

## Obtención de butiraldoxima por una reacción de amoximación con titanio silicalita-1 (TS-1) como catalizador

Maryluz Acevedo Ospina\*, César Augusto Caro Muñoz\*, Luis Alberto Ríos\* y Consuelo Montes de Correa\*

(Recibido el 14 de mayo de 2001)

### Resumen

Se obtuvo la butiraldoxima a partir del butiraldehído, mediante la reacción de amoximación con amoníaco y peróxido de hidrógeno, utilizando titanio silicalita-1 (TS-1) como catalizador. Las variables de reacción estudiadas fueron: temperatura, tipo de solvente y relación peróxido de hidrógeno/butiraldehído, catalizador/butiraldehído y amoníaco/butiraldehído. La cristalinidad del catalizador se verificó por difracción de rayos X (DRX) y la composición química del catalizador se determinó por absorción atómica. El butiraldehído y la butiraldoxima se determinaron por cromatografía de gases. Entre los solventes utilizados, metanol, terbutanol y acetonitrilo, éste último fue el que más favoreció la reacción. Se obtuvo una conversión de 91% y una selectividad de 70% a 65 °C usando 15 mg de catalizador, 1,25 mmol de peróxido de hidrógeno y 2 mmol de amoníaco por mmol de butiraldehído. La actividad del catalizador disminuyó poco al ser reutilizado en dos corridas consecutivas, lo cual sugiere que el titanio incorporado es estable en la estructura MFI bajo las condiciones estudiadas.

----- *Palabras clave:* amoximación, butiraldoxima, titanio silicalita-1, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## Obtention of butiraldoxime by an amoximation reaction using titanium silicalite -1 (TS-1) as catalyzer

### Abstract

The catalytic liquid-phase amoximation of butyaldehyde to the corresponding oxime with ammonia and hydrogen peroxide was studied using titanium silicalite-1 (TS-1). Special emphasis was paid to the effect of reaction temperature, type of solvent and NH<sub>3</sub>/butyaldehyde, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/butyaldehyde, catalyst/butyaldehyde ratios. The crystallinity of TS-1 samples was checked by X-ray diffraction and

---

\* Departamento de Ingeniería Química. Grupo Catálisis Ambiental. Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia. cmontes@carios.udea.edu.co, catal@jaibana.udea.edu.co.

the chemical composition by atomic absorption. Reaction products were analyzed by gas chromatography.

The most appropriate solvent to obtain high oxime yield was acetonitrile. A conversion of 91% and a selectivity of 70% was obtained at 65 °C using 1 mmol of butyaldehyde, 15 mg of catalyst, 1,25 mmol of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2 mmol of NH<sub>3</sub>. Little decrease in the catalytic activity was observed when the catalyst was reused twice suggesting that incorporated Ti is rather stable in the MFI structure at least under the studied conditions.

----- *Key words:* amoximation, butyaldehyde oxime, titanium silicalite-1, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## Introducción

En las últimas décadas, se viene prestando mucho interés a la puesta a punto de tecnologías de producción más limpias que, además de ser económicamente rentables, hacen uso eficiente y racional de las materias primas y la energía. Por lo anterior, se ha estimulado la búsqueda de alternativas catalíticas que permitan mejor aprovechamiento de los reactivos y reduzcan la cantidad de desechos generados.

Se ha encontrado que los procesos catalíticos son una excelente opción para la manufactura de productos químicos por métodos limpios [1, 2]. Además, la oxidación catalítica en fase líquida para la obtención de productos intermedios o finales, ha mostrado que los catalizadores heterogéneos presentan grandes ventajas con respecto a los catalizadores homogéneos, como facilidad de recuperación, menor corrosividad, reciclado y operación continua en lecho fijo [3, 4].

Aunque se han reportado varias rutas sintéticas para la producción de oximas, industrialmente se sintetizan a partir de la reacción de amoximación entre el aldehído o la cetona correspondiente y un derivado de hidroxilamina [5]. La producción de este derivado se caracteriza porque genera grandes cantidades de residuos contaminantes como SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> y sulfato de amonio [5]. Los dos primeros, son una familia de gases que contribuyen a la formación de la neblina tóxica fotoquímica (smog) y de la lluvia ácida, fenómenos que constituyen uno de los problemas ambientales más alarmantes de la sociedad actual. El sulfato de amonio, es una sal soluble en agua y aparece en los efluentes líquidos del proceso, con lo que afecta el ecosistema acuático.

