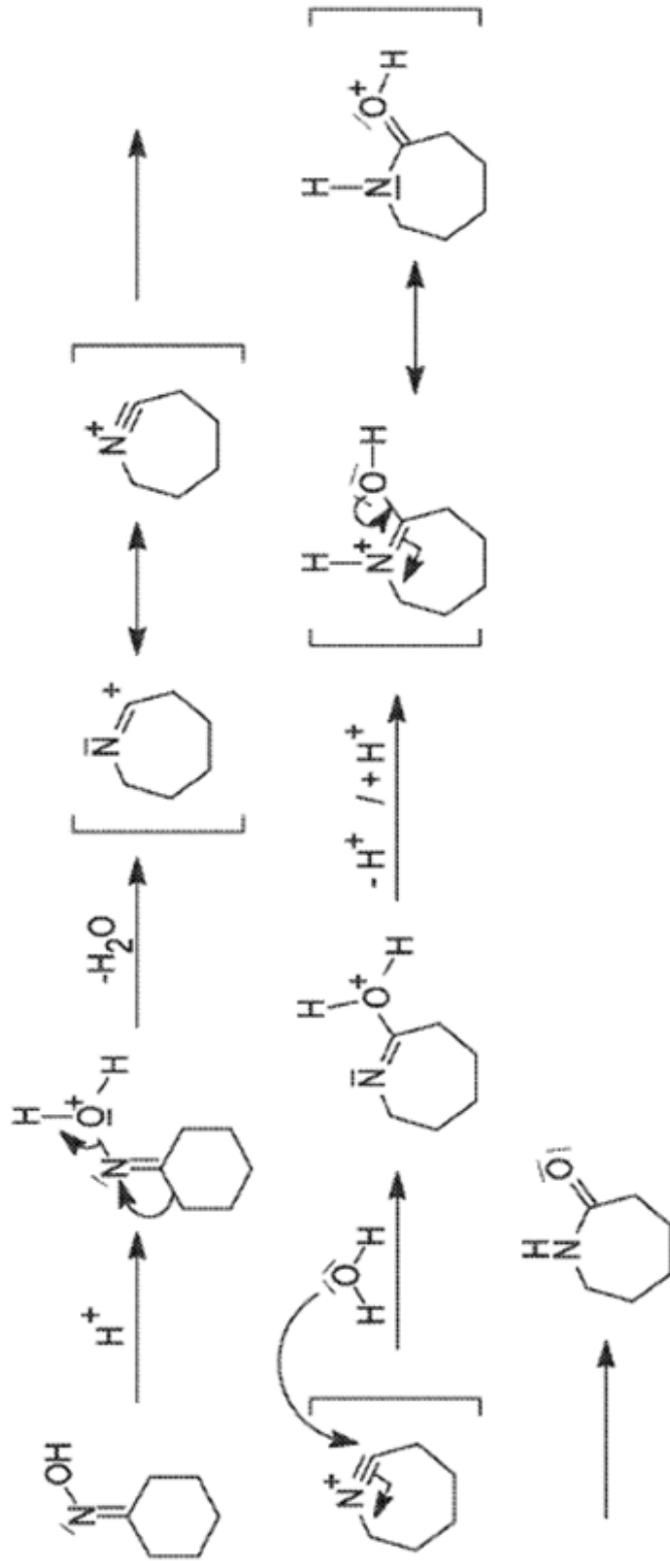


FIG. 1C

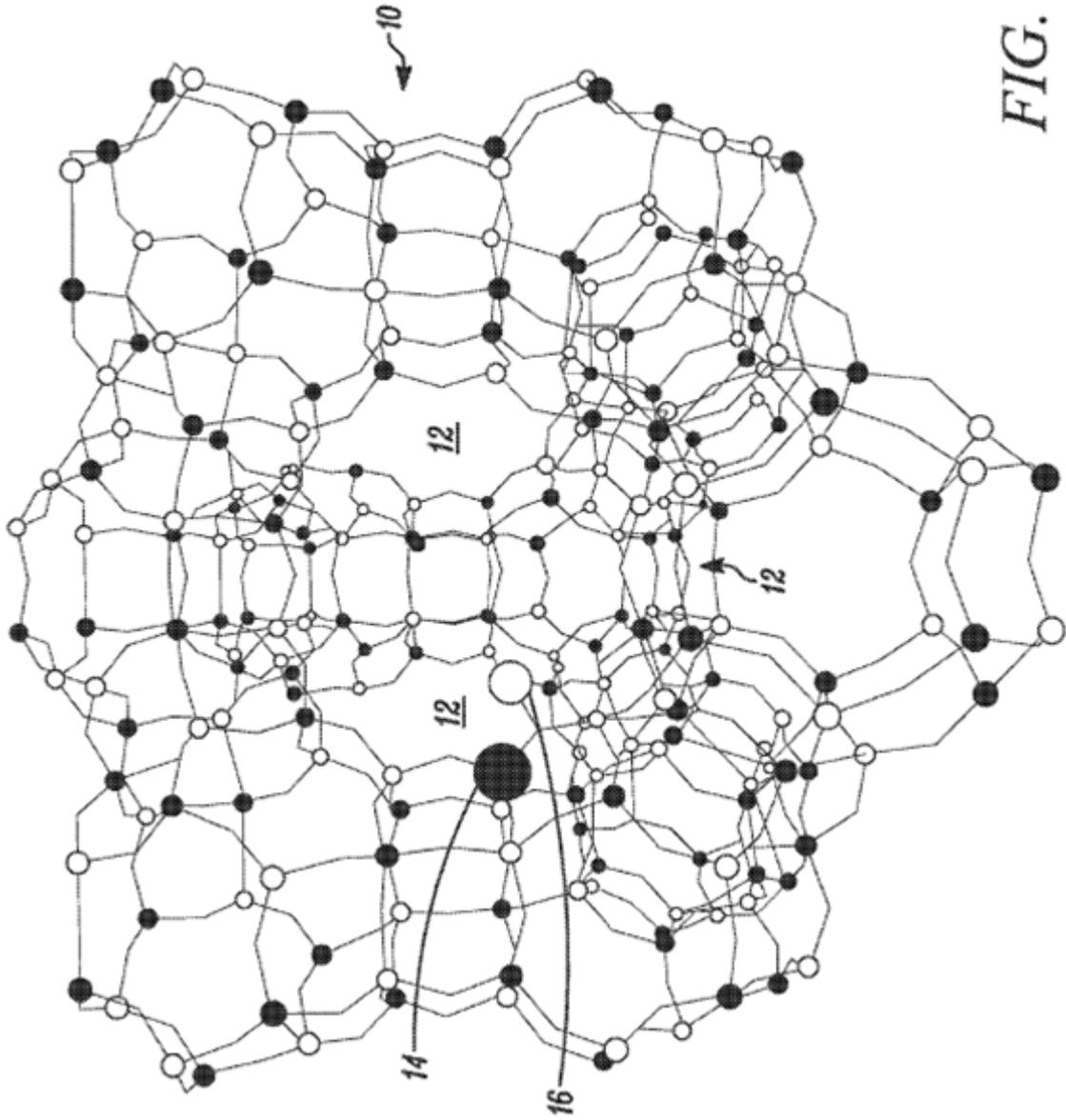


FIG. 2A

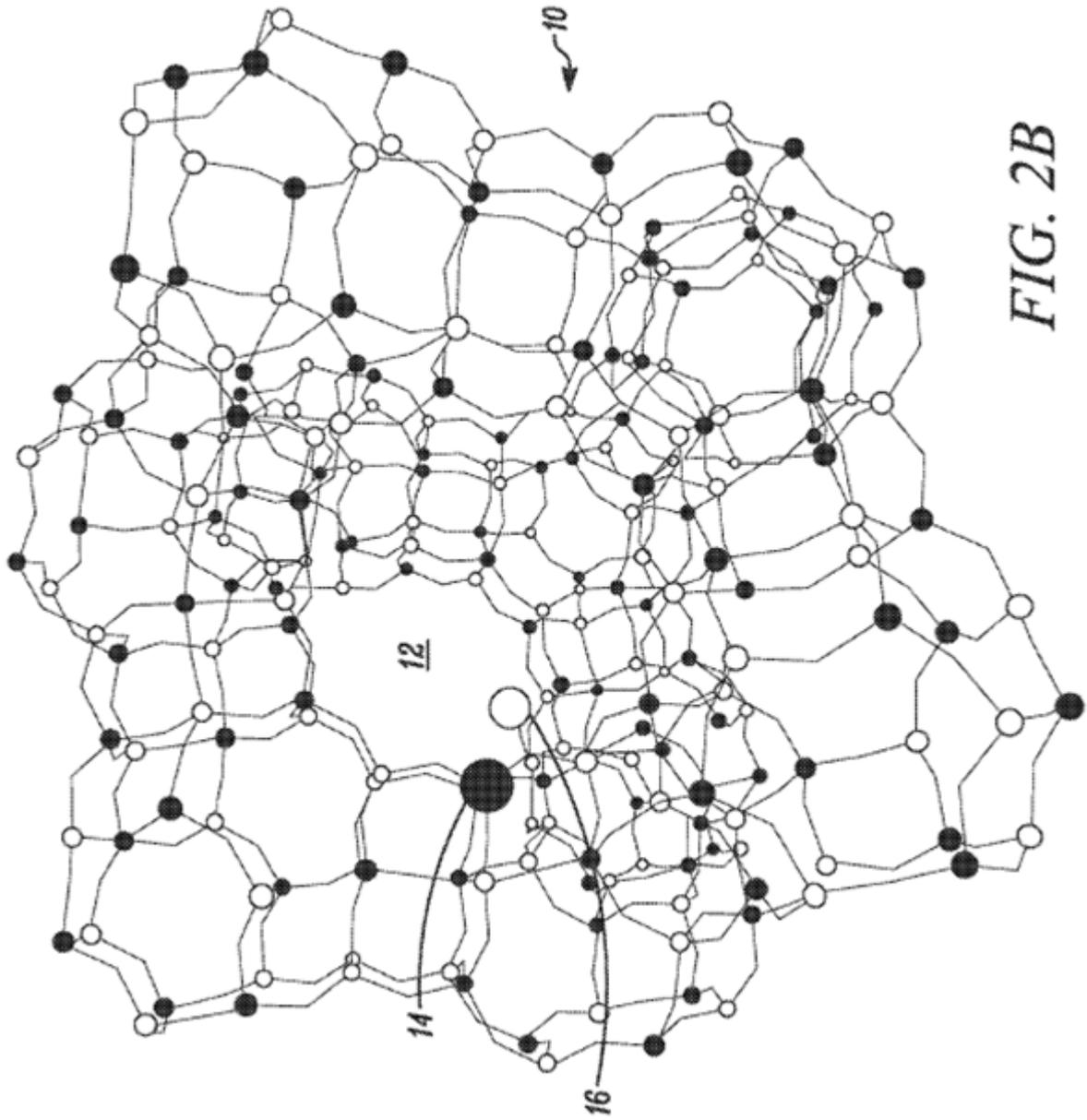


FIG. 2B

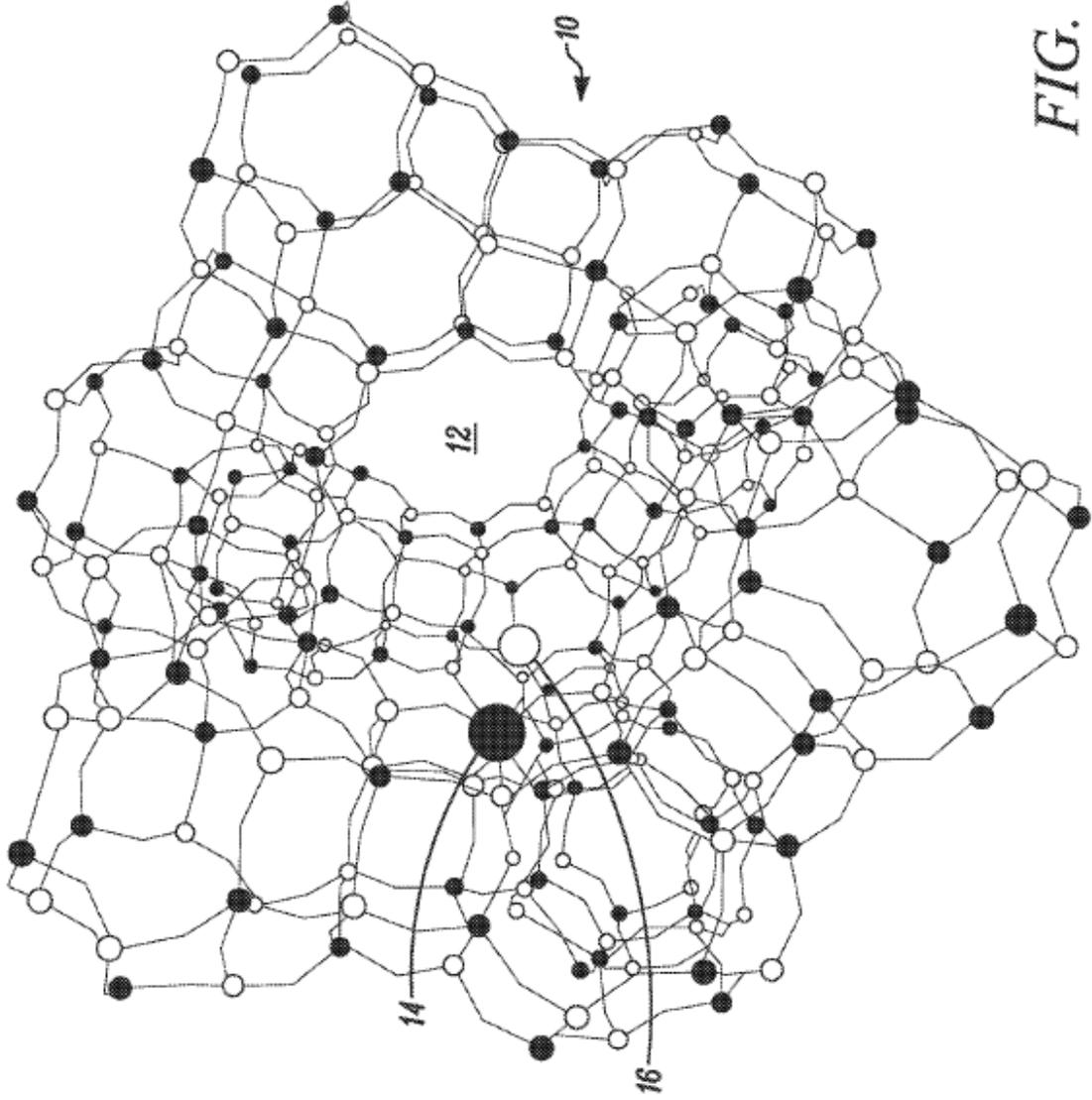


FIG. 2C

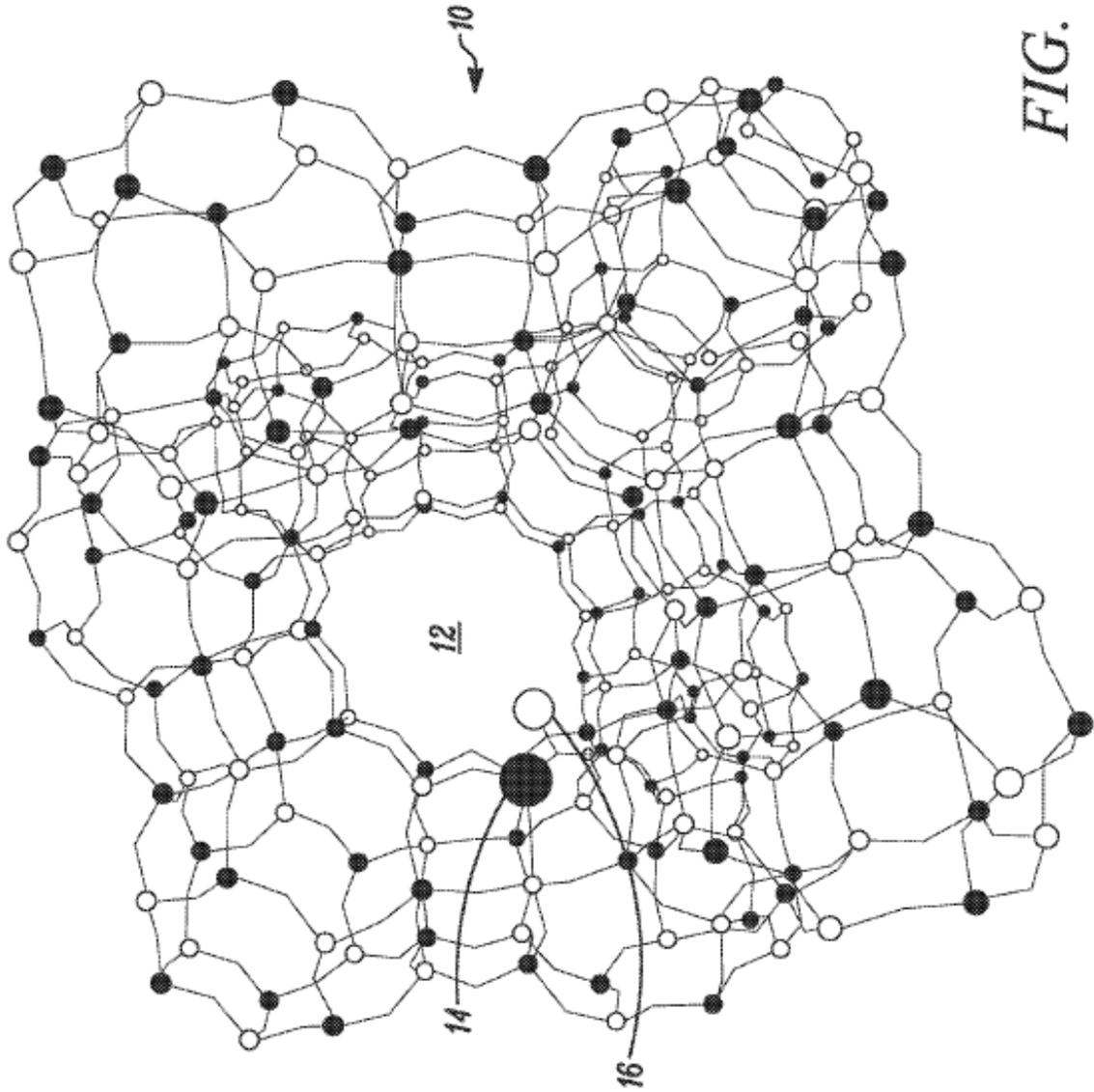


FIG. 2D

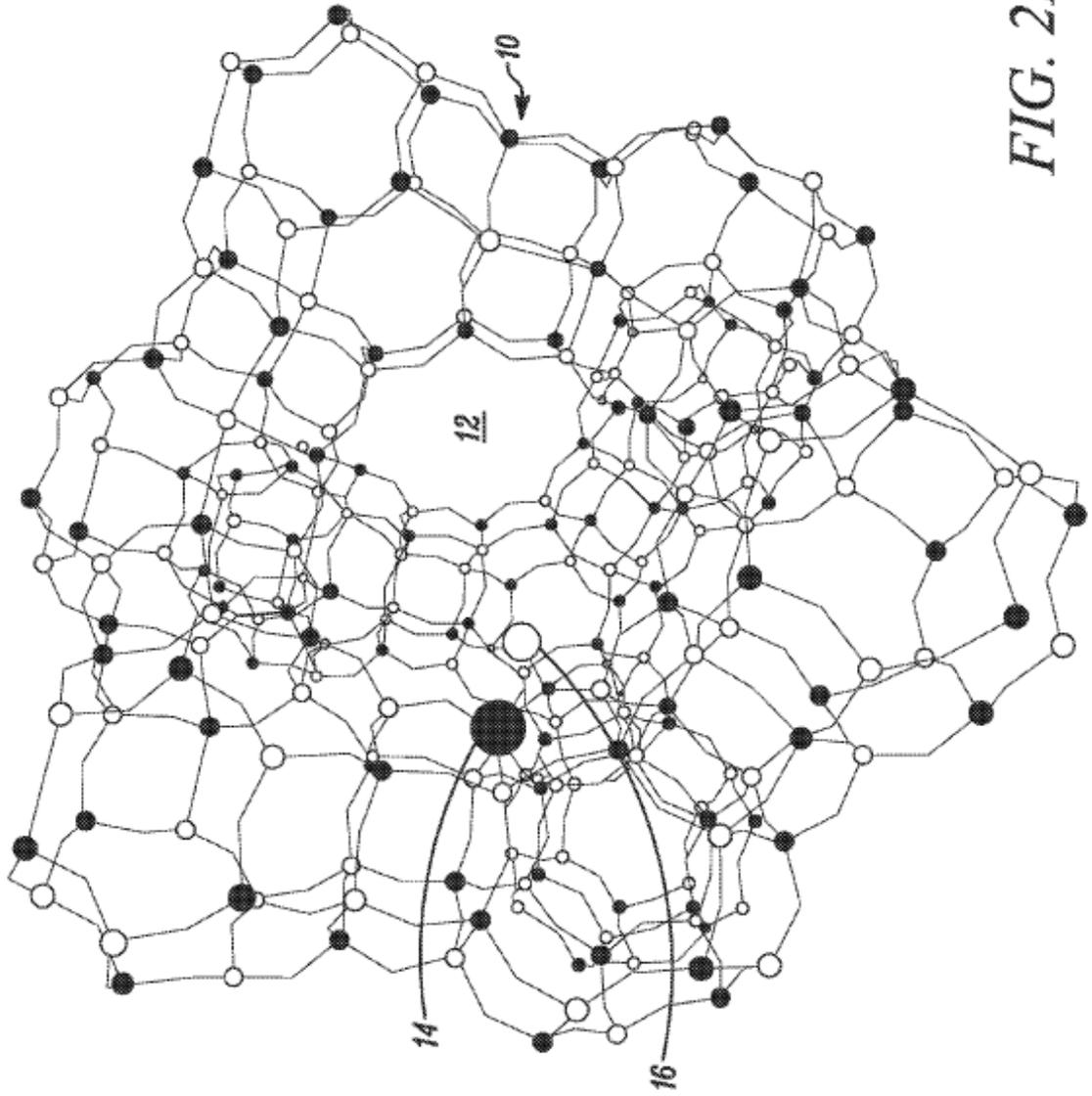


FIG. 2E

