



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN



824

FALLA DE ORIGEN

OBTENCION DE ϵ -CAPROLACTAMA, EMPLEANDO DIFERENTES
FUENTES DE IRRADIACION ENERGETICA Y UNA
ARCILLA MEXICANA COMO CATALIZADOR

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A N

MARIA DE LA CRUZ ALEJANDRA FLORES TREVILLA

GUILLERMO MENDOZA HERMIDA

DIRECTOR DE TESIS: M. EN C. JOSE GUILLERMO PENIERES CARRILLO



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
SECRETARIA ACADEMICA
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:
Obtención de ϵ -caprolactama, empleando diferentes fuentes de irradiación energética y una arcilla Mexicana como catalizador.

que presenta la pasante: María de la Cruz Alejandra Flores Trevilla
con número de cuenta: 8958719-7 para obtener el TITULO de:
Ingeniera Química ; en colaboración con :
Guillermo Mendoza Hermida

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 30 de Enero de 1995

PRESIDENTE M. en C. René Miranda Ruvalcaba
VOCAL M. en C. José Guillermo Penieres Carrillo
SECRETARIO M. en C. Enrique Angeles Anguiano
PRIMER SUPLENTE M. en C. Olivia García Mellado
SEGUNDO SUPLENTE Q.F.B. Brigida del Carmen Camacho Quiroz



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
SECRETARIA ACADEMICA
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de
Exámenes Profesionales

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE
MEXICO

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA: Obtención de ϵ -caprolactama, empleando diferentes fuentes de irradiación energética y una arcilla Mexicana como catalizador.

que presenta el pasante: Guillermo Mendoza Hermda
con número de cuenta: 8958689-1 para obtener el TITULO de:
Ingeniero Químico ; en colaboración con :
María de la Cruz Alejandra Flores Trevilla

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcali, Edo. de Méx., a 30 de Enero de 1995

PRESIDENTE	<u>M. en C. René Miranda Ruvalcaba</u>
VOCAL	<u>M. en C. José Guillermo Penieres Carrillo</u>
SECRETARIO	<u>M en C. Enrique Angeles Anguiano</u>
PRIMER SUPLENTE	<u>M. en C. Olivia García Mellado</u>
SEGUNDO SUPLENTE	<u>Q.F.B. Brigida del Carmen Camacho</u>

A mis Padres

Miguel

y

Consuelo

Gracias por el apoyo, confianza y el amor incondicional que me han dado desde mi niñez.

A mis hermanas

Miguel,

Carlos y

Eduardo

Gracias por el impulso que me han dado y por todos los momentos que hemos compartido juntos.

A ti Memo

Gracias por compartir conmigo tus talentos, paciencia y por todos los momentos difíciles y bonitos que hemos pasado.

A mis compañeras y amigos

El progreso tiene su recompensa.

A la FES Cuautitlán

Gracias a ésta Institución por la oportunidad que me dió de haber sido mi recinto educativo profesional.

A mis Padres

Moisés

y

María

Por confiar en mí, que a pesar de la distancia sabían que podía lograr mis propósitos. Gracias por su amor y apoyo.

A mis hermanos

Ma. del Carmen,

Clara Luz,

Moisés y

Rosa Aurora

Por la gran amistad y apoyo que existe entre nosotros, y el amor que como hermanos sentimos.

A ti Ale

Gracias por todos los bellos momentos que compartimos en el transcurso de la carrera, por tu apoyo, paciencia y en especial tu incomparable amor.

A mis compañeros y amigos

Por los momentos buenos y malos que pasamos juntos, Gracias.

A todas aquellas personas que hicieron posible mi estancia aquí en México. Gracias por su amistad y paciencia.

A nuestros maestros

**Gracias, por las experiencias y
conocimientos compartidos.**

A el M. en C. José Guillermo Penieres Carrillo

**Gracias por la oportunidad de haber sido nuestro
director de tesis, pero en especial por el apoyo,
conocimientos y amistad que nos ha brindado.**

*A la M. en C. Olivia García Mellado y
el Dr. Cecilio Álvarez Toledano*

Gracias, por su valiosa colaboración.

**AGRADECEMOS A LA DGAPA-UNAM EL
FINANCIAMIENTO DEL PRESENTE
TRABAJO, MEDIANTE EL PROYECTO
DO-104593**

EL PRESENTE TRABAJO SE REALIZÓ EN EL LABORATORIO DE INVESTIGACIÓN DE QUÍMICA ORGÁNICA (L-121) DE LA FES-CUAUTITLÁN-UNAM Y EN EL LABORATORIO (L 2-3) DEL INSTITUTO DE QUÍMICA-UNAM, BAJO LA DIRECCIÓN DEL M. en C. JOSÉ GUILLERMO PENIERES CARRILLO.

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN	1
II.1. GENERALIDADES	
1.1. Grupo funcional oxima	2
1.1.1. Nomenclatura	2
1.1.2. Síntesis	3
1.2. Transposición de Beckmann	3
II.2. ϵ-CAPROLACTAMA	5
2.1. Propiedades físicas	5
2.2. Toxicología	7
2.3. Métodos sintéticos	8
2.4. Métodos industriales	10
2.5. Usos	12
2.6. Polimerización	13
2.7. Producción en México	14
2.8. Exportación e importación	15
2.9. Transporte	16
II.3. BENTONITA	16
II.4. FUENTES DE IRRADIACIÓN ENERGÉTICA	18
III. PARTE EXPERIMENTAL	
3.1. Métodos y aparatos	26
3.2. Obtención de ϵ -caprolactama a partir de ciclohexanona y clorhidrato de hidroxilamina	26
IV. DISCUSIÓN Y RESULTADOS	28
V. CONCLUSIONES	32
VI. REFERENCIAS	33
VII. APÉNDICE	36

I. INTRODUCCIÓN

Los primeros registros que se tienen del uso de catalizadores datan desde 1836 y aun hasta la fecha se siguen utilizando como una forma innovadora de realizar transformaciones químicas, debido a sus ventajas que estriban en el efecto selectivo, en las condiciones suaves de reacción, en tiempos cortos y, en algunos casos, en que se requieren cantidades pequeñas de catalizador para formar grandes cantidades del producto.

Por otro lado, el uso de arcillas naturales para catalizar reacciones orgánicas, se ha venido desarrollando desde hace ya varios años, siendo un ejemplo de éstas la bentonita.

Así, el empleo de una arcilla bentonítica como catalizador toma interés por las ventajas que proporciona en diversas reacciones orgánicas, además de ser un material nacional fácil de adquirir y económico.

A partir de 1939 en que se descubrió que la ϵ -caprolactama se podía polimerizar para dar como resultado el nylon 6, se desarrolló una alta demanda en el mercado, a consecuencia de que de este polímero se pueden obtener una variedad de productos útiles en la vida cotidiana del hombre.

Diferentes tipos de irradiación como las de microondas, ultrasonido y luz infrarroja, se están utilizando recientemente como una nueva modalidad para realizar transformaciones químicas, dado que proporcionan mejores resultados, en algunos casos, sobre los métodos clásicos utilizados en síntesis orgánica.

En el presente trabajo se informa acerca de la producción de ϵ -caprolactama a partir de la ciclohexanona e hidroxilamina, utilizando una arcilla bentonítica de origen nacional, como catalizador empleando diferentes fuentes de irradiación energética (térmica, microondas, ultrasonido y luz infrarroja), en presencia de NaOH, KOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3 o en ausencia de éstas.