La butiraldoxima se usa ampliamente como aditivo para pinturas y tintes de impresión, pues contribuye a mejorar las propiedades antiescamentes y antioxidantes; además, actúa como desactivador metálico y se utiliza como agente de flotación para la recuperación de minerales de cobre.

En Colombia, se produce la butiraldoxima en la Costa Atlántica por el método tradicional. El desa-

rollo de una ruta sintética, usando la titanio silicalita-1 como catalizador, es de mucha importancia, ya que se reducirían completamente las emisiones de NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> y sulfato de amonio; además, la reacción se realizaría en una sola etapa con gran ventaja económica. En este trabajo se estudió la reacción de amoximación del butiraldehído para la producción de la butiraldoxima, en una sola etapa usando TS-1 como catalizador.

## Experimentación

### Preparación del catalizador

El catalizador TS-1 se preparó según el procedimiento de Van der Pol *et al.* [6]. Se mezclaron 27 ml de tetraetilortosilicato (TEOS) y 0,4 ml de TEOT (tetraetilortotitanato) a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno. La solución se enfrió a 0 °C. En otro beaker, se adicionaron 60 ml de hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH al 20% en peso) y se enfrió a 0 °C. Cada cinco minutos se adicionó gota a gota 1 ml de la solución de TPAOH a la mezcla de TEOS y TEOT, con agitación continua a 0 °C. Cuando se adicionó todo el TPAOH, se llevó la mezcla hasta una temperatura entre 80 y 90 °C durante tres horas. El gel resultante se calentó a 175 °C durante dos días. El sólido obtenido se recuperó por filtración y se calcinó a 550 °C durante cinco horas.

### Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos se realizaron en un balón de fondo redondo de 10 ml, equipado con sistema de reflujo, controlador de temperatura y una septa para tomar muestras [10]. El sistema se mantuvo en agitación constante con una barra magnética recubierta con teflón. Inicialmente, se pusieron en contacto el solvente, el butiraldehído, el hidróxido de amonio y el catalizador. Luego, el peróxido de hidrógeno se adicionó lentamente, usualmente 0,04 ml/min. El sistema se dejó reaccionar durante cinco horas. Para el análisis de los reactivos y productos se utilizó un cromatógrafo VARIAN STAR 3400 con un detector FID y una columna capilar DB-1. Se utilizó helio como gas de arrastre y una relación de partición de 87/1.

## Resultados y discusión

### Efecto de la temperatura y del solvente

En las figuras 1 A-B, se observa que la mejor temperatura para la reacción de amoximación del butiraldehído fue 65 °C. Esta temperatura es más baja que la encontrada para la producción de la oxima de ciclohexanona (80 °C) [8]. El rendimiento se incrementa con el aumento de la temperatura hasta 65 °C, por encima de la cual se observa un rápido descenso del rendimiento. Según lo reportado por Peng Wu y colaboradores [7], esto se atribuye a la fácil descomposición y volatilidad de los reactivos, particularmente peróxido de hidrógeno y amoníaco. Además, cuando la reacción de amoximación ocurre a altas temperaturas (80 °C para nuestro caso), la oxima formada se oxida para dar lugar nuevamente al substrato (aldehído o cetona), lo cual se manifiesta en el decrecimiento de la conversión. A 65 °C y utilizando acetonitrilo como solvente, se obtuvo una conversión del 66% y una selectividad del 55,4%.

En la figura 1B, se observa que a 65 °C el rendimiento decrece, a medida que aumenta la polaridad de los solventes de reacción. Se ha reportado que los átomos de titanio pueden generar sitios ácidos tipo Lewis cuando se utilizan solventes alcohólicos (como el metanol y el terbutanol) [7]. Estos sitios, inhiben los centros activos de la TS-1 disminuyendo su actividad. Este efecto puede ser menor, cuando se utiliza una base débil como el acetonitrilo.

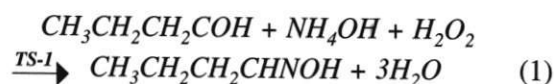
### Efecto de la velocidad de adición del peróxido de hidrógeno

La velocidad de adición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> influye considerablemente en la reacción [9]. Cuando se adicionó rápidamente el peróxido de hidrógeno al comienzo de la reacción, el butiraldehído se oxidó para producir el ácido butanoico. Éste se identificó por cromatografía de gases, a un tiempo de retención de 6,9 a 7,0 minutos. El butiraldehído, es un compuesto que se oxida fácilmente, inclusive con el oxígeno de la atmósfera, por tanto, al ponerse en contacto directo con el agente oxidante, reacciona para formar el ácido butanoico, contri-