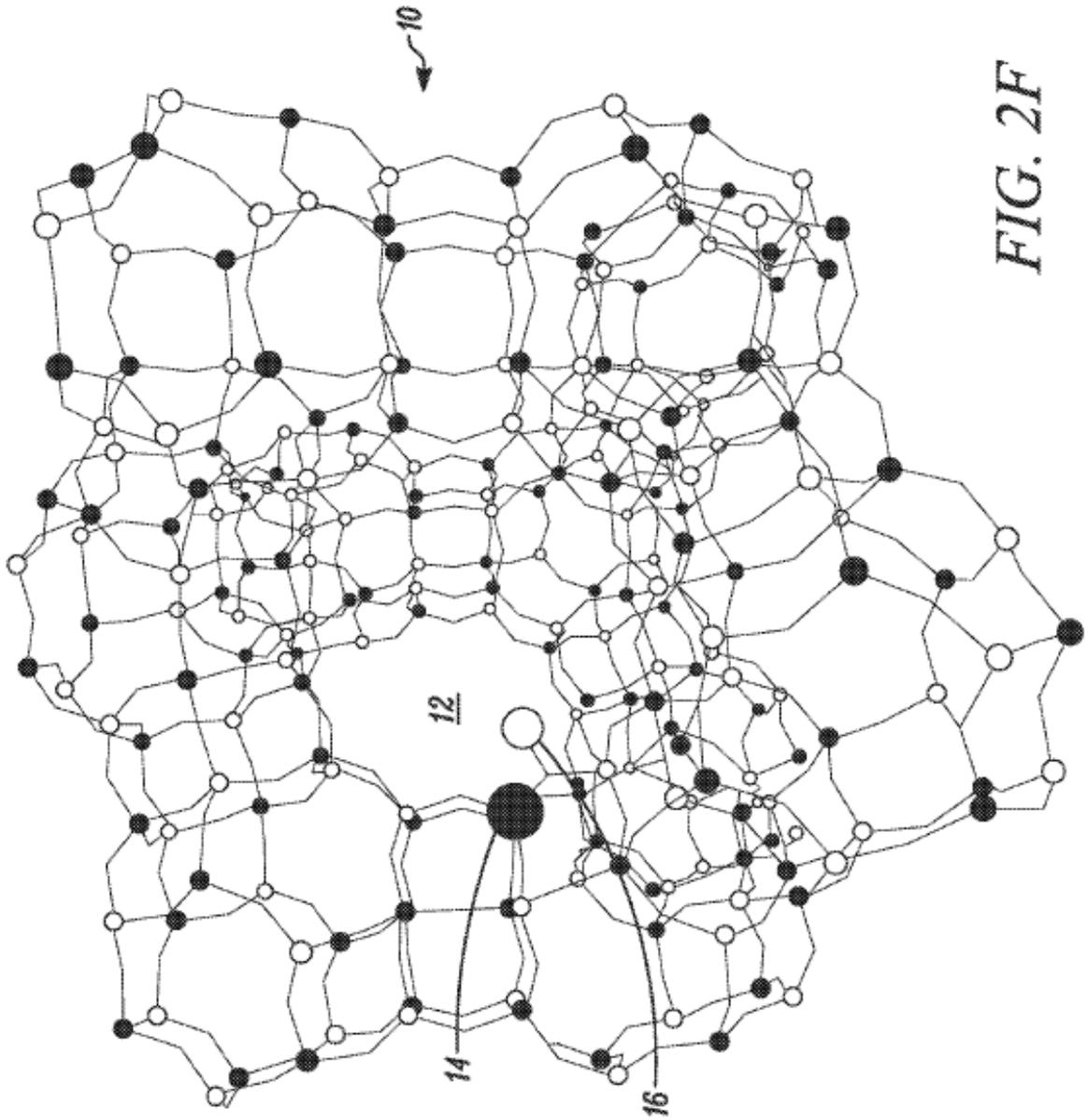


FIG. 2F

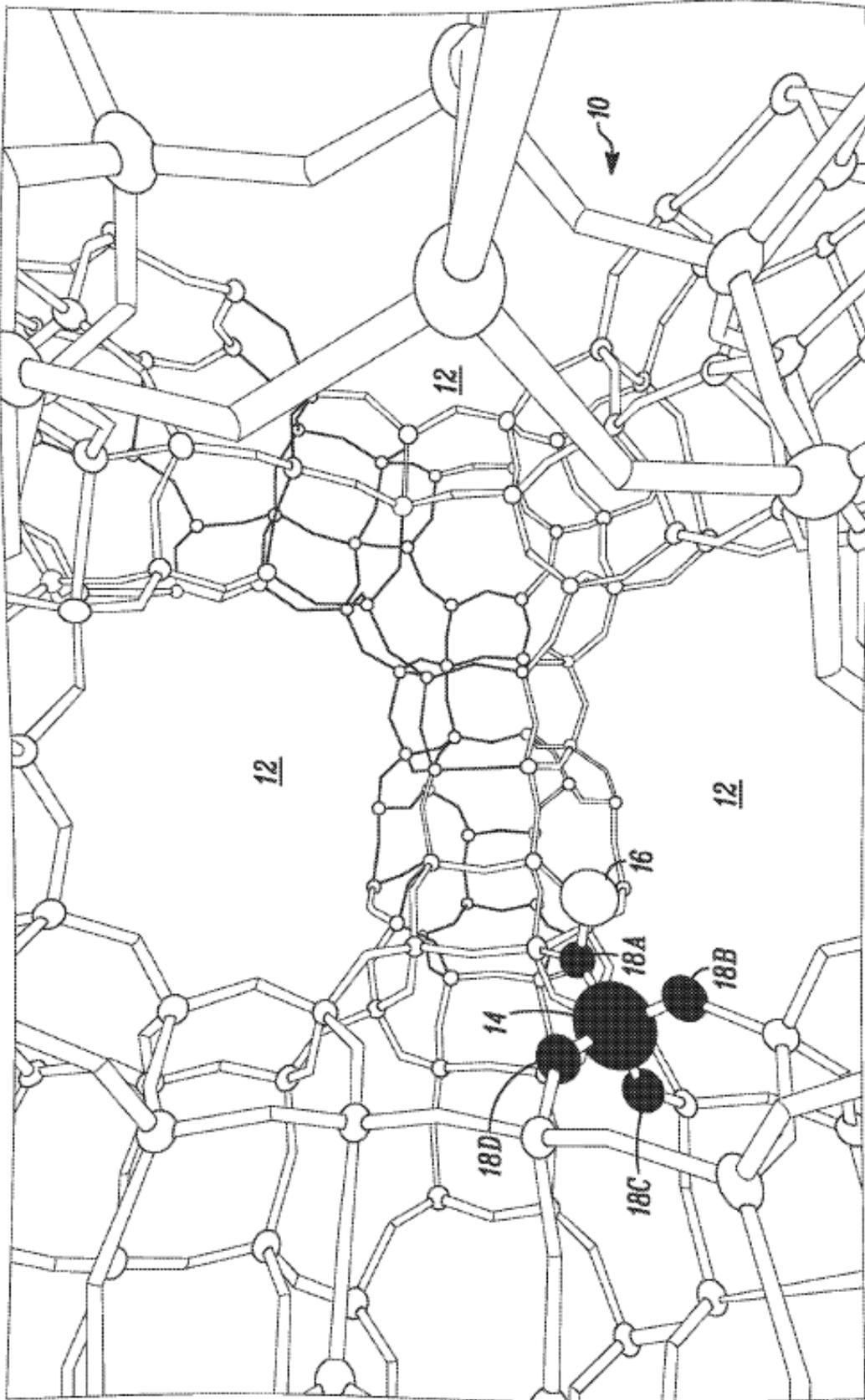


FIG. 2G

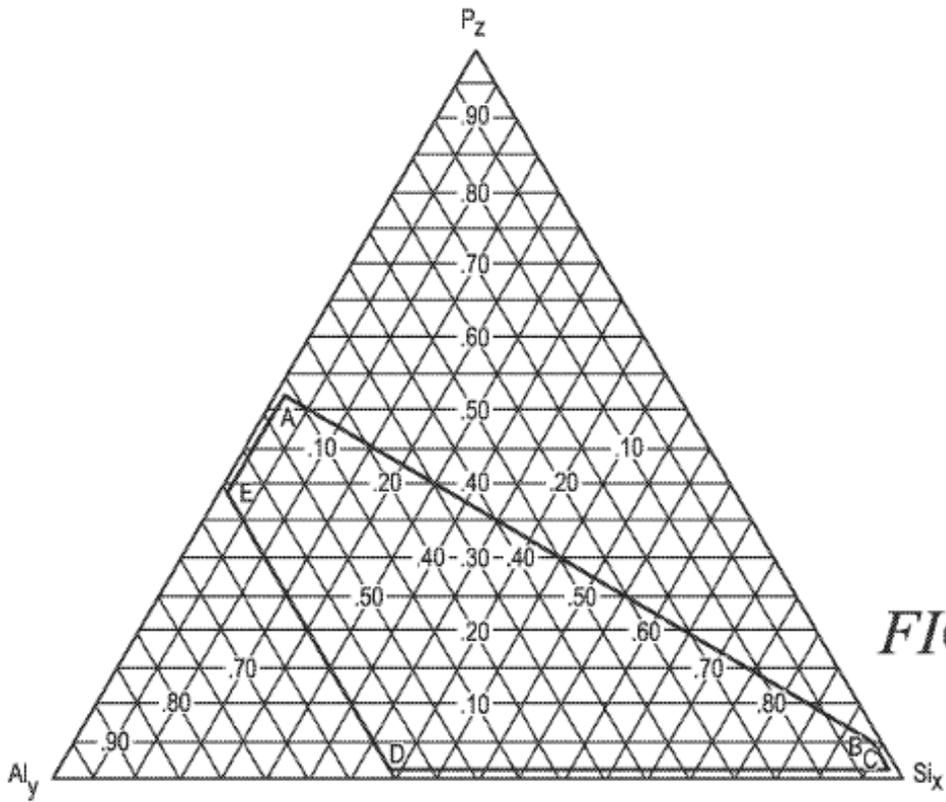


FIG. 3A

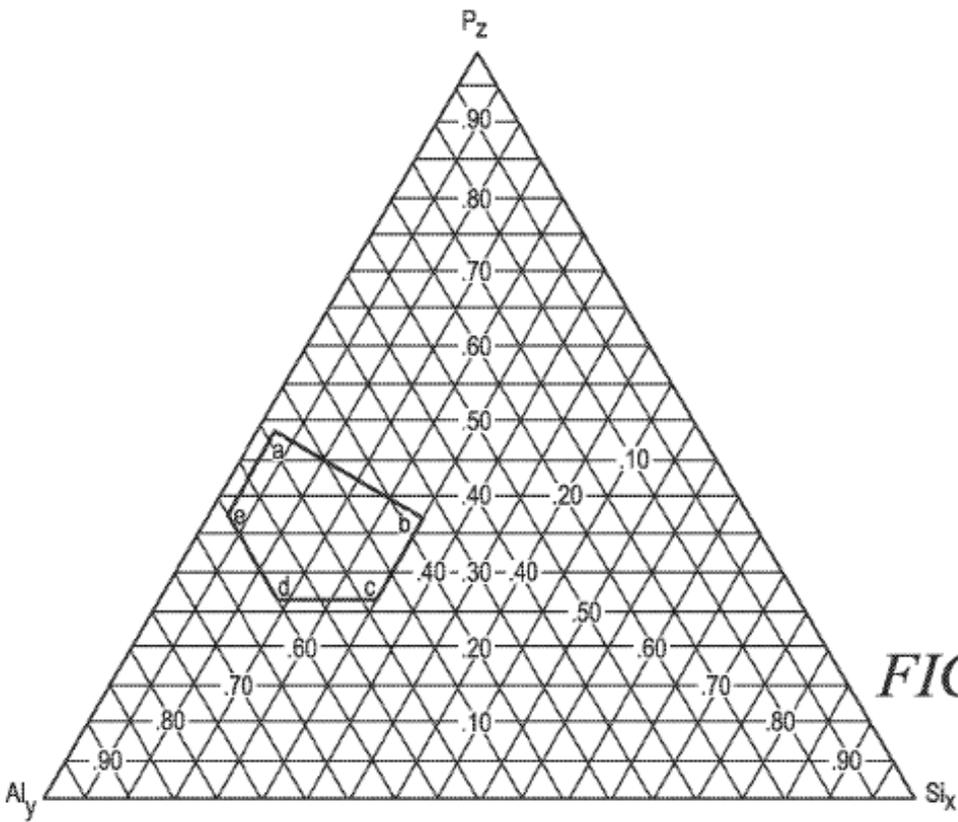


FIG. 3B

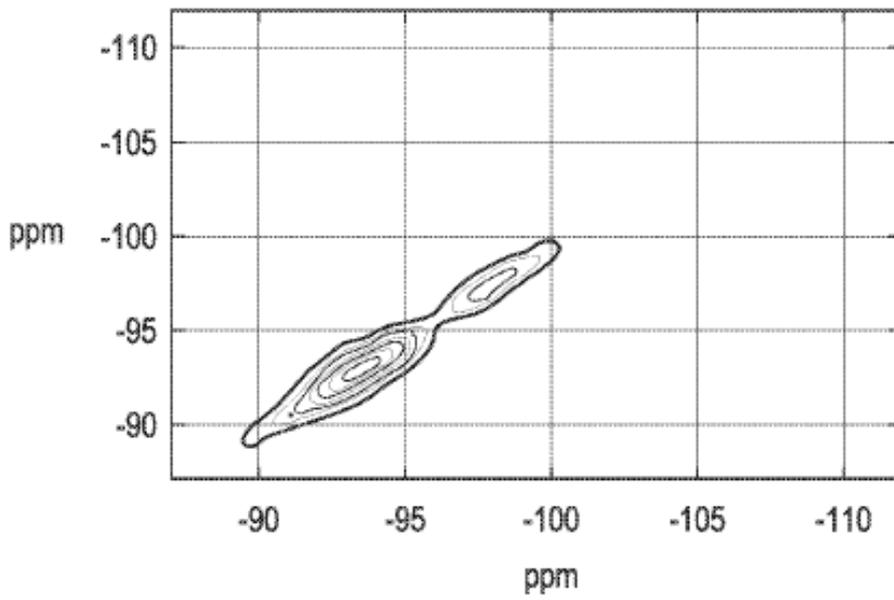


FIG. 4A

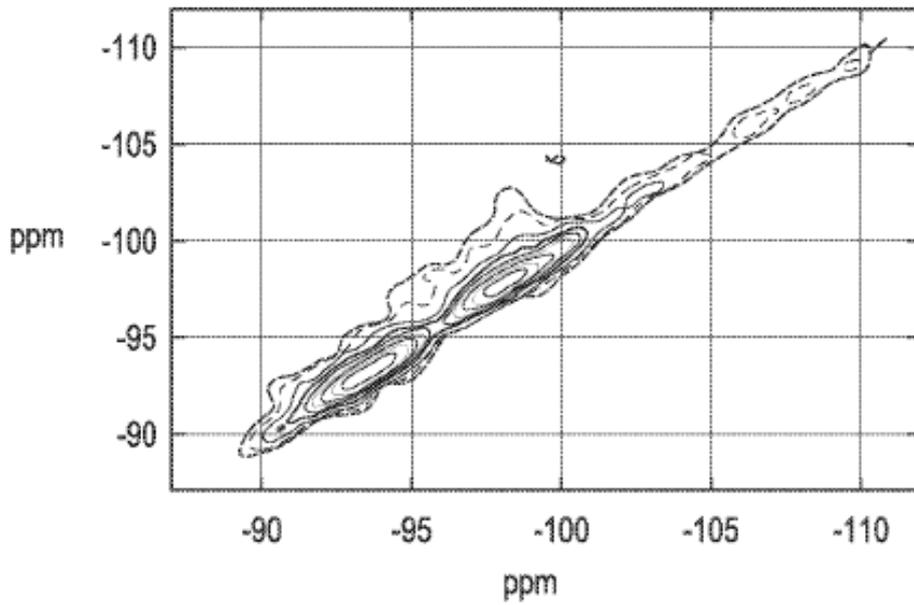


FIG. 4B

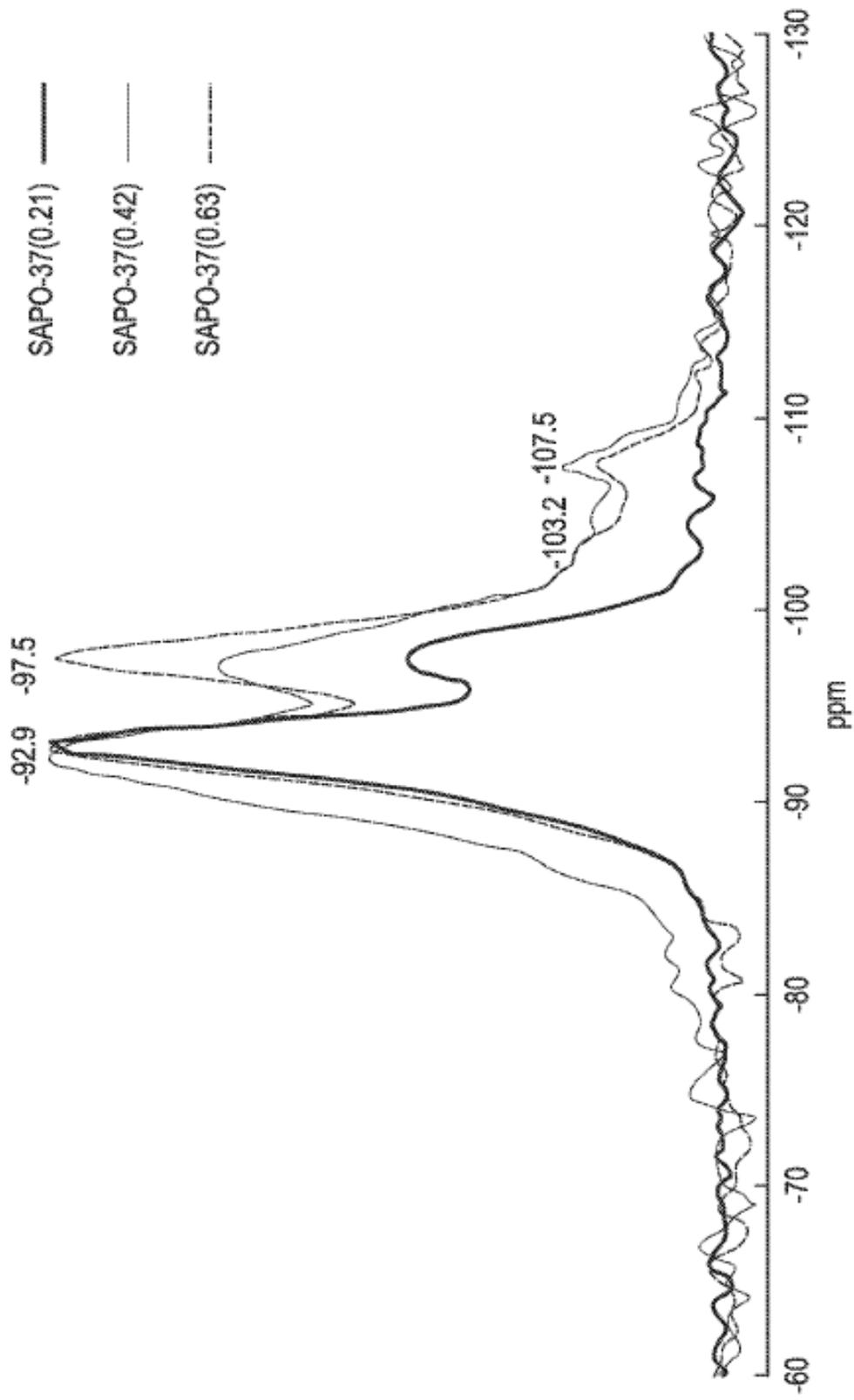