Asimismo, se demuestra la capacidad catalítica de una arcilla bentonítica de origen nacional en la transposición de Beckmann.

A su vez, se determina el mínimo tiempo para la obtención de la ϵ -caprolactama con el máximo rendimiento, con las distintas fuentes de energía y diferentes bases utilizadas, empleando la cromatografía de gases, para cuantificar los resultados obtenidos.

Además, se muestra un panorama general de la producción de ϵ -caprolactama a nivel nacional.

II.1 GENERALIDADES

1.1. GRUPO FUNCIONAL OXIMA

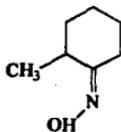
Se llaman oximas¹ a los compuestos que poseen al grupo oximino (oximido, isonitroso), =N-OH. Estos compuestos son derivados de los aldehídos y de las cetonas, formando dos grandes clases: las aldioximas (RCH:NOH) y las cetoximas (RR'C:NOH). Además se conocen monoximas y dioximas de compuestos dicarbonílicos, tales como las dicetonas y las quinonas.

Dado que no existe una convención uniforme para designar la estereoquímica de las oximas en la literatura química, en el presente trabajo las siguientes convenciones son usadas:

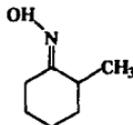
1.1.1. NOMENCLATURA

Los nombres comunes de las oximas se forman añadiendo la palabra *oxima* al nombre del aldehído o de la cetona de origen. La configuración geométrica, se designa con los prefijos *sin* o *anti*, antepuesto al nombre del compuesto.

a) La configuración de una cetoxima es referida como *sin* o *anti* cuando el grupo oxhidrilo se encuentra *cis* o *trans*, respectivamente, al primer grupo nombrado, adicionando el prefijo *sin* o *anti* al nombre del compuesto.

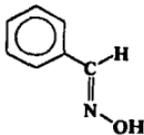


sin 2-Metilciclohexanoxima

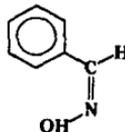


anti 2-Metilciclohexanoxima

b) La configuración de una aldioxima es referida como *sin* o *anti* respecto al hidrógeno de la aldioxima. Anteriormente, en la literatura química se nombraba como α (*sin*) y β (*anti*).



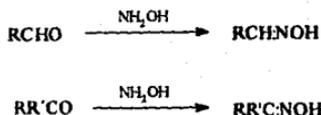
sin - Benzaldoxima



anti - Benzaldoxima

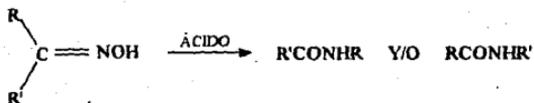
1.1.2. SÍNTESIS

Las oximas se preparan ordinariamente por la adición de la hidroxilamina sobre un aldehído o una cetona.



1.2. TRANSPOSICIÓN DE BECKMANN

La transposición de una cetoxima o aldoxima a la correspondiente amida se descubrió en 1886 por E. Beckmann, y es conocida como la transposición de Beckmann.² Esta reacción tiene lugar por la adición de un ácido, incluyendo ácidos de Lewis:



R, R' = H, Arilo, Alquilo

Los agentes ácidos más comunes son: ácido sulfúrico concentrado, pentacloruro fosforoso, ácido clorhídrico en una mezcla ácido acético/anhidrido acético y ácidos de Lewis como AlCl_3 , FeCl_3 y AlBr_3 .

La transposición de Beckmann es usada frecuentemente para determinar la estructura de cetonas, mediante la identificación del ácido y la amina que se obtiene por hidrólisis de la amida formada en la transposición.

El mecanismo de reacción propuesto consiste en una migración que generalmente es estereoespecífica, de manera que el grupo migrante está colocado en posición *anti* al oxhidrilo de la oxima, (fig. 1) aunque se han reportado datos que indican una transposición *syn*.³

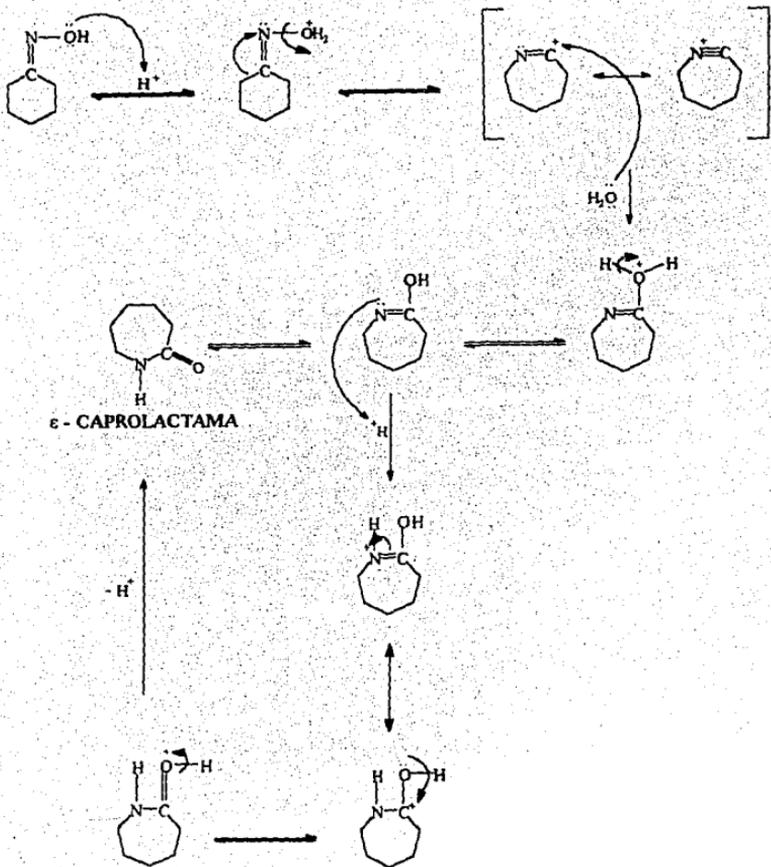


Fig. 1 Mecanismo de reacción para la obtención de ε-caprolactama

Desde su descubrimiento, se han llevado a cabo una serie de investigaciones importantes sobre el uso de esta reacción: por ejemplo, en 1945 se descubrió que la oxima de la ciclohexanona puede convertirse a ε-caprolactama en fase vapor, mediante un catalizador deshidrogenante.⁴

II.2. ϵ -CAPROLACTAMA

2.1. PROPIEDADES FÍSICAS

La ϵ -caprolactama tiene coloración blanca, es higroscópica y cristalina, solidifica a temperatura ambiente y tiene olor característico. Es muy soluble en agua y en disolventes orgánicos comunes y es poco soluble en hidrocarburos alifáticos de alto peso molecular. La ϵ -caprolactama líquida es un poderoso disolvente para compuestos orgánicos polares.

