

*Laura Forni, Giuseppe Fornasari
Dipartimento di Chimica Industriale
e dei Materiali
Università di Bologna
Girolamo Giordano
Dipartimento di Ingegneria Chimica
e dei Materiali
Università della Calabria
forni@ms.fci.unibo.it*



PRODUZIONE DI CAPROLATTAME A BASSO IMPATTO AMBIENTALE

Trasposizione di Beckmann con catalisi eterogenea

La produzione di caprolattame, il precursore del nylon-6, attraverso il riarrangiamento di Beckmann è uno dei maggiori processi industriali mondiali. Nell'ambito della messa a punto di processi eco-sostenibili, la trasposizione di cicloesanonossima in fase vapore è un esempio applicativo di successo. In questo articolo si discute lo stato dell'arte della produzione di questo importante intermedio chimico.

Il caprolattame costituisce un importante intermedio chimico utilizzato principalmente come monomero del nylon-6. La produzione stimata su scala mondiale (dato risalente al 2002) è valutata attorno a 3,2 ton/anno [1].

Il caprolattame fu inizialmente sintetizzato da Gabriel e Maas alla fine del 19° secolo per ciclizzazione dell'acido aminocaproico, ma fu il 1938 l'anno che sancì la sua importanza come intermedio chimico in seguito alla scoperta di Schlack (IG

Farbenindustrie, ora Basf) che mise a punto un metodo per trasformare il caprolattame in polimero filabile. Da questa data, la produzione è continuamente aumentata fino ai giorni nostri con uno spostamento verso il continente asiatico. Le previsioni per il primo decennio del 2000 indicano un'ulteriore crescita nella produzione di questo monomero, anche se più contenuta (Fig. 1).

La maggior parte dei processi commerciali utilizza benzene o toluene come

materia prima. La formazione di caprolattame si basa essenzialmente sulla trasposizione acido-catalizzata di cicloesanonossima attraverso la reazione di riarrangiamento di Beckmann. La cicloesanonossima, a sua volta, è prodotta per reazione tra idrossilammina e cicloesanone. In generale tutti i processi commerciali in fase liquida (Raschig, Basf, Snia, DSM, Toray) utilizzano come promotore acido solforico od oleum sia per la sintesi di idrossilammina che per il suo riarrangia-

mento alla corrispondente amide ciclica. Tuttavia l'inconveniente di questi processi consiste nella formazione di elevate quantità di ammonio solfato come sottoprodotto di reazione. L'ammonio solfato deriva dalla neutralizzazione, con NH_3 , dell'addotto di caprolattame e acido solforico in uscita dal reattore. A seconda del processo chimico, la quantità totale di ammonio solfato formato varia da 2 a 4,5 tonnellate per tonnellata di caprolattame prodotto. Tuttavia anche se questo sottoprodotto, soprattutto negli Stati Uniti [2], trova tuttora largo impiego come fertilizzante necessita di essere purificato dai composti organici in esso presenti e comunque non è completamente assorbito dal mercato. Per questo motivo in alcuni dei processi industriali (Toray PNC e DSM) sono state messe a punto reazioni per la produzione di idrossilammina che evitino la formazione di ammonio solfato. Alcune di queste sono tuttora in fase di miglioramento, ad esempio DSM ha recentemente pubblicato un brevetto [3] che rivendica la produzione di $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ con rapporto molare tra solfato e capro-

lattame compreso tra 1 e 1,4. Questi processi contribuiscono in maniera determinante alla riduzione della produzione di sottoprodotti indesiderati e del numero di stadi. Tuttavia in base ai concetti basilari di "chimica sostenibile" vi sono altri fattori che determinano la validità di un processo, quali ad esempio:

- costi delle materie prime,
- consumo energetico,
- eliminazione di unità energeticamente dispendiose, quali colonne di distillazione, quenching, riscaldatori ecc.

I numerosi sforzi volti allo sviluppo di nuovi processi catalitici a basso impatto ambientale hanno portato a soluzioni innovative. Ad esempio Chem Systems' Process Evaluation/Research Planning e DSM hanno investito nella ricerca per la produzione di caprolattame a partire da butadiene [30, 31] e i risultati finora raggiunti potrebbero portare in tempi relativamente brevi alla costruzione di nuovi impianti. Il vantaggio di questo

processo consiste nella sostituzione di benzene con butadiene, che sembra essere una materia prima meno costosa, ma di attuale difficile reperibilità in elevate quantità [4].