FIG. 4C

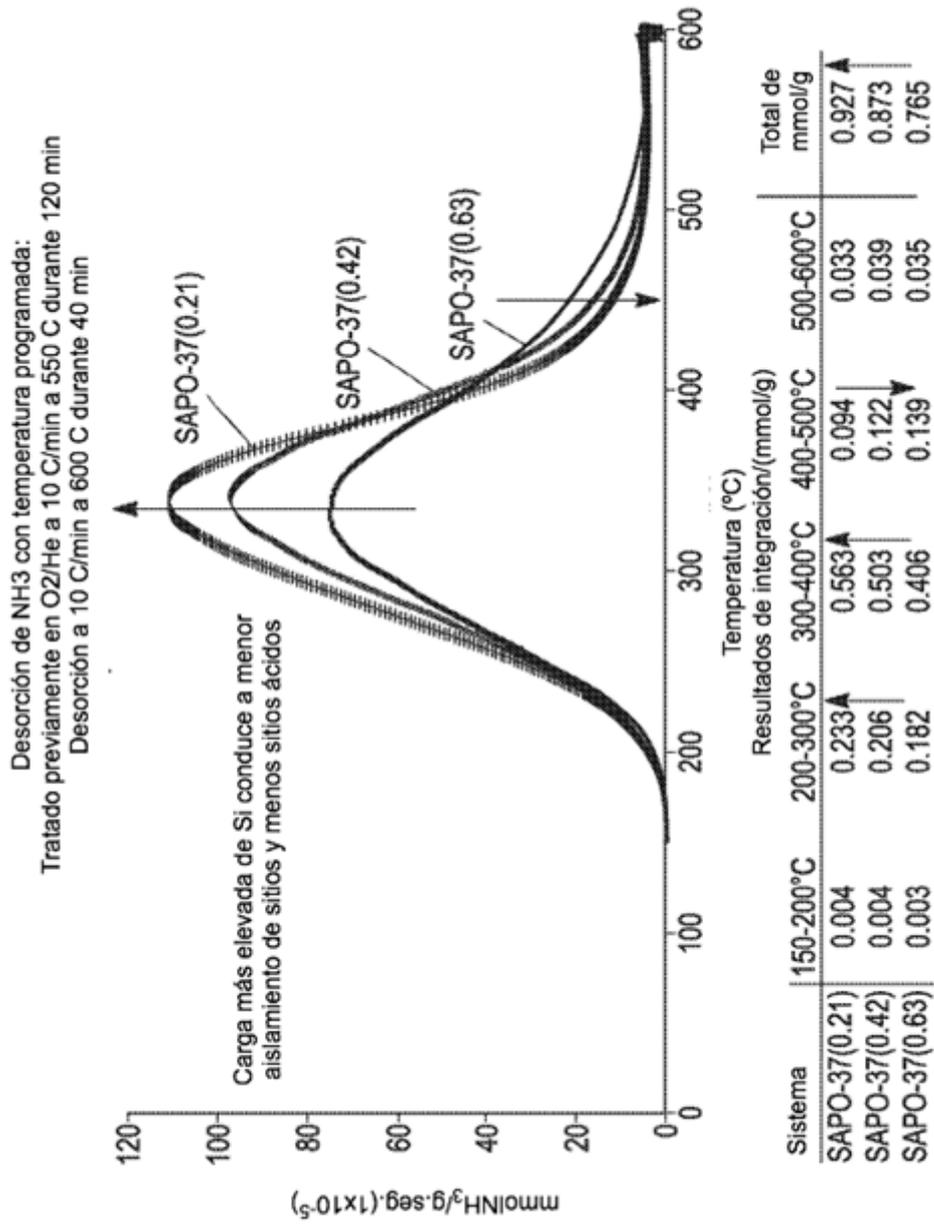


FIG. 5

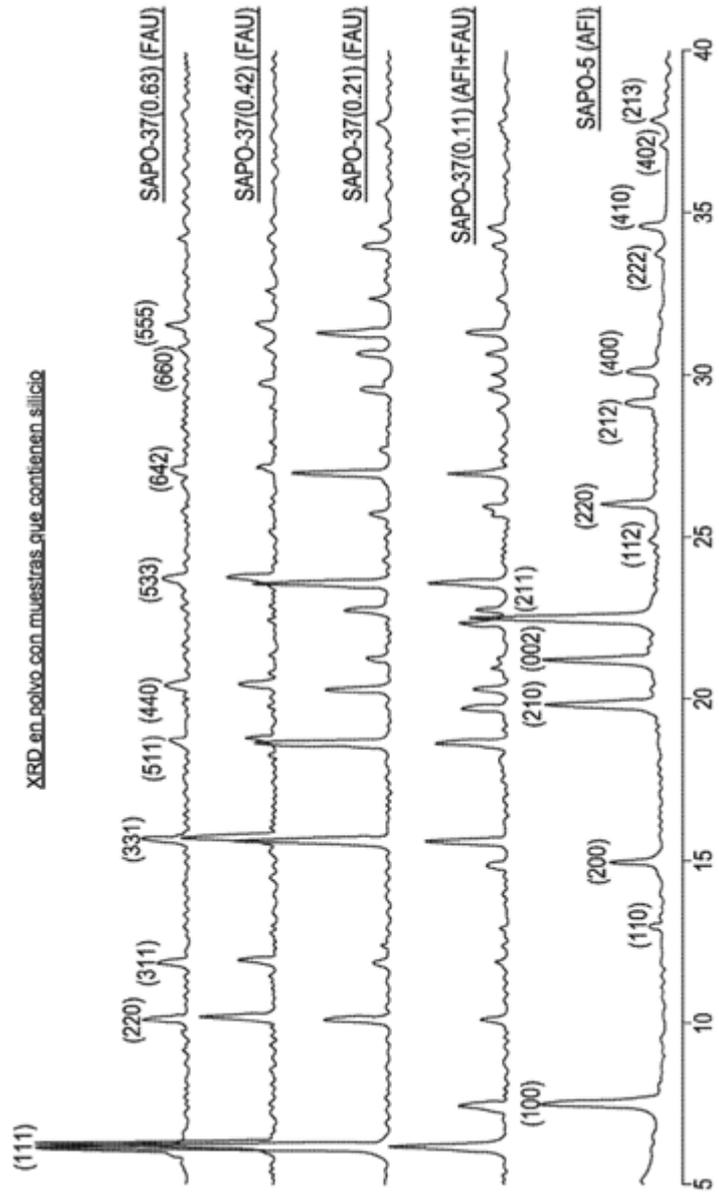
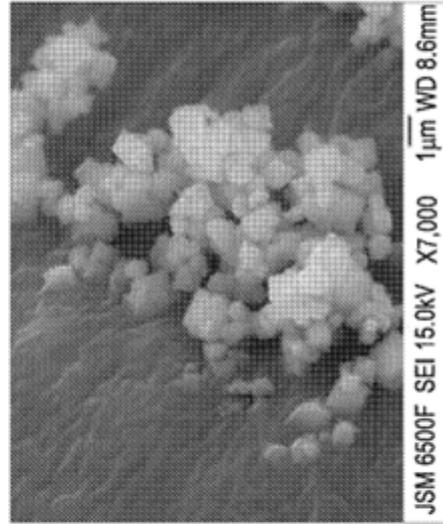


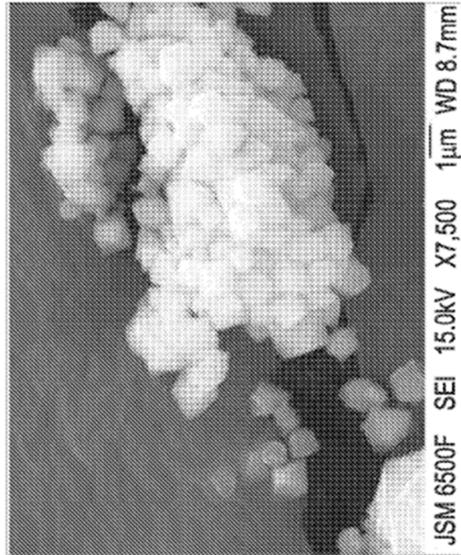
FIG. 6

Muestra	Composición del gel	Contenido de silicio /% en peso	BET/m ² /g	Parámetro de celda unitaria Fd3m
SAPO-37(0.11)	1.00H ₃ PO ₄ :0.67Al ₂ O ₃ :0.97TPAOH :0.025TMAOH:0.11SiO ₂	N/A	N/A	N/A
SAPO-37(0.21)	1.00H ₃ PO ₄ :0.67Al ₂ O ₃ :0.97TPAOH :0.025TMAOH:0.21SiO ₂	2.0	588	24.31
SAPO-37(0.42)	1.00H ₃ PO ₄ :0.67Al ₂ O ₃ :0.97TPAOH :0.025TMAOH:0.42SiO ₂	2.7	601	24.58
SAPO-37(0.63)	1.00H ₃ PO ₄ :0.67Al ₂ O ₃ :0.97TPAOH :0.025TMAOH:0.63SiO ₂	3.4	563	24.64