A continuación se muestran algunas de las propiedades físicas de la ϵ -caprolactama

PROPIEDADES FÍSICAS⁵⁻¹⁰

Pto. de fusión, (°C)	69.30
Densidad a 77 °C, (g/cm ³)	1.02
Pto. de ebullición, (°C)	226.90
a 1 atm	180.00
a 0.065 atm	150.00
a 0.026 atm	132.00
a 0.013 atm	115.50
Índice de refracción	
a 40 °C	1.4935
a 31 °C	1.4965
Viscosidad cP, (Kg/m s)	
a 70 °C	12.3
a 78 °C	9.0
a 80 °C	8.5
a 90 °C	6.1
Calor específico, cal/(g °C)	
sólido	
a 25 °C	0.329
a 28.5 °C	0.320
a 35 °C	0.339
Líquido	
a 70 °C	0.505
a 80 °C	0.542
a 110 °C	0.576

Líquido		
	a 140 °C	0.598
	a 178 °C	0.623
vapor		
	a 100 °C	0.391
Calor de fusión, cal/g		26.010
Calor de vaporización a 80 °C, cal/g		122.130
Calor de combustión (líquido a 25 °C), cal/g		-7624.283
Calor de formación (líquido a 25 °C), cal/g		-678.770
Pto. de flash,* °C		125.00
Pto de inflamación, °C		140.00

SOLUBILIDAD DE LA ϵ -CAPROLACTAMA

Disolvente	Temperatura, (°C)	Solubilidad, g/100 g Disolvente
Agua	25	525.0
1,2,3-Tricloropropano	18	95.0
1,2-Dicloroetano	18	95.0
1,4-Diclorobutano	10	85.0
1,3 Dicloropropano	18	90.0
Ciclohexano	20	2.0
	30	2.4
	40	7.3
	50	22.7
Ciclohexanol	20	82.0
	30	111.0
	40	154.0
	50	223.0
Ciclohexanona	20	53.0
	30	73.0
	40	120.0
	50	214.0
Metilacetona	20	53.0
	30	84.0
	40	94.0
	50	280.0

* punto en que el fluido se convierte en dos fases

Disolvente	Temperatura, (°C)	Solubilidad, g/100 g Disolvente
Acetato de etilo	20	32.0
	30	50.0
	40	94.0
	50	195.0
p-Xileno	20	16.0
	30	37.0
	40	75.0
	50	163.0
Tolueno	20	35.0
	30	58.0
	40	104.0
	50	198.0

PUNTO DE FUSION PARA EL SISTEMA ε-CAPROLACTAMA / AGUA

Agua (% peso)	Temperatura (°C)
0	69.3
10	39.5
20	11.5
30	-10.0
34	-18.0
50	-12.0
100	0.0

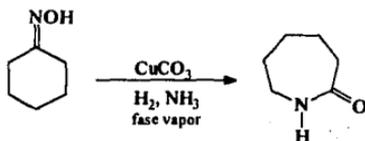
2.2. TOXICOLOGÍA

La ε-caprolactama tiene un bajo orden de toxicidad como se muestra en los resultados de varias pruebas toxicológicas.^{11,5} La dosis letal media (DL) por inhalación humana es de 100 ppm.

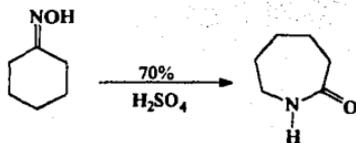
No presenta un peligro apreciable para la salud si se maneja propiamente. La exposición prolongada al polvo o vapores de la ε-caprolactama produce irritación a los ojos, membranas de las mucosas y la piel; su inhalación podría causar irritación de las vías respiratorias.¹² Un número pequeño de individuos pueden ser sensibles a la ε-caprolactama y sufrir reacciones alérgicas en exposiciones subsecuentes. Un cuidadoso lavado con agua o con jabón y agua, normalmente es suficiente para eliminarla de las partes contaminadas del cuerpo; no es mutagénica¹³ ni carcinógena.¹⁴

2.3. MÉTODOS SINTÉTICOS

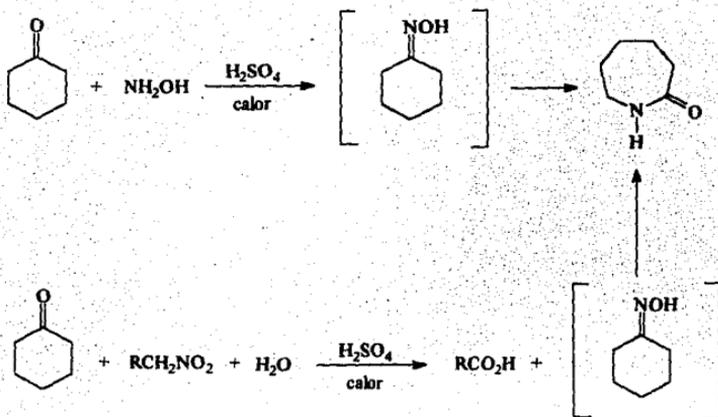
La ϵ -caprolactama es obtenida a partir de la oxima de la ciclohexanona mediante la transposición de Beckmann en fase vapor en presencia de un catalizador deshidrogenante⁴



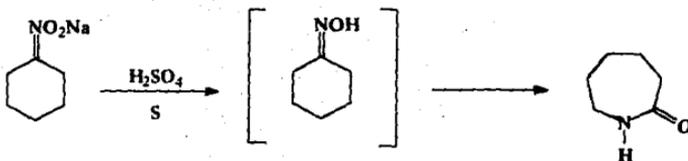
También puede ser preparada directamente de la oxima de la ciclohexanona por refujo con ácido sulfúrico al 70%.¹⁵



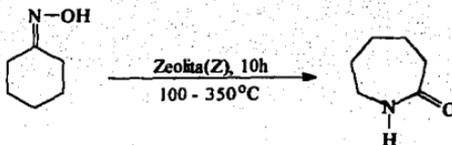
Partiendo de la ciclohexanona, hidroxilamina y ácido sulfúrico,¹⁶⁻¹⁸ se lleva a cabo la transposición de Beckmann con la formación *in situ* de la oxima de la ciclohexanona para dar la ϵ -caprolactama o también es posible utilizar un nitroalcano primario como fuente de hidroxilamina,¹⁹ mediante una reducción electrolítica del mismo.



La sal de sodio aci-nitrociclohexano, cuando se adiciona a ácido sulfúrico caliente y azufre, da la lactama correspondiente.²⁰ En este caso, la oxima intermediaria es probablemente formada por la reducción misma de la aci-sal.^{21,22}



Recientemente, Sato y colaboradores²³ reportaron que a partir de la oxima de la ciclohexanona en fase vapor y zeolita (Z) como catalizador, se obtiene la ϵ -caprolactama mediante la transposición de Beckmann, en un tiempo de 10 h.



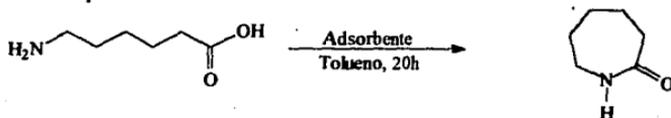
Z-1 (Si/Al = 40)

45%

Z-2 (Si/Al = 1640)

86%

Por otra parte Ogawa y colaboradores²⁴ sintetizaron la ϵ -caprolactama, sometiendo a reflujo una suspensión del ácido 6-aminocaproico adsorbido en una zeolita, sílica gel o alúmina, en tolueno y durante un tiempo de 20 h.



Adsorbente

%

Ninguno

22.8

SiO₂

89.6

SiO₂ (DMF)

44.7

Al₂O₃

78.9

Al₂O₃ (DMF)

5.9

Zeolita

99.1

Zeolita (DMF)

6.4

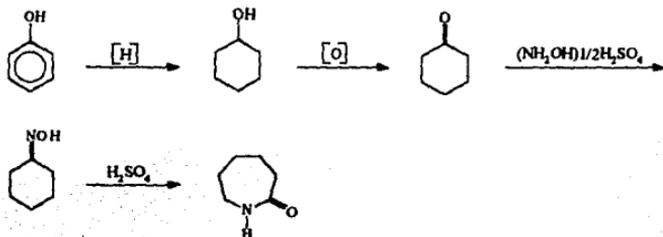
2.4. MÉTODOS INDUSTRIALES

Una gran parte de los procesos comerciales industriales para producir ϵ -caprolactama se hace a partir de tolueno o benceno, cada uno de los cuales se obtienen en refinerías Benceno-Tolueno-Xileno (BTX).