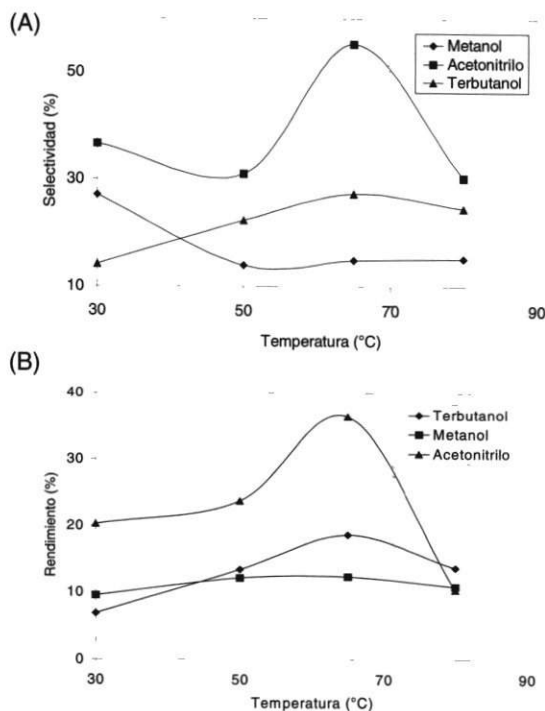
buyendo de esta manera a la disminución considerable de la selectividad. Cuando el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se adicionó lentamente, a una tasa de 0,04 ml/min, no se observó el pico correspondiente al ácido butanoico en el cromatograma.

### Efecto de la relación peróxido de hidrógeno/butiraldehído y catalizador/butiraldehído

Según la estequiometría de la reacción, por cada mol de butiraldehído se requiere una mmol de peróxido de hidrógeno, pero debido a la fácil descomposición de este agente oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O + 1/2O<sub>2</sub>), se requiere adicionar un exceso.



En este experimento, se encontró que por cada mmol de butiraldehído, se necesitan 1,25 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, lo que corresponde a un exceso del 25%.



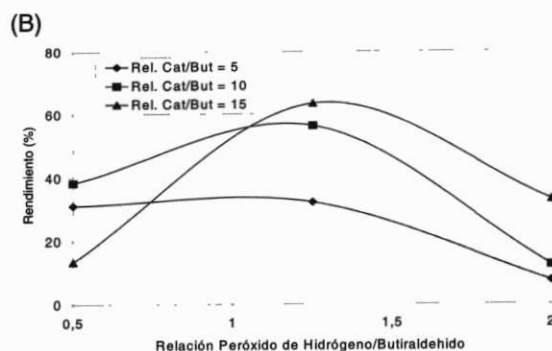
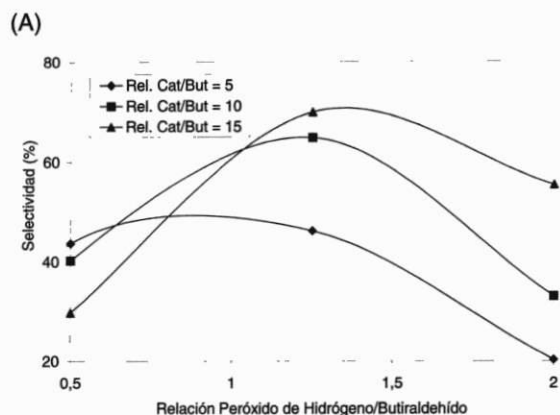
**Figura 1** Efecto de la temperatura y el solvente (A) selectividad vs temperatura, (B) rendimiento vs temperatura. Condiciones de reacción: butiraldehído 1 mmol, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) 1,25 mmol, NH<sub>3</sub> 2 mmol, catalizador 10 mg, solvente 15 ml, tiempo 5h

En la figura 2 se observa que cuando se incrementa la relación peróxido de hidrógeno/butiraldehído por encima de 1,25, la selectividad decrece considerablemente. El exceso de agente oxidante favorece el incremento de subproductos. Esto concuerda con lo reportado por Peng Wu [7] para la reacción de amoxicación de la ciclohexanona.

Cuando se incrementa la relación catalizador/butiraldehído, aumenta la selectividad y el rendimiento. Para relaciones peróxido de hidrógeno/butiraldehído = 1,25 y catalizador/butiraldehído = 15, la selectividad alcanzó valor máximo del 70%, conversión del 90,8% lo que corresponde al rendimiento del 63,5%. Comparando estos resultados con los obtenidos con 10 mg de catalizador (véase figura 1), se puede observar que al incrementar en 5 mg el catalizador se incrementa la selectividad de 55,4 a 70%, la conversión pasó de 66 a 90,8% y el rendimiento de 36,5 a 63,5%. Esto indica que la relación de catalizador/butiraldehído es una variable importante para esta reacción.