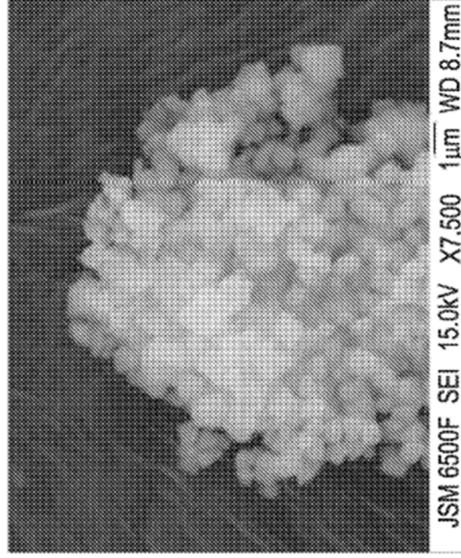
FIG. 7



SAPO-37(0.21)
FIG. 8A



SAPO-37(0.42)
FIG. 8B



SAPO-37(0.63)
FIG. 8C

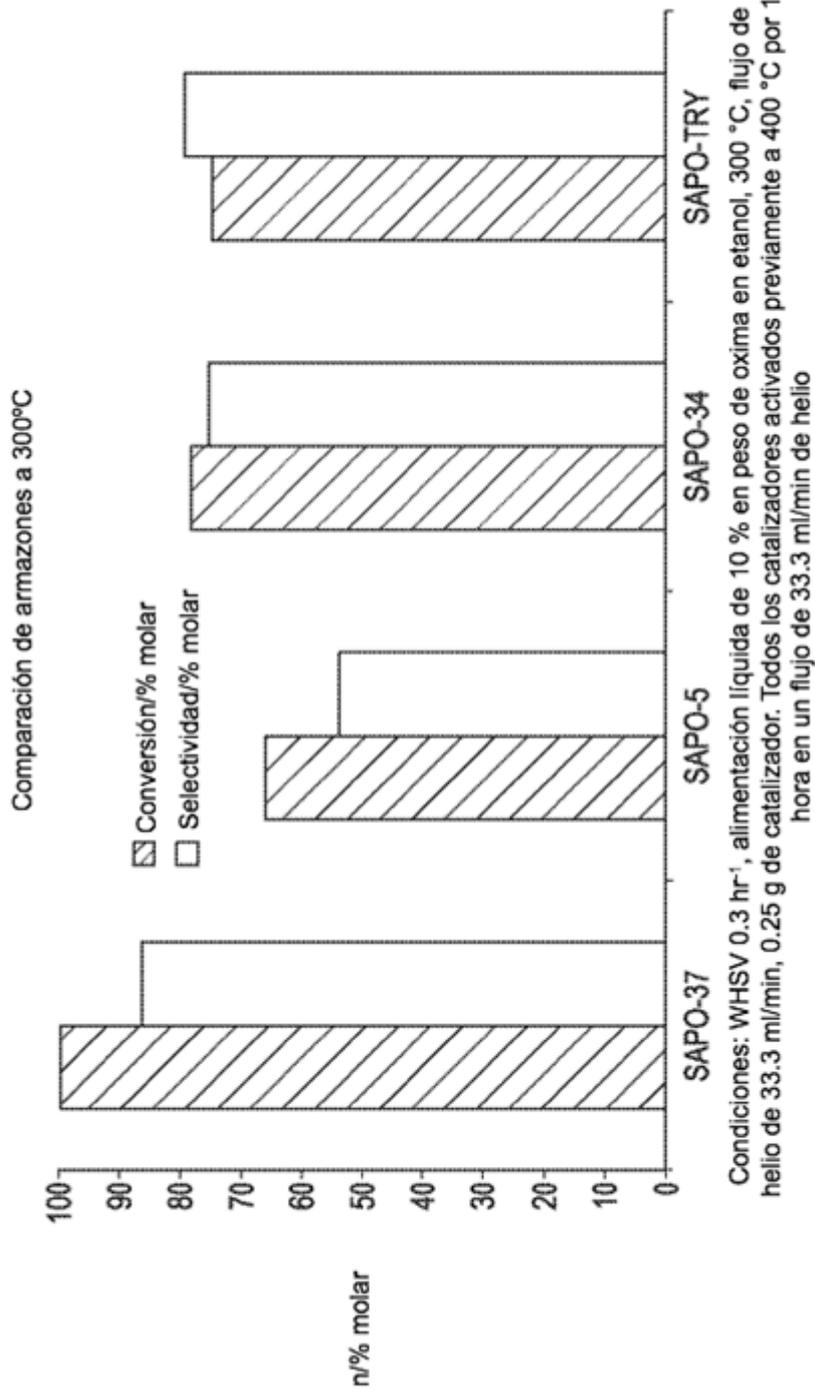


FIG. 9

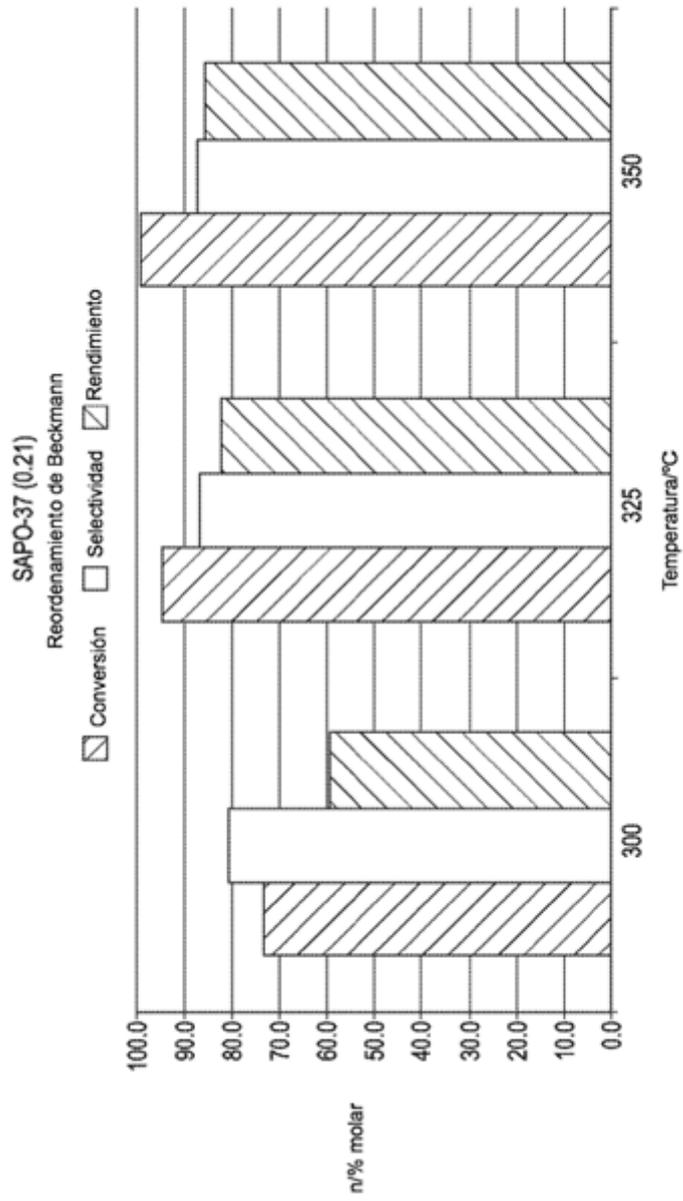