A nivel industrial existen tres métodos principales para la producción de la ϵ -caprolactama: proceso DSM (método utilizado en México), proceso SNIA-VISCOSA, y proceso TORAY (estos últimos utilizados en otros países).

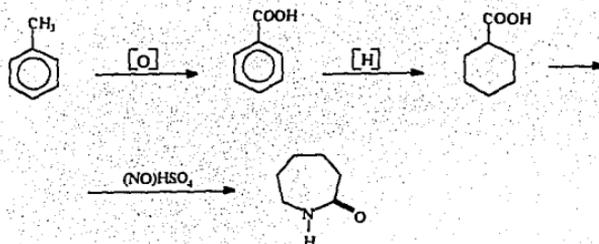
PROCESO DSM

La ϵ -caprolactama se produce via transposición de Beckmann de la oxima de la ciclohexanona por la adición de ácido sulfúrico, a su vez la oxima es producida a partir de la ciclohexanona mediante el empleo de sulfato de hidroxilamina. La ciclohexanona se prepara a partir de fenol mediante dos etapas: en la primera, se lleva a cabo la hidrogenación catalítica del fenol para pasar a ciclohexanol y la etapa subsecuente es una deshidrogenación, en donde el ciclohexanol reacciona en fase gaseosa (aire) para producir la ciclohexanona.²⁵



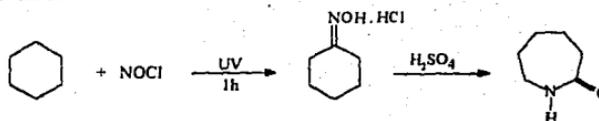
PROCESO SNIA-VISCOSA

A partir de tolueno se obtiene ácido benzoico por oxidación catalítica con aire. El ácido benzoico es hidrogenado sobre un catalizador de paladio para dar ácido ciclohexanocarboxílico; éste es convertido directamente a ϵ -caprolactama cruda por nitrosación con bisulfato de nitrosilo.



PROCESO TORAY

La fotonitrosación de ciclohexano o proceso PNC, resulta de la conversión directa de ciclohexano a clorhidrato de la oxima de la ciclohexanona, por la reacción de cloruro de nitrosilo en presencia de luz ultravioleta.²⁶



2.5. USOS

El descubrimiento del carácter polimérico de la ϵ -caprolactama vino a revolucionar el campo textil de fibras sintéticas en sus inicios, debido a que este polímero se puede obtener de forma más simple que su similar nylon 6-6, material que existía en el mercado tiempo antes que el nylon 6 y con el cual compete, tomando en la actualidad la primera posición en producción, dadas las ventajas que posee como son: recuperación elástica, afinidad tintórea, estabilidad térmica, además de tener un punto de fusión menor que el nylon 6-6 lo que implica una considerable diferencia en la aplicación de energía térmica, factor indispensable para llevar a cabo la polimerización.

En los últimos años se han venido encontrando interesantes e importantes aplicaciones al polímero de la ϵ -caprolactama, no tan sólo en la industria textil, sino también en la industria de maquinado de partes mecánicas, que se utilizan en la industria siderúrgica, del papel, refresquera (en la sección de embotellamiento), así como en la industria llantera (hilado de llantas).

Al respecto, dentro del maquilado de partes mecánicas que se hacen en México bajo la firma NYLOAMID, están:

a) barra de 2 - 20 pulg de diámetro.

b) placas con espesor de 1/4 - 2 pulg con diversas dimensiones: 61x61, 66x66, 84x84, 100x100, 125x125 y 160x160 cm, con aplicación en engranes, guías axiales, dispositivos de sujeción y piezas de rodamientos.

c) tubos para usar en cojinetes, engranes, anillos, poleas y algunos sellos mecánicos.

Por otra parte, la firma FEMNSA fabrica también placas, además de cilindros para ruedas de patines hidráulicos.

Como se puede ver, la ϵ -caprolactama no tiene un uso directo, sino que debe ser transformada para tener aplicación. Cada tipo de material que se desee obtener a partir de ella, tiene un proceso diferente, aunque el producto final sea el nylon 6; por ejemplo, NYLOAMID, en función del tipo de material a producir, agrega o no al proceso de polimerización, agentes que mejoren ciertas características del polímero, como es la disminución del coeficiente de fricción, lo que implica menor desgaste al material. En consecuencia de las características que se le pueden dar al nylon 6, éste es capaz de sustituir al acero.

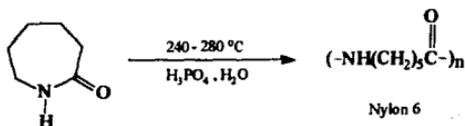
2.6. REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN

La polimerización de sustancias monoméricas como las lactamas, requieren la apertura del anillo y el subsecuente crecimiento lineal para obtener el peso molecular deseado.

El nylon 6 es producido industrialmente a partir de la ϵ -caprolactama por proceso "batch" o continuo.

En cualquier operación, ya sea continuo o por lotes, la ϵ -caprolactama es calentada aproximadamente a 240-280°C en presencia de un catalizador como el ácido fosfórico acuoso. Cuando la hidrólisis toma lugar, el anillo se abre y la polimerización ocurre. Mientras la reacción se está realizando, el monómero que no reaccionó es constantemente removido y reciclado. El paso final del proceso es la unión de las cadenas hasta alcanzar un peso molecular apropiado, mediante la remoción de agua.

El peso molecular es controlado por terminadores de cadena (como el ácido acético), así como por la duración de la etapa de polimerización. La mezcla polímero-monomero se pelletiza. El monómero y las fracciones de bajo peso molecular u oligómeros se pueden eliminar por extracción con agua caliente y los "pellets" resultantes posteriormente son secados.



2.7. PRODUCCIÓN EN MÉXICO

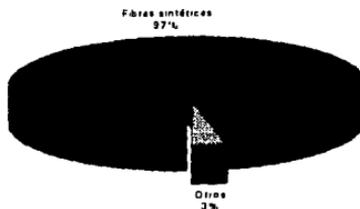
En México, la ϵ -caprolactama es producida por la empresa UNIVEX, S.A., (tabla 2.1) la cual tiene una capacidad instalada de 75 000 tons. La compañía se fundó en 1968 y ha desarrollado una tecnología holandesa de la firma Dutch States Mines (DSM).

TABLA 2.1 Producción de ϵ -caprolactama en México.²⁷

	1990	1991	1992
Capacidad Instalada (tons)	75 000	75 000	75 000
Producción (tons)	71 100	75 039	75 509
Millones de NS	237 277	271 546	257 335

Las empresas agrupadas bajo el nombre de AKRA (Nylon de México y Fibras Químicas) y CELANESE, demandan cerca del 97% de la producción total (fig. 2.1); el porcentaje restante lo ocupan Fibras Sintéticas, S.A. y KIMEX, S.A.