#### **Efecto de la cantidad de amoníaco**

Según la ecuación 1, por 1 mmol de butiraldehído, se requiere 1 mmol de amoníaco, pero debido a la gran volatilidad de este compuesto, se encontró que por cada mmol de butiraldehído es necesario adicionar 2 mmol de amoníaco, lo cual corresponde a un exceso del 100%.



**Figura 2** Efecto de la cantidad de peróxido de hidrógeno para diferentes cantidades de catalizador (A) en la selectividad (B) en el rendimiento. Condiciones de reacción: butiraldehído 1 mmol,  $\text{NH}_3$  2 mmol, acetonitrilo (solvente) 15 ml, temperatura 65 °C, tiempo 5 h

En la figura 3, se observa que a las 3 horas de reacción, la selectividad y el rendimiento son mayores cuando se adicionan 3 mmol de amoníaco, pero a las 5 horas se alcanzó la misma selectividad que cuando se empleó una relación de 2 (69,5%). El rendimiento, disminuyó de 64,10 al 60,05% con 3 mmol de amoníaco. Por tanto, la mejor relación amoníaco/butiraldehído es 2, ya que el rendimiento es mayor y la selectividad es la misma. Es importante resaltar, que entre las tres y las cinco horas de transcurrida la reacción, el rendimiento aumenta de 37 a 64,1%. Por tanto, se descarta la posibilidad de que el tiempo de reacción sea de tres horas. Para 4 mmol de amoníaco, la selectividad disminuyó considerablemente, y el rendimiento alcanza un valor máximo del 28,9% a las 5 horas de reacción.

#### **Efecto del tiempo de reacción**

Después de analizar la reacción durante veinticuatro horas, se encontró que el mejor rendimiento y la más alta selectividad (63 y 69% respectivamente), ocurren a las cinco horas de transcurrida la reacción (véase figura 4). Después de este tiempo, el rendimiento decrece hasta un 52% y permanece constante hasta las veinticuatro horas.

#### **Validación de los resultados obtenidos**

Para la validación de los resultados obtenidos se realizaron 3 ensayos bajo las mejores condiciones de reacción (65 °C, relación peróxido de hi-

drógeno/butiraldehído 1,25, catalizador/butiraldehído 15, amoníaco/butiraldehído 2, tiempo de reacción 5 h).

En la tabla 1 se observan los resultados obtenidos, para los cuales la media ( $\bar{x}$ ) fue 63,53, la desviación estándar ( $\sigma_{n-1}$ ) 0,05, con los cuales se calculó el coeficiente de variación ( $C_v = \sigma_{n-1}/\bar{x}$ ) fue 0,07%. Puesto que  $C_v < 5\%$ , se deduce que los resultados reportados son reproducibles.

**Tabla 1** Reproducibilidad de los resultados

Experimento	1	2	3
Rendimiento (%)	63,50	64,10	63,02
Selectividad (%)	70,01	69,50	69,01

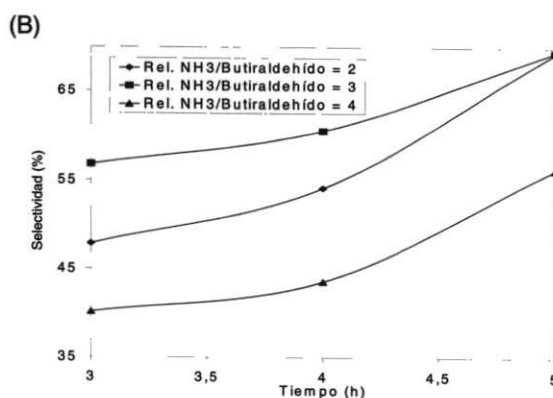
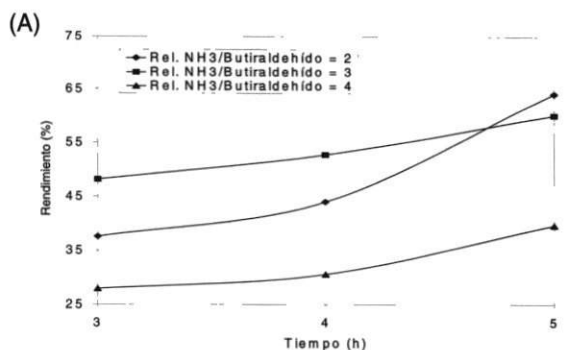
Condiciones de reacción: butiraldehído 1 mmol, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) 1,25 mmol, catalizador 15 mg, NH<sub>3</sub> 2 mmol, acetonitrilo (solvente) 15 ml, temperatura 65 °C, tiempo 5h