Basf e Bayer hanno messo a punto un interessante stadio di trasposizione catalitica ossima-lattame in fase vapore, basato su ossidi di boro supportati su Al_2O_3 o B_2O_3 con reattore a letto fluido operante a 330°C , rivendicando selettività in caprolattame del 96%. Tuttavia, a causa della rapida disattivazione del catalizzatore, è necessaria la sua continua rigenerazione e dunque il processo non è ancora approdato ad alcuna commercializzazione [5].

Nel 2003 Sumitomo ha avviato, in Giappone, il processo combinato di ammassimazione e di riarrangiamento di Beckmann in fase vapore (Fig. 2) a mezzo di catalizzatori zeolitici di tipo MFI in sostit-

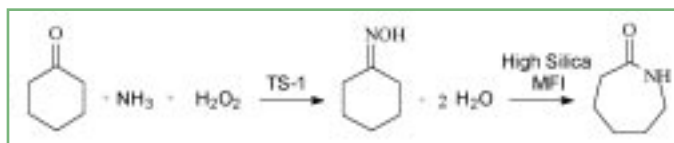


Fig. 2 - Schema di reazione del processo combinato EniChem-Sumitomo in fase vapore

tuzione del processo omogeneo con acido solforico in cui il principale sottoprodotto è l'acqua [6]. Questa reazione costituisce un esempio applicativo di successo di un processo a basso impatto ambientale.

Il 1° stadio di reazione è stato messo a punto da Roffia *et al.* di EniChem (Polimeri Europa) [7] e consiste nell'ammossimazione di cicloesanone a cicloesanonossima. La reazione avviene in fase liquida tra cicloesanone, ammoniaca e perossido di idrogeno (agente ossidante) su catalizzatori TS-1 (titanio-silicite) [8].

Questa reazione è stata studiata anche da altri gruppi di ricerca. Il brevetto di Allied Chemical rivendica la reazione di ammassimazione in fase vapore [9], dove

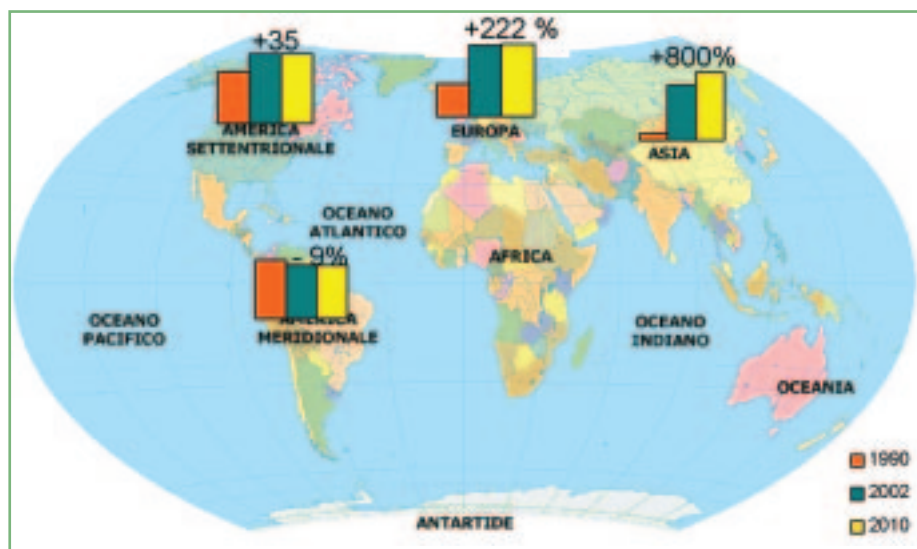
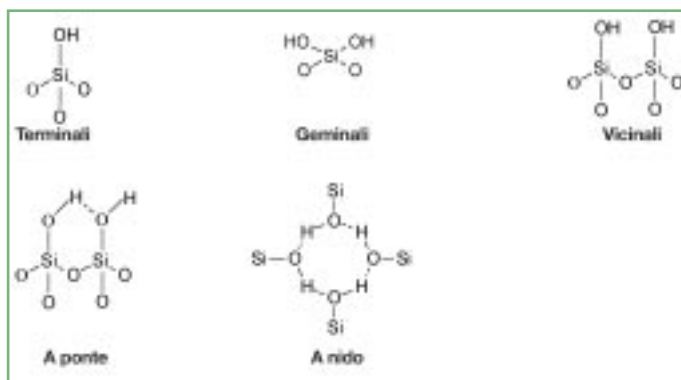