PRODUCCIÓN COMERCIAL DE ε-CAPROLACTAMA



Gráfica 2.1

2.8. EXPORTACIÓN E IMPORTACIÓN

México no es un país autosuficiente en la producción de ε-caprolactama (tabla 2.2). El Anuario Estadístico de la Industria Química Mexicana y la Secretaría de Comercio y Fomento Industrial, muestran la necesidad que tiene el país de importar esta materia prima para satisfacer la demanda nacional.

TABLA 2.2 Exportación e importación de ε-caprolactama en México.²⁸

	1990	1991	1992
Importación (tons)	1 374	733	309
Millones de NS	6 792	3 946	1 694
Exportación (tons)	2 516	1 541	2 562
Millones de NS	10 261	7 305	9 096

2.9 TRANSPORTE

Las hojuelas de ϵ -caprolactama son empacadas en bolsas multicapas laminares de papel, además de una bolsa de polietileno interna. Debe ser almacenada en un ambiente seco y dado que la ϵ -caprolactama fundida reacciona rápidamente con el oxígeno, es almacenada a 75°C en recipientes sellados, con atmósfera de nitrógeno conteniendo menos de 5 ppm de oxígeno. Normalmente es transportada en carretanques o vagones de ferrocarril de aluminio o de acero inoxidable.

IL3 BENTONITA

La bentonita es una arcilla formada por la descomposición *in situ* de las cenizas volcánicas; ésta presenta la siguiente clasificación:²⁹

REINO	Mineral
FAMILIA	Silicatos
SUBCLASE	Filosilicatos
GRUPO	Smectita (o Montmorillonita)
SUBGRUPO	Montmorillonitas
ESPECIES	Montmorillonita y Beidelita

El nombre de Bentonita es aplicado por primera vez en 1898 por Knight, a una arcilla altamente coloidal encontrada cerca de Fort Benton, Wyoming.

En la actualidad Wright,³⁰ aplica la definición de bentonita a todos aquellos suelos que contienen más del 50% de minerales del subgrupo de las montmorillonitas, con otros minerales presentes diferentes del grupo de la smectita, como la illita y la kaolinita.

El nombre de montmorillonita se propuso originalmente para un mineral de Montmorillon, Francia, por Damour y Salvetal en 1847 y posteriormente en 1945, se establece como el nombre de un grupo de arcillas de origen volcánico distribuidas principalmente en Estados Unidos de Norte América, Italia, Nueva Zelanda, África del Norte, Argentina, Inglaterra, Alemania, Comunidad de Estados Independientes (ex Unión Soviética) y Canadá.^{31,32} En nuestro país, primordialmente en los estados de Tlaxcala, Morelos, Durango y Puebla, se explota un mineral rico en la montmorillonita, la **BENTONITA** (conocida comercialmente con el nombre de Tonsil Optimum Extra).³¹ En este sentido, existe un amplio estudio sobre la estructura de las arcillas bentoníticas.³⁴

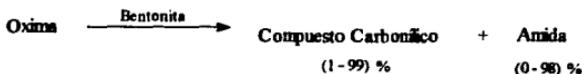
La bentonita de origen nacional se utiliza a nivel industrial como clarificante de aceites y grasas, principalmente; en laboratorios de química se ha usado como fase estacionaria en columnas de cromatografía y posteriormente ha sido empleada para realizar diferentes tipos de reacciones orgánicas.

El primer trabajo reportado en la literatura química realizado en nuestro país empleando esta arcilla, consiste en la reacción de apertura de oxiranos de productos naturales.³⁵



Debido a las propiedades superficiales de la bentonita, se ha utilizado en nuestro país, desde hace poco más de una década, como catalizador y/o soporte³⁶⁻⁵⁰ en diversos procesos químicos, llevándose a cabo bajo condiciones suaves de reacción y altamente selectivas. Algunos trabajos realizados son los siguientes:

Regeneración de aldehídos y cetonas a partir de la oxima correspondiente⁵¹



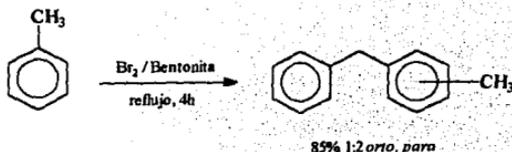
Hidrólisis selectiva de éteres de tetrahidropiranió⁵²



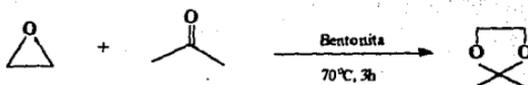
R = THP
R = OMe

R' = H 86%
R' = OMe 74%

Formación de difenilmetanos sustituidos⁵³



Formación de 1,3-dioxolanos⁵⁴



II.4 FUENTES DE IRRADIACIÓN ENERGÉTICA

MICROONDAS

Las microondas son energía electromagnética. La radiación electromagnética es energía transmitida a través del espacio en forma de ondas y se caracteriza por su longitud de onda (λ , distancia entre la cresta de una onda con respecto a ondas próximas) y por su frecuencia (ν , número de ciclos por segundo; 1 ciclo/seg = 1 Hz). La energía de microondas es una radiación no ionizante que causa movimiento molecular por migración de iones y rotación de dipolos; el intervalo de frecuencia de un aparato de microondas es de 300 a 300 000 MHz con una longitud de onda de 10^{-2} a 1 m (fig. 4.1).

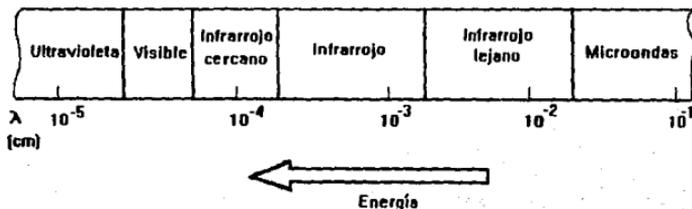


Fig. 4.1 Espectro electromagnético

Existen cuatro frecuencias, en MHz, de microondas que están establecidas para uso industrial y científico: 915 ± 25 , 2450 ± 13 , 5800 ± 75 , y $22\ 25 \pm 125$. De estas frecuencias, la de 2450 MHz es la más comúnmente utilizada en horno de microondas doméstico.

A nivel científico la energía de microondas ha sido utilizada en diferentes campos de la investigación como el biológico, mineral y médico (por ejemplo, en la preparación de radiofármacos de corta vida, disolución de muestras geológicas, tratamiento de cáncer de piel y también se ha empleado recientemente en procesos químicos).

El instrumento de microondas utilizado para llevar a cabo las reacciones, generalmente es un horno doméstico que consta de 6 principales componentes:

1. Generador de microondas (llamado magnetrón).
2. La guía de onda.
3. La cavidad del horno de microondas.
4. Agitador.
5. Circulador.
6. Base giratoria.

La energía de microondas es producida por el magnetrón, que es un diodo cilíndrico (tubo termoelectrónico) con un ánodo y un cátodo que oscilan rápidamente produciendo cierta frecuencia que es transmitida a través del espacio en forma de onda e introducida directamente dentro de la cavidad del horno (esquema 4.2).

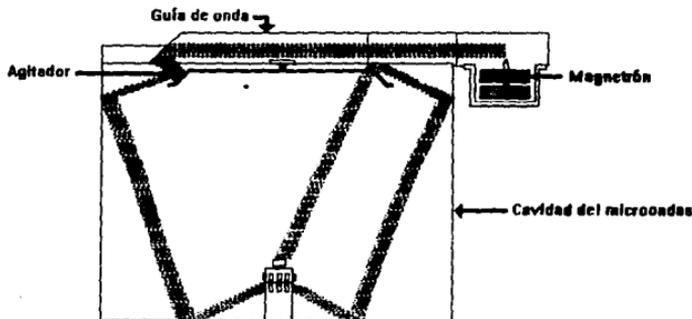


fig. 4.2 Esquema de un horno de microondas.