FIG. 10

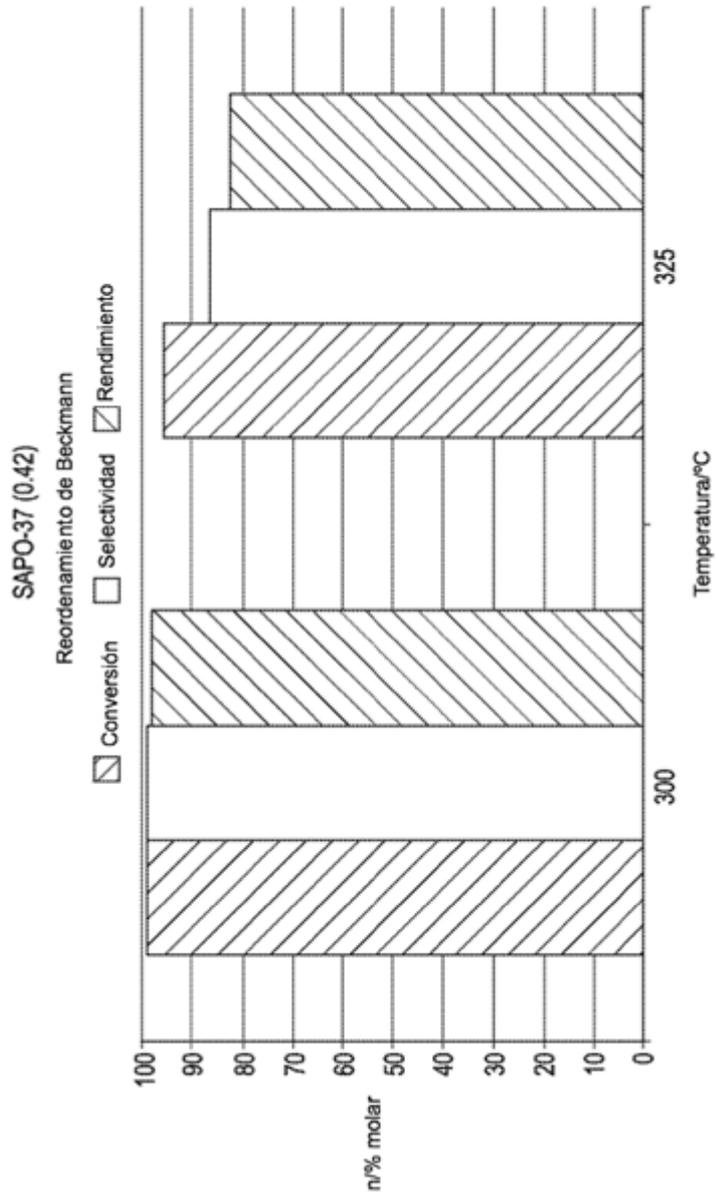


FIG. 11

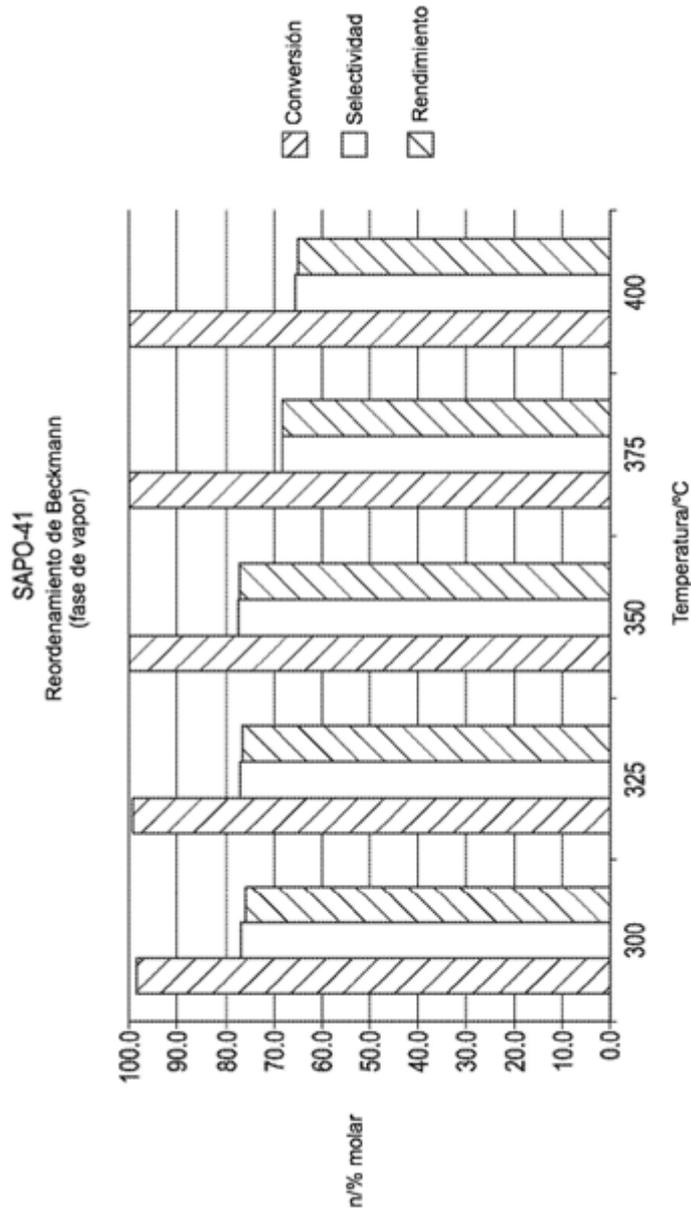


FIG. 12

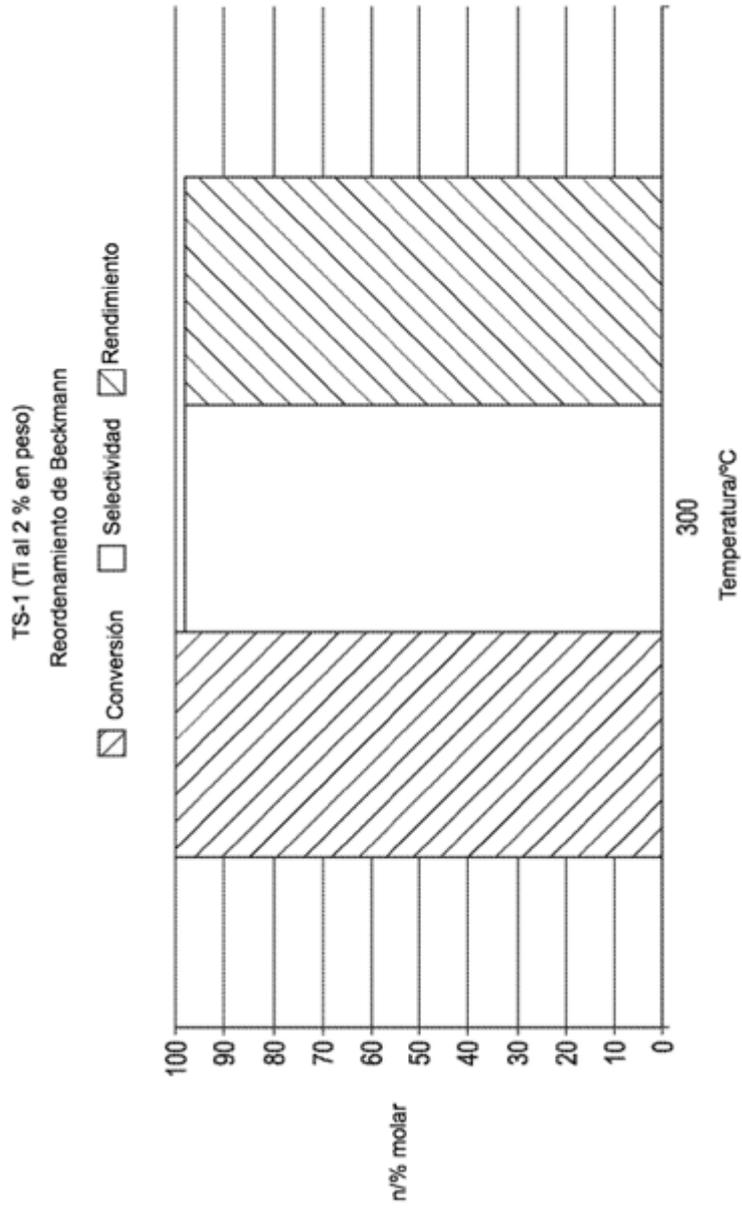


FIG. 13

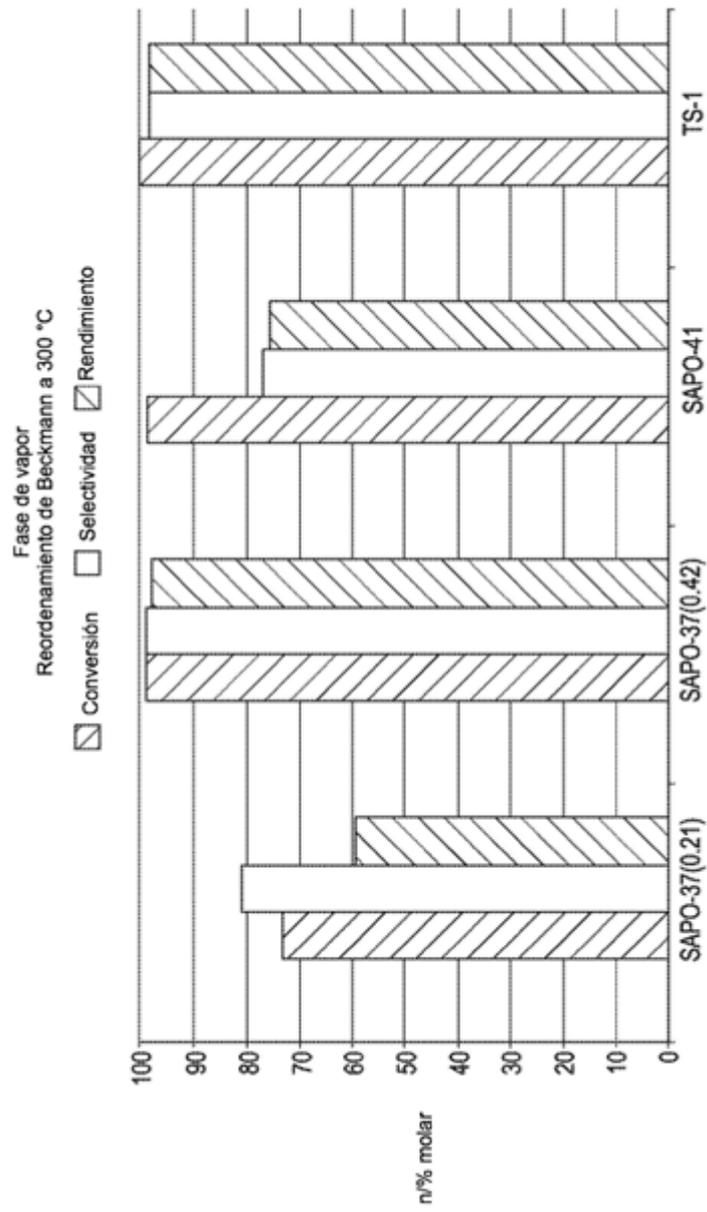