Fig. 1 - Distribuzione della produzione mondiale di caprolattame nel ventennio 1990-2010



come agente ossidante si utilizza ossigeno molecolare e il catalizzatore è gel di silice; la conversione di cicloesanonossima è del 54% e la selettività in cicloesanonossima del 51% per la reazione condotta a circa 195 °C. Gli studi di Mantegazza *et al.* [10] sull'ammoossimazione in presenza di ossigeno in fase liquida propongono un meccanismo diverso da quello in fase gas promuovendo la formazione di perossido di idrogeno in situ.

La reazione in fase liquida, a 80 °C con perossido di idrogeno, è caratterizzata dall'interazione di H_2O_2 e NH_3 sul catalizzatore TS-1 e porta alla formazione di idrossilammina [11]; successivamente l'ammina reagisce in fase liquida con il cicloesanonossima per formare l'ossima in base allo schema di reazione proposto da Zecchina e Sheldon [12, 13]. Maggiori approfondimenti sul primo stadio di reazione sono riportati da Fornasari *et al.* [14].

Nel 2° stadio di reazione, sviluppato da Sumitomo, la cicloesanonossima è vaporizzata ed inviata, insieme a vapore di metanolo, ad un reattore con catalizzatore costituito da zeolite MFI avente rapporto molare $Si/Al > 100.000$ (silicalite-1) [15]. La reazione è condotta a pressione atmosferica e a temperatura compresa tra 350

e 400 °C. I prodotti gassosi in uscita dal reattore sono condensati e convogliati alle unità di purificazione mentre il metanolo è raccolto e riciclato. Le prestazioni catalitiche sono competitive con quelle dei processi convenzionali.

Lo svantaggio di questo processo consiste nella formazione di oligomeri carboniosi che si depositano sul catalizzatore; è quindi necessario rimuovere questi prodotti pesanti per combustione. Si è reso quindi necessario utilizzare un letto fluidizzato per poter condurre in continuo la reazione e la rigenerazione del catalizzatore. Le caratteristiche chimico-fisiche delle zeoliti MFI più importanti per la reazione di trasposizione della cicloesanonossima a caprolattame sono costituite dal tipo di morfologia e di acidità. L'acidità del catalizzatore, vale a dire la forza, il tipo e la distribuzione dei siti acidi è la proprietà chimico-fisica largamente più importante ai fini delle prestazioni catalitiche. Per questo motivo l'obiettivo di numerosi studi consiste nel correlare le caratteristiche acide del catalizzatore con le prestazioni catalitiche. Comunemente, lo studio delle proprietà acide avviene mediante caratterizzazioni chimico-fisiche (FT-IR con molecole sonda, desorbimenti in programmata

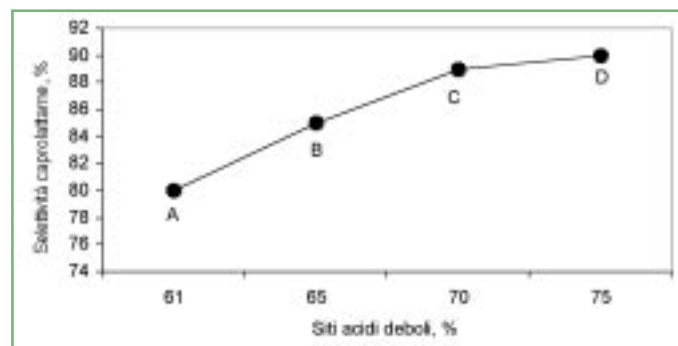


Fig. 4 - Selettività in caprolattame in funzione della quantità di siti acidi deboli per una silicalite-1 ad alto contenuto di silicio a 350 °C e $WHSV=1,2 h^{-1}$

di temperatura) e mediante l'analisi del tipo e della distribuzione dei prodotti e sottoprodotti di reazione. Infatti la reazione di trasposizione porta alla formazione, oltre che di caprolattame, di tre gruppi di sottoprodotti: prodotti di frammentazione, di idrolisi e pesanti che richiedono siti di acidità differente. In base al sistema catalitico studiato sono state tratte conclusioni molto diverse riguardo l'acidità efficace nella reazione di riarrangiamento.