Cuando las microondas inciden sobre una muestra, la energía es absorbida (por ejemplo, en los materiales plásticos) a una velocidad que depende de su factor de disipación (cantidad de energía de microondas perdida como calor) y del poder de penetración, el cual se considera infinito en materiales transparentes, pero es cero cuando los materiales son reflectivos tales como los metales; por consiguiente, el poder medio de penetración varía con las propiedades dieléctricas de la muestra.

En 1974 se empleó la irradiación de microondas por primera vez en un laboratorio, para la determinación de la humedad y cenizas en el control de algunos procesos de tipo "batch" de productos inorgánicos, observándose una disminución en el tiempo de análisis.

No obstante de ser un método eficiente, la utilización del horno de microondas se encontraba limitado por el uso de disolventes, ya que éstos generan elevadas temperaturas y consecuentemente altas presiones dentro del sistema, lo que puede conducir a violentas explosiones. Esto motivó a que generalmente se trabaje en escala micro.

Villemín⁵⁵ y Gutiérrez⁵⁶ dan una alternativa para realizar reacciones orgánicas utilizando reactivos soportados sin el empleo de disolvente para este tipo de irradiación energética, eliminando así problemas experimentales.

Como ejemplo, a continuación se muestra (tabla 4.1) uno de los trabajos reportados utilizando bentonita y microondas, para la síntesis de nitrilos aromáticos.⁵⁷

Tabla 4.1 Síntesis directa de aldehídos a nitrilos

ALDEHIDO	% CONVERSIÓN
Benzaldehído	50
4-Hidroxibenzaldehído	69
2,3,4-Trimetoxibenzaldehído	64
4-Nitrobenzaldehído	0
2,4-Diclorobenzaldehído	38
2-Hidroxí-5-bromobenzaldehído	2
3-Hidroxibenzaldehído	85
Cinamaldehído	60
2-Hidroxinaftaldehído	46

ULTRASONIDO

Ultrasonido es el nombre que se da a las ondas de sonido con frecuencias elevadas imperceptibles para el oído humano, por ejemplo >16 kHz (fig. 4.3). El ultrasonido es transmitido a través de cualquier sustancia ya sea un sólido, líquido o gas, las cuales deben presentar propiedades elásticas. El movimiento de la vibración de un cuerpo (por ejemplo, una fuente de sonido) es transmitido a las moléculas del medio, cada uno de los cuales comunica esta vibración a una molécula cercana antes de que vuelva a su estado normal.

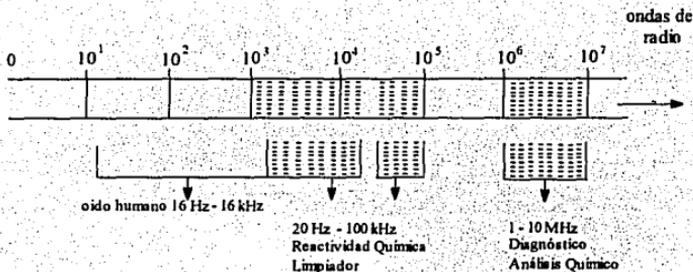


Fig. 4.3 Frecuencias de sonido en Hz.

Para los líquidos y los gases, la oscilación de la molécula toma lugar en la dirección de la onda, produciendo ondas longitudinales (fig. 4.4a). Los sólidos, sin embargo, presentan una elasticidad cortante, dando lugar a ondas transversales en las cuales el movimiento de la molécula toma un lugar perpendicular a la dirección de las ondas (fig. 4.4 b).

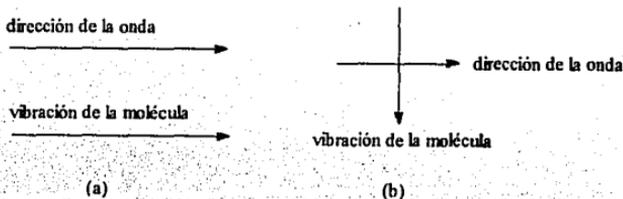


Fig 4.4 La onda y el movimiento de la molécula. (a) ondas longitudinales, (b) ondas transversales.

Los tipos de ultrasonido utilizados en química, se dividen de acuerdo a el poder del ultrasonido:

1. alta energía (baja frecuencia), 20 - 100 kHz, usado para limpiar, para efectos de reactividad química, emulsificación, etc.
2. baja energía (alta frecuencia), en el rango de 2 - 10 MHz, usado en exámenes médicos, análisis químico, etc.

Por otro lado, debe de entenderse que los efectos sonoquímicos no son el resultado de una interacción directa de la energía sónica con las especies químicas a nivel molecular, ya que las frecuencias empleadas (20 kHz - 10 Mhz), son tan bajas aún, para provocar movimientos rotacionales.

El poder del ultrasonido provee una forma de energía diferente a las normalmente empleadas en reacciones químicas, por ejemplo el calor, la luz y la presión. El ultrasonido produce estos efectos via burbujas de cavitación.

Cuando las ondas ultrasónicas pasan a través de un medio, las moléculas experimentan oscilaciones, las cuales generan regiones de compresión y rarefacción^{58,59} (fig 4.5).

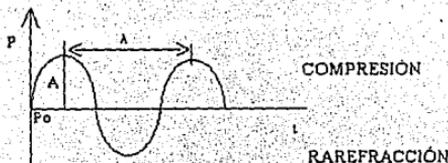


Fig. 4.5 Región de compresión y rarefacción de una burbuja de cavitación.

La presión negativa en la región de rarefacción da lugar a la formación de burbujas, las cuales pueden estar ocupadas por un gas, vapor de un líquido o totalmente vacías, dependiendo de la presión.

En líquidos, las fuerzas intermoleculares juegan un papel importante favoreciendo la cohesión, representada macroscópicamente por la volatilidad, viscosidad, tensión superficial, etc. Esta cohesión puede ser desorganizada por la presencia de impurezas heterogéneas, burbujas de gas, partículas sólidas, las cuales constituyen puntos débiles en la estructura de la molécula. Si la amplitud de la onda de ultrasonido es grande durante el periodo de rarefacción, se genera energía capaz de romper los enlaces intermoleculares, dando lugar a la formación de una burbuja cavitacional.

Las burbujas ocupadas por gas o vapor son inestables y durante el periodo de compresión ocurre un violento colapso. Una cavidad de pocos micrones desaparece en un tiempo menor de 10⁻⁶ segundos. Estas condiciones adiabáticas generan altas presiones y temperaturas, las cuales generalmente son consideradas junto con el choque de la onda que se produce al mismo tiempo, como responsable de las consecuencias químicas del colapso. La reacción sonoquímica ocurre en la cavidad o en el contorno inmediato (fig 4.6).

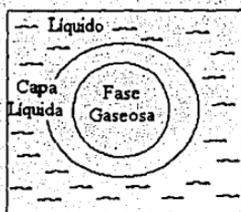


Fig. 4.6 Zonas de la cavitación en donde se efectúa la sonoquímica

La sonoquímica tiene una mayor aplicación en sistemas homogéneos líquido-líquido debido a que el modelo de burbujas de cavitación es mejor entendido. En el caso de sistemas heterogéneos líquido-sólido, la regla de burbujas de cavitación son bastante diferentes.