FIG. 14

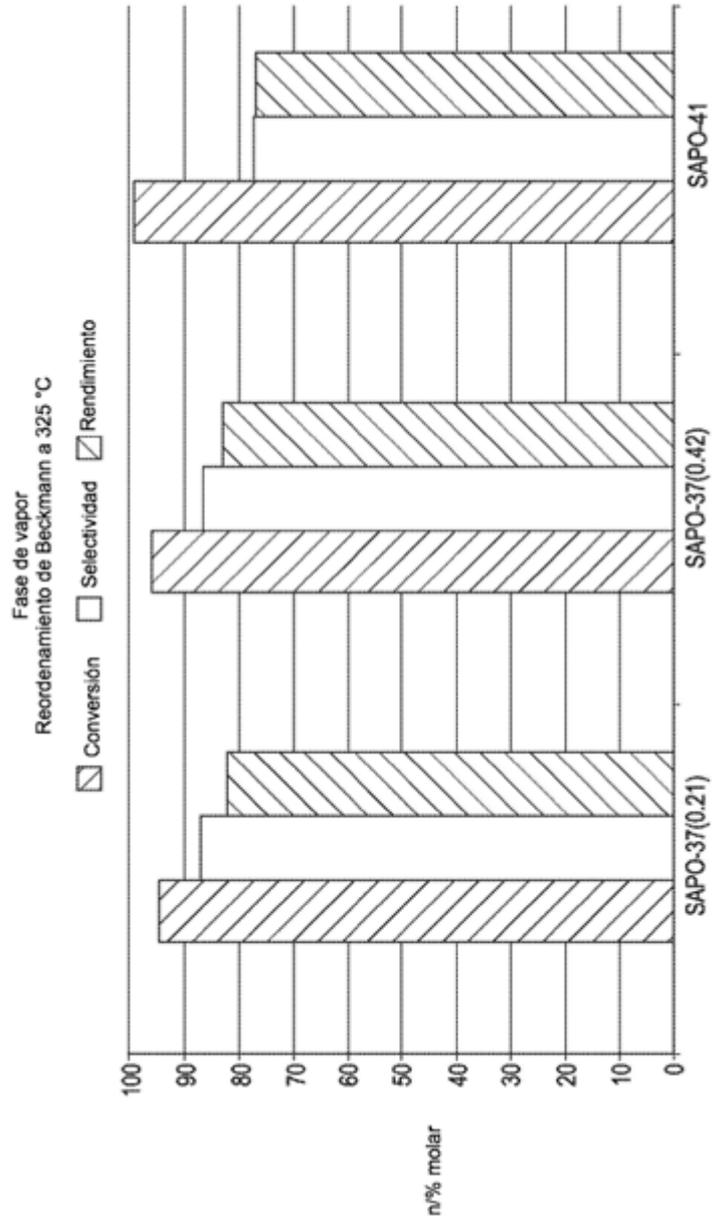


FIG. 15

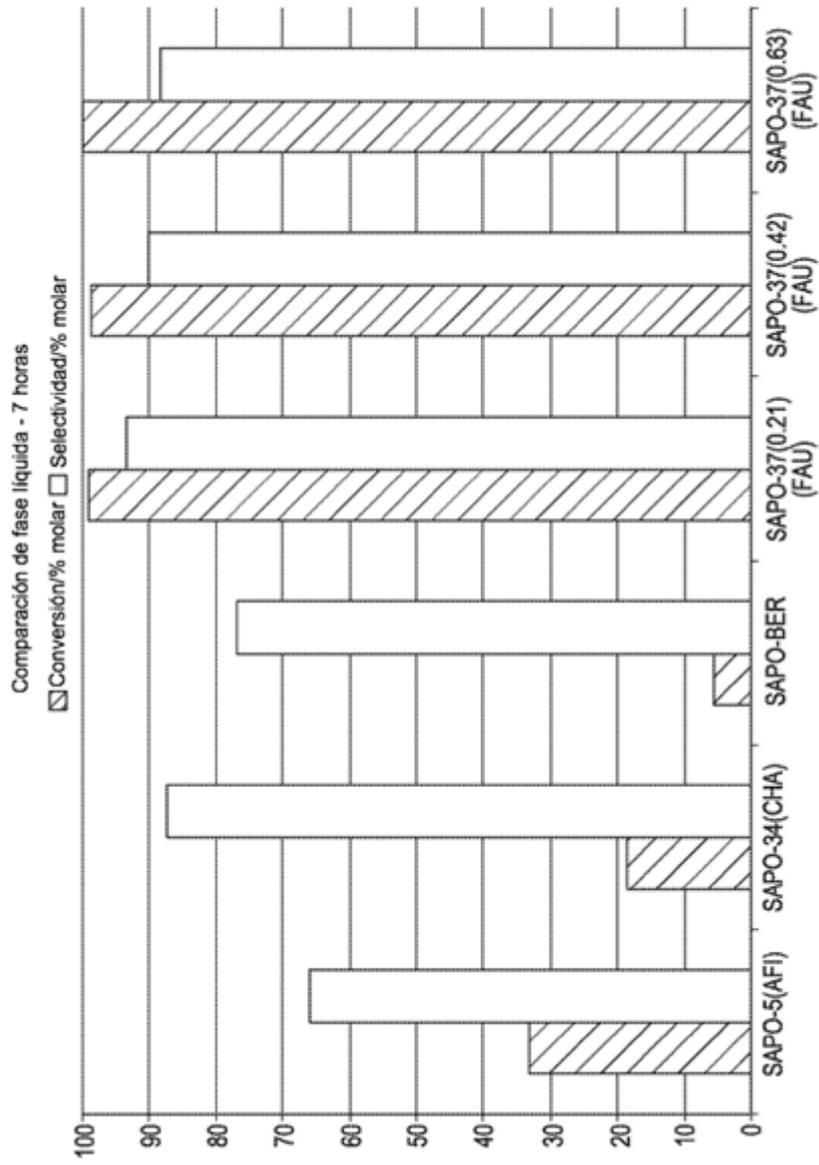


FIG. 16

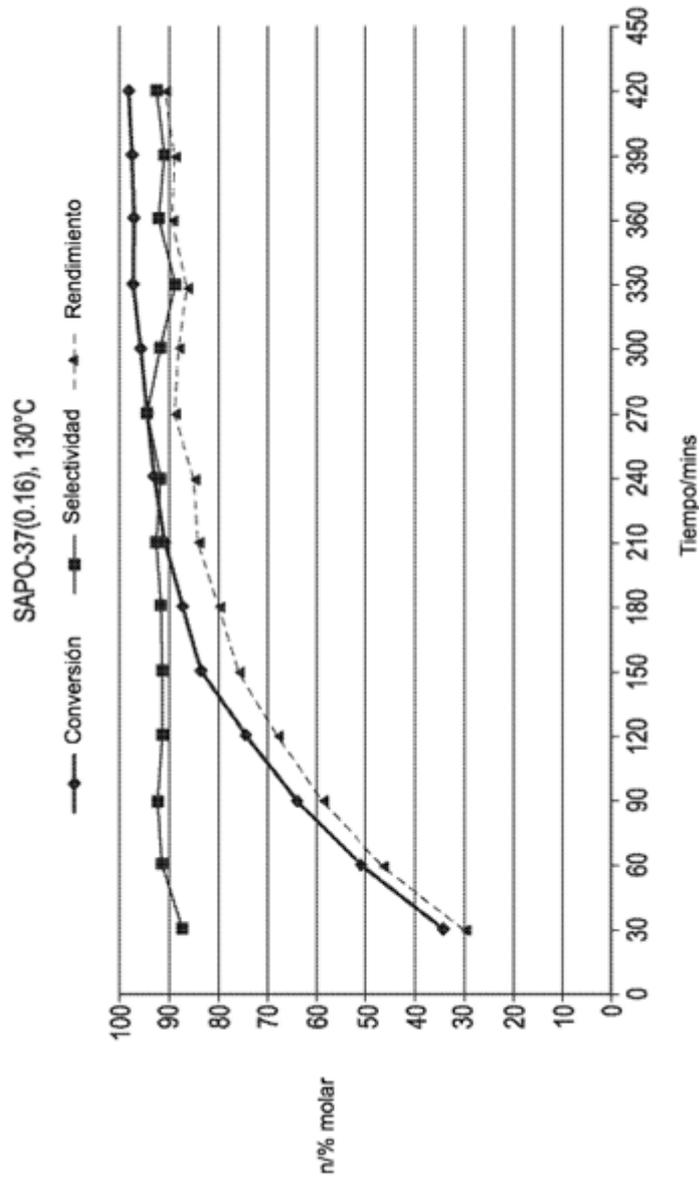


FIG. 17

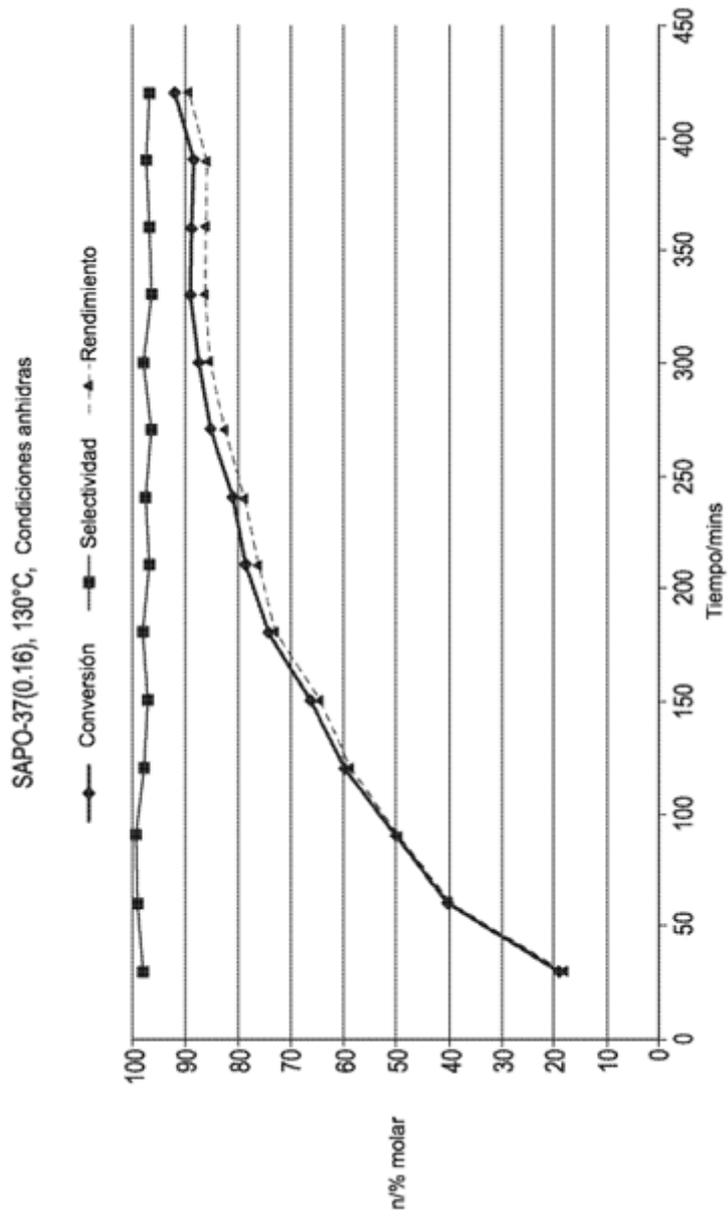