Uno dei primi studi, condotto su zeoliti $HNaY$, indica che siti acidi di Brønsted con $pK_a \leq 1,5$ portano alla formazione selettiva di caprolattame [15]. Successivamente Curtin ha sostenuto che i siti acidi di forza intermedia, di B_2O_3 supportato su Al_2O_3 , sono i più adatti alla reazione [16]. Dai ha studiato le prestazioni di zeoliti tipo H-USY con diversi rapporti molar SiO_2/Al_2O_3 e ha indicato la presenza di siti acidi deboli come determinante per la selettività [17]. Kob ha condotto un'indagine su ossidi di tungsteno supportati su silice [18] e ha concluso che i siti acidi forti sono più efficaci dei siti deboli. In base ai risultati di Sato, la selettività a caprolattame, così come la conversione in cicloesanonossima, aumentano all'aumentare del rapporto Si/Al nelle zeoliti ZSM-5 [19]. Il

gruppo di Hölderich [20] ha studiato la reazione di trasposizione su strutture MFI ad alto contenuto di silicio discernendo tra i vari tipi di silanoli (ovvero legami tra un atomo di silicio e un ossidrile del tipo Si-OH) distribuiti sul catalizzatore (Fig. 3). Il reticolo zeolitico è infatti composto essenzialmente da tetraedri di silicio legati reciprocamente a mezzo di legami a ponte con atomi di ossigeno. Tuttavia a causa della presenza di lacune nel reticolo cristallino possono formarsi dei siti difettivi caratterizzati da atomi di silicio tetracoordinati in cui uno o più legami a ponte di ossigeno sono sostituiti da gruppi -OH, così ad esempio è possibile distinguere tra:

- silanoli terminali,
- geminali,
- vicinali,
- a nido.

Hölderich è giunto alla conclusione che gruppi di 4 silanoli, che interagiscono a mezzo di cariche elettrostatiche (silanoli a nido), hanno deboli proprietà acide di Brönsted e catalizzano efficacemente la reazione di trasposizione dell'ossima. I silanoli a nido sono più efficaci rispetto ai gruppi silanolo vicinali i quali sono più selettivi di quelli terminali. Infatti in base a recenti studi di simulazione [21] risulta che

le energie di deprotonazione dei gruppi silanolo diminuiscono nel seguente ordine $H_2O > \text{terminali} > \text{geminali} > \text{vicinali} > \text{a nido}$. Questi risultati suggeriscono che i silanoli a nido possono donare un protone alla cicloesanonossima più facilmente degli altri silanoli. Ichihashi [6] ha comunque ribadito che l'acidità del catalizzatore, determinata con desorbimento in programmata di temperatura di ammoniaca, non è influente ai fini delle prestazioni catalitiche; inoltre il profilo di desorbimento di ammoniaca relativo a zeoliti ad alto contenuto di silicio è caratterizzato dall'assenza di picchi di desorbimento. Questi ultimi risultati, su silicaliti-1, sono stati recentemente approfonditi [22] ed è stato effettivamente evidenziato come la selettività in caprolattame sia indipendente dall'acidità totale del catalizzatore e come la sua formazione sia funzione diretta del contenuto di siti acidi deboli di Brönsted (silanoli a nido o vicinali). Tuttavia a differenza di quanto sostenuto da Ichihashi *et al.* la determinazione quantitativa di tali siti è stata possibile a mezzo dell'utilizzo della tecnica NH_3 -TPD (Fig. 4). Successivamente allo studio di zeoliti ad alto contenuto di silicio, Hölderich *et al.* hanno preso in considerazione zeoliti con struttura MFI contenenti atomi di boro (B-

MFI) e dimostrato come si possano generare catalizzatori debolmente acidi a partire da B-MFI. Analogamente alle MFI a base di silicio, le B-MFI contengono il medesimo tipo di siti acidi deboli, gruppi silanolo, che possono essere incrementati da trattamenti di deboronazione; tuttavia il contenuto di boro non sembra essere determinante ai fini delle prestazioni catalitiche [23].