Durante, el colapso de la burbuja, la forma del sólido es modificada (fig. 4.7), donde el líquido golpea violentamente la superficie. El resultado, al final del colapso, es una erosión de la superficie, fenómeno que se observa al paso del tiempo.

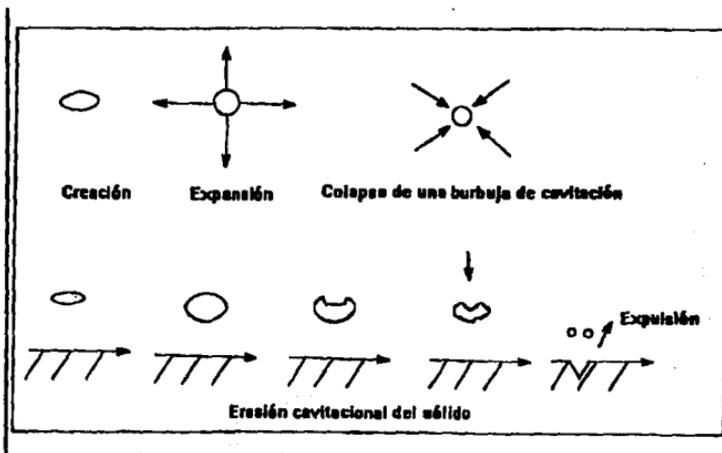


Fig. 4.7 Representación simplificada del fenómeno de cavitación

En los últimos años se ha usado el ultrasonido en síntesis orgánica, organometálica, inorgánica, química de polímeros, tratamientos terapéuticos, diagnósticos médicos y, en otras aplicaciones⁶⁰ como limpiador, desalinizador del agua de mar y formador de emulsiones.

Las reacciones en un aparato de ultrasonido comúnmente se llevan a cabo a temperatura ambiente.

A manera de ejemplo, en la tabla 4.2 se muestran los resultados obtenidos cuando se producen oxidaciones de alcoholes bencílicos y alílicos utilizando MnO_2 /Bentonita y ultrasonido como fuente de energía

Tabla 4.2 Oxidación de alcoholes bencílicos y alílicos⁶¹

ALCOHOL	PRODUCTO	% CONVERSION
Bencílico	Benzaldehído	15
<i>o</i> -Metoxibencílico	<i>o</i> -Metoxibenzaldehído	45
<i>m</i> -Metoxibencílico	<i>m</i> -Metoxibenzaldehído	38
<i>p</i> -Metoxibencílico	<i>p</i> -Metoxibenzaldehído	66
<i>m</i> -Nitrobencílico	<i>m</i> -Nitrobenzaldehído	14
Geraniol	Geranial	47
Neol	Neral	29
Cinámico	Cinamaldehído	39

INFRARROJO

Se conoce con el nombre de región infrarroja a la parte del espectro electromagnético cuya longitud de onda es mayor que la región visible y menor que la región de microondas. La zona de mayor utilidad para la química orgánica, se encuentra entre las longitudes de onda de 2.5 μm a 25 μm , como se muestra en la tabla 4.3

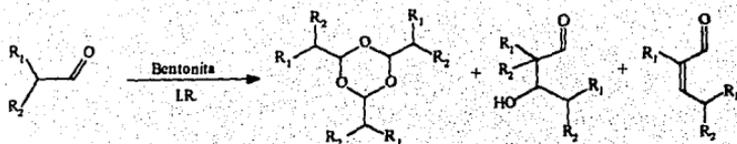
Tabla 4.3 Regiones del Espectro Infrarrojo

Región	Longitud de onda λ en μm	Frecuencia cm^{-1}
Cercano	0.78 - 2.5	3.8×10^{14} - 1.2×10^{14}
Medio	2.5 - 50	1.2×10^{14} - 6×10^{12}
Lejano	50 - 1000	1.2×10^{12} - 3×10^{11}
Más utilizado	2.5 - 25	1.2×10^{14} - 1.2×10^{13}

La energía de las radiaciones de esta región puede ser absorbida por una molécula orgánica y convertirse en energía vibracional molecular, al experimentar un cambio neto en el momento dipolar, como consecuencia de ese movimiento vibratorio o rotatorio.

La absorción de radiación infrarroja se remite a gran parte de especies moleculares, en las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotatorio.

En el esquema 4.1 se muestra la síntesis de trioxanos utilizando infrarrojo como fuente de energía.⁶²



Esquema 4.1

III. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MÉTODOS Y APARATOS

En el transcurso de la experimentación se utilizó clorhidrato de hidroxilamina marca J.T. Baker; ciclohexanona marca J.T. Baker, NaOH marca J.T. Baker, KOH marca Monterrey, Na₂CO₃ marca Reasol, NaHCO₃ marca Allied Chemical, empleando también una muestra auténtica de ϵ -caprolactama marca J.T. Baker y bentonita Tonsil Optimum Extra, de Química Sumex.

El curso de las reacciones para la obtención de la ϵ -caprolactama, se determinó mediante cromatografía en capa fina usando cromatofolios de sílica gel 60 F₂₅₄ Merck y Acetato de etilo como eluyente y vapores de yodo como revelador.

El producto de reacción fue separado mediante cromatografía en columna utilizando sílica gel 60, tamaño de partícula 0.063-0.200 mm (70-230 mesh ASTM) marca Merck.

El producto cristalizado fue analizado mediante espectrometría de masas en un espectrómetro Hewlett Packard 5985 B GC/MS y mediante espectrofotometría de absorción infrarroja utilizando espectrofotómetros Perkin Elmer 283B y Nicolet FT 55X.

Las reacciones con las diferentes fuentes de irradiación energética se llevaron a cabo en:

-Microondas. Se utilizó un horno de microondas doméstico marca Samsung (House Hold) giratorio, modelo MW4700W con una frecuencia de 250 MHz, a su máxima potencia.

-Ultrasonido. Un aparato High Intensity Ultrasonic Processor modelo GE600; 120 volts; serie 17115F, 10 amperes, 600 watts de fuerza y 20 Hz de Frecuencia.

-Infrarrojo. Una lámpara de infrarrojo de uso industrial con un foco de 250 watts, 125 volts, un reóstato de 120 volts de entrada, 50/60 Hz de frecuencia, 10 amperes, 1.4 kilowatt, 0-120/140 volts de salida.

-Térmica. Una mantilla eléctrica, conectada a un reóstato de iguales características, al que se utilizó en la técnica de infrarrojo.

El material de vidrio utilizado en las diferentes fuentes de irradiación fue el siguiente: matraces erlenmeyer de 50 ml para los experimentos realizados en la técnica de microondas y ultrasonido así como un frasco de uso comercial; para la técnica de infrarrojo se usó un matraz de bola de 100 ml con refrigerante, al igual que en la térmica.

Los rendimientos de reacción se determinaron mediante un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard 5890, columna capilar de metilfenilsilicón al 5% de 25 m de longitud, empaque de 1.05 micras y 0.32 mm de ancho, con un integrador Hewlett Packard 3392A y Detector de Ionización a la Flama (D.F.I.).

3.2. OBTENCIÓN DE ϵ -CAPROLACTAMA A PARTIR DE CICLOHEXANONA Y CLORHIDRATO DE HIDROXILAMINA

MÉTODO PRELIMINAR

En un experimento, se colocaron 9g de arcilla, 2 mmol de ciclohexanona, 3 mmol de clorhidrato de hidroxilamina 1g de base (o ninguna) y se puso la mezcla a reaccionar en un horno de microondas, desde un tiempo de 0 hasta 30 minutos. Por cromatografía en capa fina se determinó la formación de la ϵ -caprolactama, usando una muestra auténtica como referencia.