FIG. 18

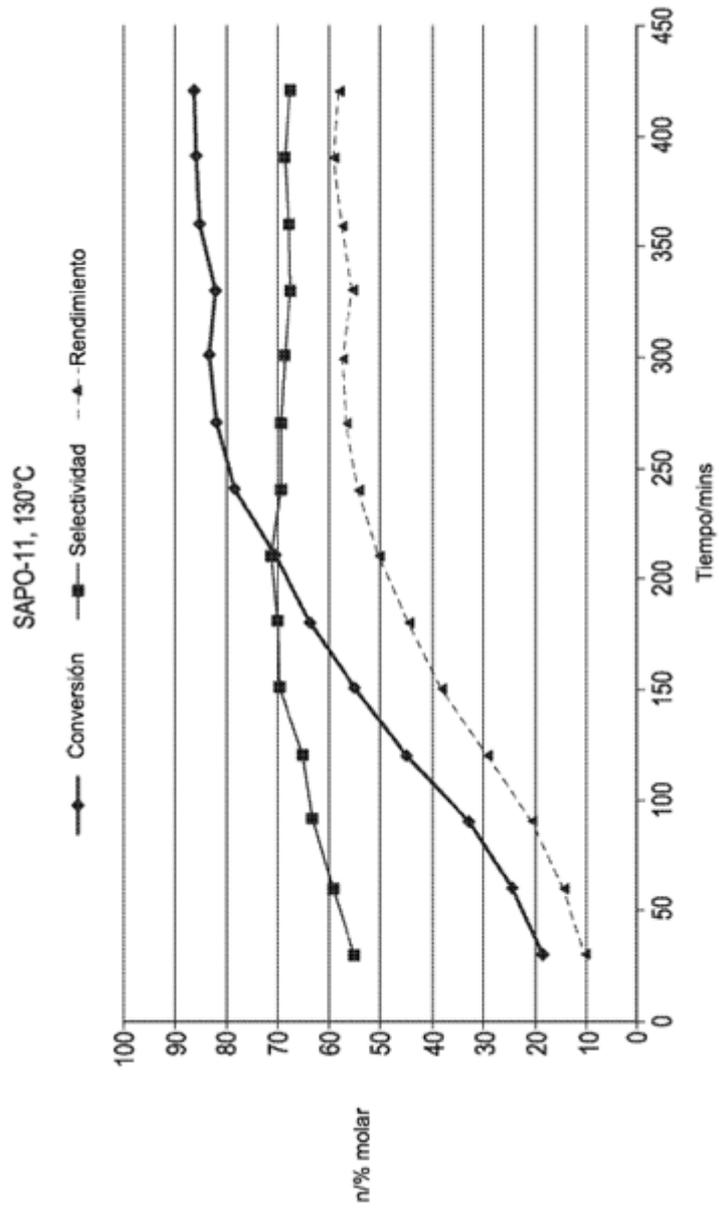


FIG. 19

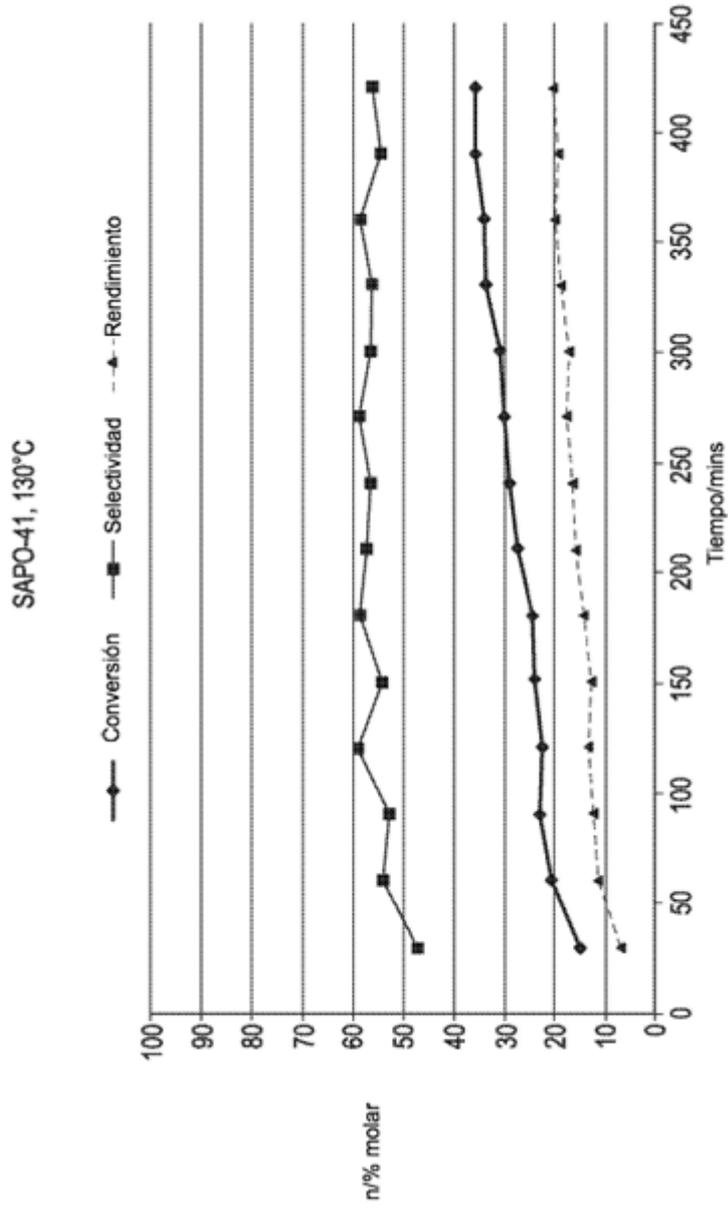


FIG. 20

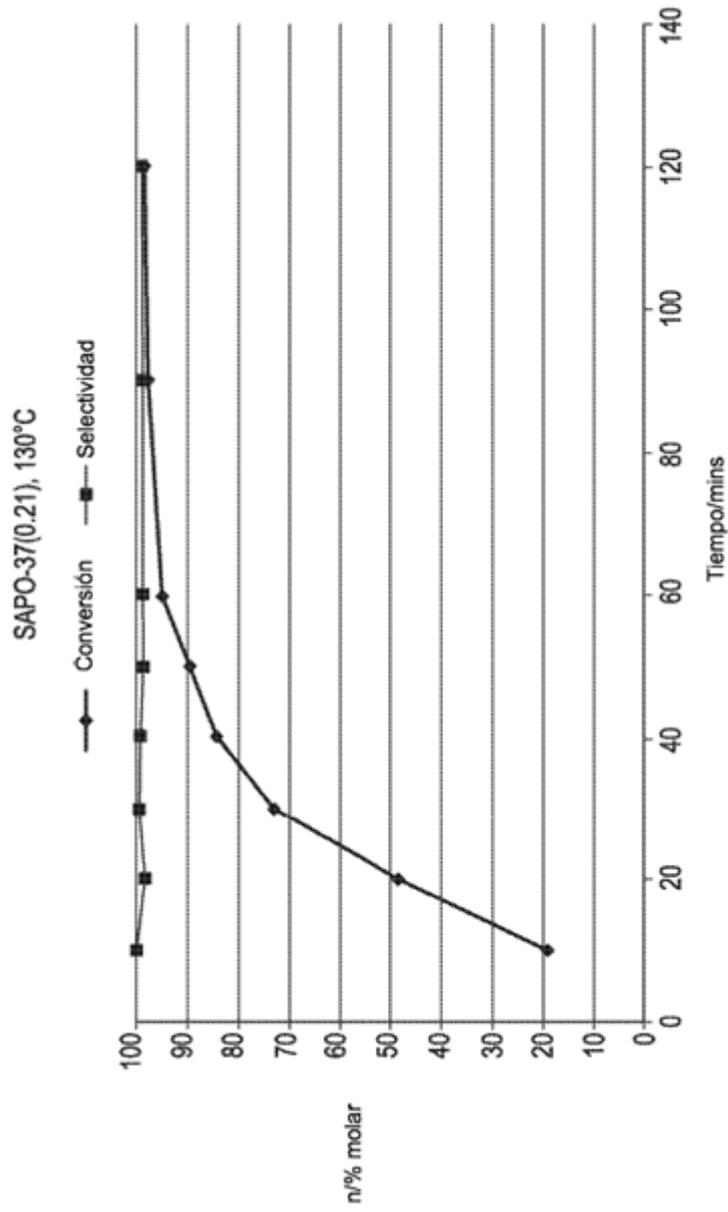


FIG. 21

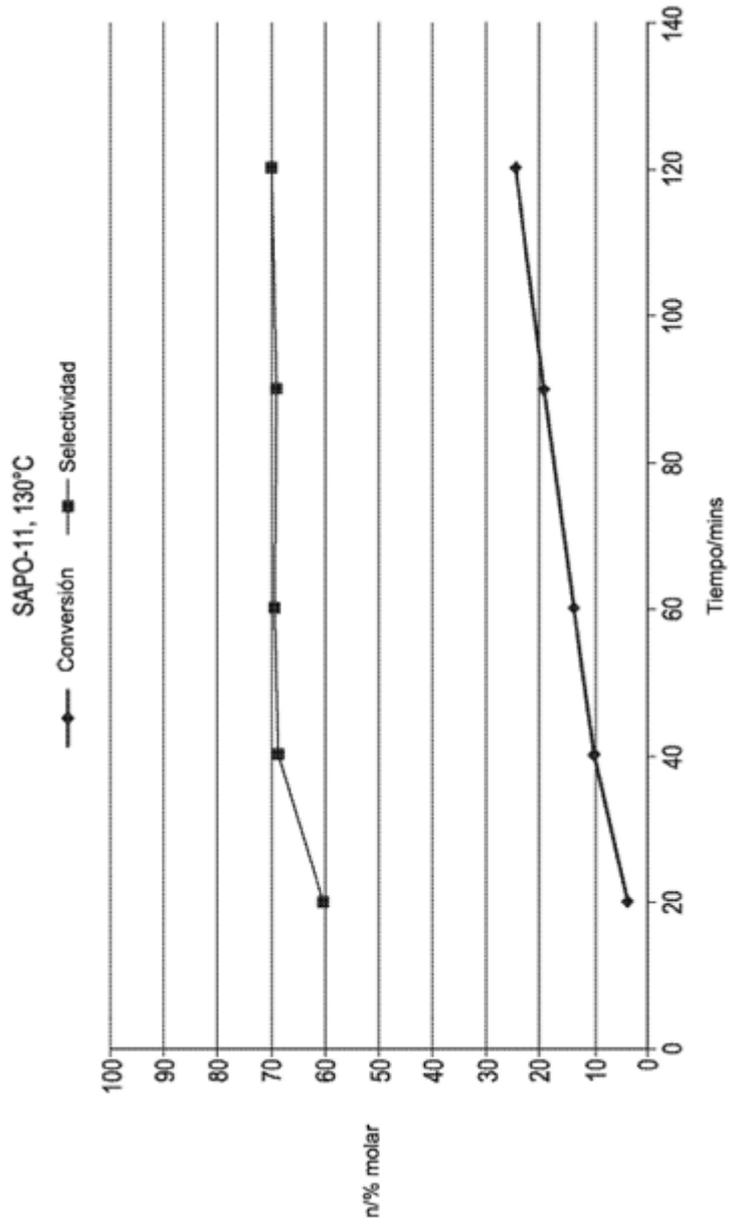


FIG. 22