### Análisis de la lixiviación del catalizador

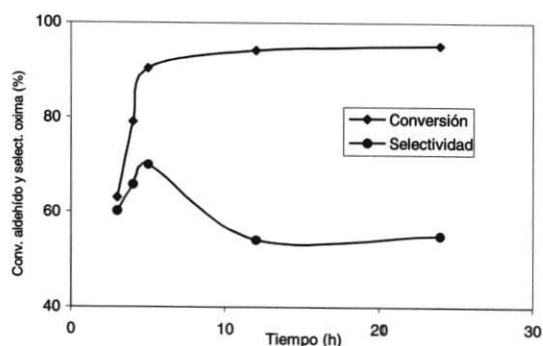
La heterogeneidad del catalizador se comprobó retirando el catalizador después de un tiempo de transcurrida la reacción. Específicamente, a las dos horas de reacción se había obtenido 0,1 mmol de butiraldoxima por 1 mmol de butiraldehído. Cuando se extrajo el catalizador no se observó un incremento en la cantidad de butiraldoxima.

### Análisis de la durabilidad del catalizador

La actividad del catalizador disminuyó poco al ser reutilizado en dos corridas consecutivas, lo que sugiere que el titanio incorporado es estable en la estructura MFI.



**Figura 3** Efecto de la relación amoníaco/butiraldehído en (A) rendimiento, (B) selectividad. Condiciones de reacción: butiraldehído 1 mmol, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) 1,25 mmol, catalizador 15 mg, NH<sub>3</sub> 2 mmol, acetonitrilo (solvente) 15 ml, temperatura 65 °C, tiempo 5 h



**Figura 4** Desempeño de TS-1 en la amoxicimación de butiraldehído, (A) conversión y selectividad vs tiempo, (B) rendimiento vs tiempo. Condiciones de reacción: butiraldehído 1 mmol, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) 1,25 mmol, catalizador 15 mg, NH<sub>3</sub> 2 mmol, acetonitrilo (solvente) 15 ml, temperatura 65 °C, tiempo 25h

## Conclusión

El uso de TS-1 permite obtener alta selectividad y conversión en la producción de butiraldoxima bajo condiciones más amigables para el ambiente que las usadas actualmente al nivel comercial.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Comité para el Desarrollo de la Investigación de la Universidad de Antioquia (Codi).

### Referencias bibliográficas

1. Notari. "Titanium silicalites". En: *Catalysis Today*. Vol. 18, 1993. pp. 163-172.
2. R. Sheldon and J. Dakka. "Heterogeneous catalytic oxidations in the manufacture of fine chemicals". En: *Catalysis Today*. Vol. 19. 1999. pp. 215-246.
3. R. Sheldon. "Selective catalytic synthesis of fine chemicals: Opportunities and trends". En: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Vol. 107. 1996. pp. 75-83.
4. Kirk and Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol. 11. 1967. pp. 493-504.
5. G. Petrini. *et al.* "Caprolactam via ammoximation". Presented in the worldwide solid acid process conference. 1993.
6. A. J. H. P. Van der Pol and J. H. C. Van Hooff. "Parameters affecting the sintesis of titanium silicalite 1". *Applied Catalysis A: General*. Vol. 92. 1992. pp. 93-111.
7. P. Wu. *et al.* "Ammoximation of ketones over titanium mordenite". *Journal of Catalysis*. Vol. 168. 1997. pp. 400-411.
8. A. Zecchina. *et al.* "Fourier-transform infrared and Raman spectra of pore and Al-, Br-, Ti-, and Fe —substituted silicalites: stretching— mode region". *Journal of Chemical Society of Faraday Transations*. Vol. 89. No. 22. 1993. pp. 35-54.
9. E.G. Derovane. *et al.* "Titanium substituted zeolite beta: an efficient catalyst in the oxy-funtionalisation of cyclic alkenes using hydrogen peroxide in organic solvents". *New Journal Chemicals*. 1998. pp. 797-799.
10. T. Takashi and N. Jappar. "Ammoximation of cyclic ketones on TS-1 and amorphous SiO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub>". *Journal of Catalysis*. 1996. pp. 570-576.