Forni *et al.* [24] hanno studiato la deboronazione di B-silicaliti, ma hanno riscontrato che tale trattamento non è in grado di incrementare il contenuto di siti difettivi, poiché all'allontanamento di atomi di boro e alla formazione di lacune atomiche nel reticolo cristallino, corrispondono dei fenomeni di condensazione dei silanoli circostanti ad opera delle temperature di deboronazione. Tuttavia lo studio condotto ha permesso di evidenziare come il contenuto di boro e soprattutto il grado di coordinazione del boro sia determinante ai fini della selettività a caprolattame.

Oltre alla forza del sito acido un altro fattore, caratterizzante il materiale, è sicuramente la densità di tali siti; infatti, molte reazioni come la disproporzione di propano, butano o di aromatici richiedono almeno due siti acidi adiacenti. L'attività catalitica e la selettività aumentano proporzionalmente al rapporto Si/Al [6].

Per quanto riguarda la morfologia, le silicaliti posseggono un reticolo cristallino tridimensionale in cui l'intersezione dei canali zeolitici a zig-zag, di dimensioni attorno a 5,5 Å, conferisce una maggior accessibilità dei reagenti e dei prodotti alla superficie interna del catalizzatore e contribuisce a rallentare la formazione di oligomeri pesanti (effetto di selettività di forma) che occludono l'accesso ai pori del catalizzatore.

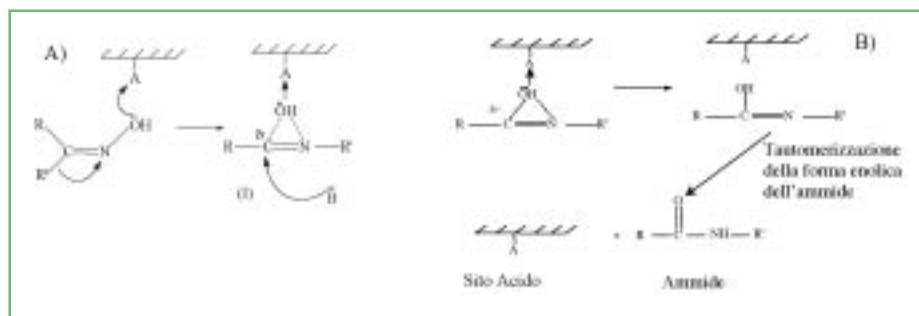


Fig. 5 - a) Reazione della cicloesanonossima in presenza di siti acidi e basici; b) Trasposizione di Beckmann in presenza di siti acidi di Brönsted

In base a studi di modellazione molecolare sono state confrontate le dimensioni del poro di una zeolite MFI con le dimensioni della molecola di cicloesanonossima e caprolattame [25] ed è stato concluso che la cicloesanonossima è in grado di diffondere all'interno dei pori del catalizzatore, mentre il caprolattame sembra avere dimensioni troppo elevate. Studi condotti su diversi tipi di zeoliti da Yashima [26] hanno confermato i risultati della modellazione molecolare da cui la convinzione che la reazione di riarrangiamento di cicloesanonossima avvenga sulla superficie esterna del catalizzatore.

Successivamente Kath [27] è giunto a risultati differenti sostenendo che il caprolattame diffonde all'interno dei micropori della silicalite-1 dove la trasposizione di Beckmann ha effettivamente luogo. In seguito altri autori hanno confermato questa teoria sostenendo come i silanoli a nido siano localizzati all'interno dell'apertura dei micropori [28, 29].

In base agli studi di acidità e alla morfologia dei catalizzatori sono stati proposti vari tipi di meccanismi di reazione, tutti comunque concordanti sulla condizione necessaria della presenza di siti acidi di Brönsted per promuovere la trasposizione.

Sia Curtin che Landis hanno proposto il meccanismo secondo il quale un sito attivo di acidità intermedia è in grado di creare una polarizzazione δ^+ sull'atomo di azoto ma non è in grado di rimuovere completamente il gruppo ossidrilico dell'ossima e questo consente la migrazione

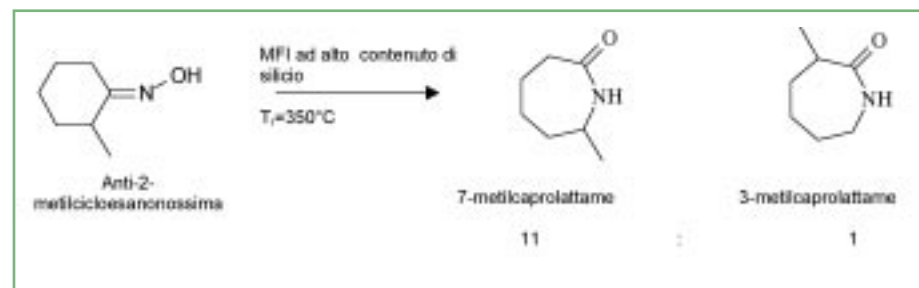


Fig. 6 - Distribuzione dei prodotti per il riarrangiamento di Beckmann in fase vapore di anti-2-metilcicloesanonossima

del gruppo R' e la formazione di uno stato di transizione di tipo (I) (Fig 5A) [30, 31]. Se però sono presenti centri basici sul catalizzatore, essi possono interagire con il carbonio parzialmente positivo di (I) impedendo il riarrangiamento. In assenza di siti basici, invece, la trasposizione può procedere come riportato in Figura 5.

Di recente è stato evidenziato che nonostante le diverse condizioni di reazione tra il riarrangiamento in fase liquida con acido solforico e in fase vapore con acidi solidi, il meccanismo di formazione di caprolattame è il medesimo. La reazione si basa su un'interazione intramolecolare di tipo $\text{S}_{\text{N}}2$ dove il gruppo alchilico in posizione anti migra verso il gruppo -OH della cicloesanonossima [32, 33]. A conferma di ciò la reazione di riarrangiamento di anti-1-metilcicloesanonossima in fase vapore porta alla formazione dei 2 isomeri, 7-metilcaprolattame e 3-metilcaprolattame, con formazione preponderante del primo isomero.

L'introduzione di vapore di metanolo in alimentazione è una delle principali caratteristiche del processo Sumitomo. Sato ha studiato la modifica di silanoli terminali per

reazione con clorotrimetilsilano [4]. Questa modifica delle proprietà del catalizzatore introduce miglioramenti nella selettività in caprolattame da 87 a 92%.

Analogamente, in seguito all'aggiunta all'alimentazione di metanolo o etanolo, Sumitomo [34] rivendica l'incremento di conversione in cicloesanonossima e soprattutto l'aumento di produttività in caprolattame in seguito all'innalzamento dei valori di selettività da 81 a 92%.

Studi FT-IR [35] dimostrano come le molecole di alcool reagiscano con i silanoli (terminali) presenti sulla superficie della silicalite convertendoli a gruppi metilsilil eteri. Quindi i gruppi silanolo terminali non sono selettivi nella conversione di ossima a caprolattame e opportunamente protetti da gruppi metossi promuovono l'incremento di selettività.

È stato inoltre dimostrato come un buon bilanciamento tra la costante dielettrica e la capacità della molecola di alcool di adsorbirsi sulla superficie del catalizzatore (in funzione delle proprie dimensioni) diminuisca la velocità di disattivazione del catalizzatore, infatti molecole sufficiente-

Production of Caprolactam with a Low Environmental Impact. Beckmann Rearrangement by Heterogeneous Catalysis

The production of ϵ -caprolactam, the nylon-6 precursor, via Beckmann rearrangement is one of the largest worldwide processes of the intermediate industry. Vapour-phase cyclohexanone oxime transposition is a successful example of environmentally sustainable process for its main by-product is water. In this work the state-of-the-art process is summarized.

ABSTRACT

mente ingombranti ostacolano la formazione di precursori del coke sulla superficie del catalizzatore [36].

Conclusioni

Il processo combinato della reazione di ammassimazione di cicloesanone e della trasposizione di Beckmann in fase vapore produce principalmente acqua come sot-

toprodotto e per questo motivo l'impatto ambientale è nettamente inferiore ai processi che utilizzano acido solforico. Il catalizzatore commerciale per il secondo stadio di reazione è una zeolite MFI ad alto contenuto di silicio (silicalite-1) che porta a risultati di conversione in cicloesanonossima e selettività in caprolattame competitivi con le prestazioni dei processi "convenzionali".

L'uso di alcool nella miscela di alimentazione migliora notevolmente le prestazioni del catalizzatore e l'alcool può essere riciclato al reattore. I siti attivi del catalizzatore sono silanoli a nido localizzati all'interno dei pori della zeolite ed agiscono nella reazione di riarrangiamento con un meccanismo concertato di tipo SN2 riscontrato anche per la reazione in fase liquida.

Bibliografia

- [1] AKTRIN Textile Information Center, <http://www.textile-info.com/1314.htm>, ultimo accesso luglio 2005.
- [2] Honeywell Homepage, <http://www.sulfn45.com>, ultimo accesso luglio 2005.
- [3] T.M. Smeets *et al.*, Process for Preparing Caprolactam by Beckmann Rearrangement, *WO Pat.* 2004103963, 2004 assegnato a DSM IP ASSETS BV.
- [4] H. Ichihashi, H. Sato, *Appl. Catal. A-General*, 2001, **221**, 359.
- [5] K. Weissermel, H.J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, Piccin Ed., Padova, 1978, 222.
- [6] H. Ichihashi *et al.*, *Catal. Surv. Asia*, 2003, **7**(4), 261.
- [7] P. Roffia *et al.*, *EP Pat.* 0,208,311, 1987, Montedipe SpA.
- [8] V. Alessi *et al.*, Value Adding through Solvent Extraction, Papers presented at ISEC'96, Melbourne, Mar. 19-23, 1996, **2**, 1673.
- [9] J.N. Armor, *US Pat.* 4,163,756, 1979, Allied Chem. Corp.
- [10] M.A. Mantegazza *et al.*, *Chem. Ind. (London)*, 1995, **62** (Catalysis of Organic Reactions), 353.
- [11] M.A. Mantegazza *et al.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, **82**, 541.
- [12] A. Zecchina *et al.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1993, **75**, 719.
- [13] J. Le Bars *et al.*, *Appl. Catal. A*, 1996, **136**, 69.
- [14] G. Fornasari, F. Trifirò, *Catal. Today*, 1998, **41**, 443.
- [15] A. Aucejo *et al.*, *Appl. Catal.*, 1986, **22**, 187.
- [16] T. Curtin *et al.*, *Appl. Catal. A*, 1992, **93**, 75.
- [17] L. Dai *et al.*, *Appl. Catal. A*, 1999, **189**, 237.
- [18] N. Kob, R.S. Drago, *Catal. Lett.*, 1997, **49**, 229.
- [19] H. Sato, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1997, **39**, 1173.
- [20] W.F. Hölderich, G. Dalhoff, *Chem. Innov.*, 2001, **2**, 29.
- [21] A.A. Sokol *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 6163.
- [22] L. Forni *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 1842.
- [23] J. Röseler *et al.*, *Appl. Catal. A, Gen.*, 1996, **144**, 319.
- [24] L. Forni *et al.*, Proc. 7° Convegno Nazionale Scienza e Tecnologie delle Zeoliti joint with 1st Czech-Italian Workshop on Catalysis and Zeolites, G. Giordano (Ed), Centro Editoriale e librario Università della Calabria (Eds.), Rende, Italia, 2005, 107.
- [25] Accelrys Inc., Materials Studio 2.1 molecular modeling system and D Mol3 quantum mechanical program, San Diego: Accelrys Inc. 1999. Figures 10-11, 13, 17 are obtained with Materials Studio. All geometry optimisation and energy calculations with D Mol3 are performed with GGA-PW91 exchange correlation functional and Double Numerical plus Polarization (DNP) basis set. D.H. Holson *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 1981, **85**, 2238.
- [26] T. Yashima *et al.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, **84**, 1897.
- [27] H. Kath *et al.*, *Chem. Eng. Technol.*, 2001, **24**, 150.
- [28] H. Kajikuri *et al.*, in Proc. of the Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry KISPOC, Fukuoka, Japan, 1997, 507.
- [29] H. Ichihashi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2002; Kodansha, Elsevier, 2003, 73.
- [30] T. Curtin *et al.*, *Appl. Catal. A, General*, 1992, **93**, 75.
- [31] P.S. Landis, P.B. Venuto, *J. Catal.*, 1996, **6**, 245.
- [32] A.H. Blatt, *Chem. Rev.*, 1933, 215.
- [33] H. Kajikuri *et al.*, in Proc. of the Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry KISPOC, Fukuoka, Japan, 1997, 507.
- [34] M. Kitamura *et al.*, *US Pat.* 4,968,793, 1990, Sumitomo Chemical Co.
- [35] M. Kitamura, H. Ichihashi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, **90**, 67.
- [36] L. Forni *et al.*, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2004, **221**, 97.