El producto obtenido en esta reacción se extrajo con acetona y el filtrado se concentró y se purificó por cromatografía en columna, empleando sílica gel como fase estacionaria y acetato de

etilo como fase móvil, identificándose a la ϵ -caprolactama por sus espectros de masas e infrarrojo (Apéndice A).

MÉTODO GENERAL

La producción de la ϵ -caprolactama se llevó a cabo poniendo a reaccionar 2 mmol de ciclohexanona, 3 mmol de clorhidrato de hidroxilamina, 9g de bentonita y 1g de una de las diferentes bases (KOH, NaOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3) o sin ella en distintas fuentes de energía (infrarrojo, ultrasonido, microondas, térmica), durante tiempos de 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27 y 30 minutos. Se realizaron las correspondientes extracciones con acetona y las muestras se concentraron a presión reducida, para posteriormente ser analizadas por cromatografía de gases.

IV. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

De manera general, el empleo de la bentonita en la modificación de reacciones orgánicas se ha aprovechado principalmente en base a sus características como catalizador ácido, de Lewis y de Brønsted-Lowry. Por otro lado, la reacción de transposición de Beckmann se favorece cuando se emplean diferentes catalizadores de tipo ácido.

Es así que se planteó originalmente emplear a la arcilla como catalizador en la reacción de obtención de la ϵ -caprolactama en un solo paso, a partir de la ciclohexanona y del clorhidrato de hidroxilamina mediante el uso de diferentes fuentes de energía en ausencia de disolvente en la mezcla de reacción.

En uno de los primeros intentos para lograr esta transformación, empleando irradiación de microondas como fuente energética y bentonita comercial mezclada con ciclohexanona e hidroxilamina, se obtuvo como resultado a la ϵ -caprolactama, en bajo rendimiento. Este producto de reacción se identificó por cromatografía en capa fina y cromatografía de gases, empleando como referencia una muestra auténtica de la misma y por espectrofotometría de Infrarrojo y Espectrometría de Masas (Apéndice A).

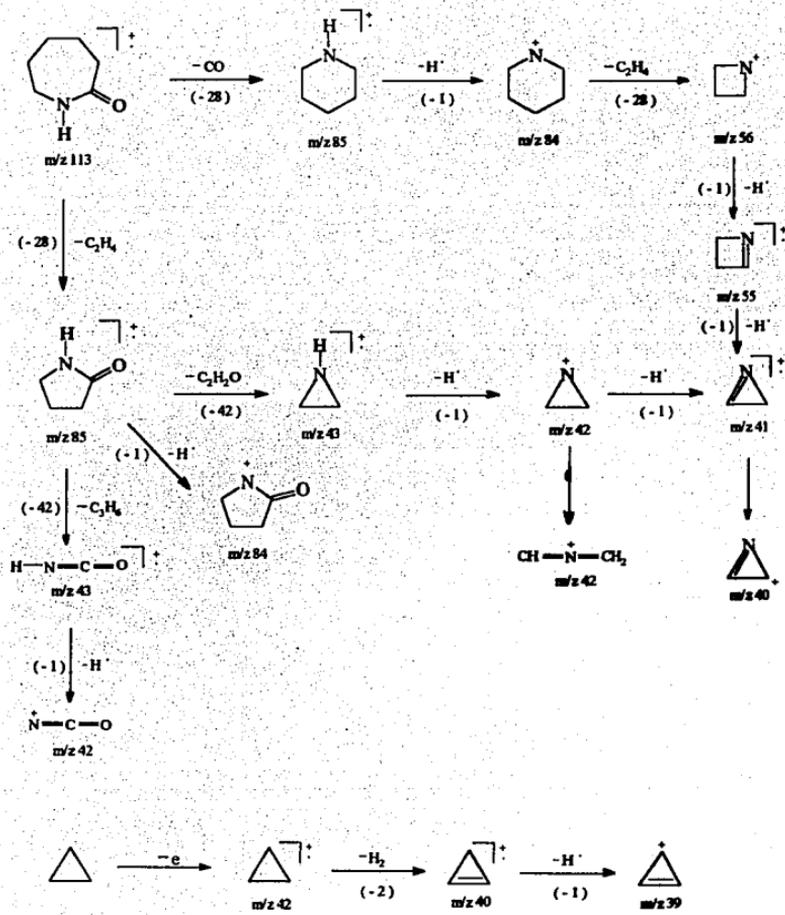
En el espectro de infrarrojo, se observan las siguientes bandas: en 3418 cm^{-1} una banda característica de un enlace N-H libre y en 1656 cm^{-1} una banda que corresponde a un grupo carbonilo de lactama de 7 miembros.

En el espectro de masas se observa una señal de m/z 113 correspondiente al ión molecular, que está de acuerdo en el peso molecular de la ϵ -caprolactama. Además, muestra un patrón de fragmentación que corresponde a la estructura propuesta. En el esquema 5.1 se propone el patrón de fragmentación.

Contando con este antecedente, decidimos mejorar el rendimiento del producto obtenido. El cambio contemplado consistió en modificar la acidez de la mezcla de reacción, considerando dos formas: aumentarla (agregando HCl) y disminuirla (agregando Na_2CO_3). Los resultados que se dieron en el primer caso fueron siempre negativos, después de varias pruebas llevadas a cabo. Sin embargo, observamos que con Na_2CO_3 la reacción procedía con limpieza y con un incremento considerable en el rendimiento de la reacción, identificándose al producto como la ϵ -caprolactama. Estos mismos resultados se obtuvieron después de repetir varias veces el proceso.

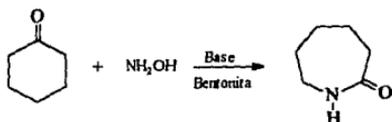
Así, se decidió implementar el uso de diferentes bases (KOH , NaOH , Na_2CO_3 y NaHCO_3) en la reacción para llegar a determinar las condiciones más favorables para la obtención del producto deseado, teniendo como reacción referencia aquella donde no se usaba alguna base.

Los resultados obtenidos, para cada evento se pueden observar en el Apéndice B. Estos resultados se resumen en la tabla 5.1; en ella se presentan los tiempos de reacción de cada evento, en donde la conversión a la ϵ -caprolactama fue máxima.



Esquema 5.1 Patrón de fragmentación de la ϵ -caprolactama

Tabla 5.1 Máxima conversión a ϵ -caprolactama empleando diferentes fuentes energéticas



TECNICA*	BASE	t (min)	% ciclohexanona	% oxima	% ϵ -caprolactama
I.R.	NINGUNA	30	13.192	0.000	86.806
	KOH	30	43.092	13.780	43.128
	NaOH	3	58.176	33.532	8.292
	Na ₂ CO ₃	30	60.200	0.500	39.300
	NaHCO ₃	30	3.628	0.000	96.374
U.S.	NINGUNA	3	96.590	3.283	0.127
	KOH	30	57.668	41.147	1.185
	NaOH	18	61.078	38.248	0.673
	Na ₂ CO ₃	15	55.000	42.308	2.691
	NaHCO ₃	30	43.730	53.373	2.697
M.O.	NINGUNA	27	98.693	1.306	5.129
	KOH	30	57.212	42.642	0.144
	NaOH	6	58.550	39.936	1.514
	Na ₂ CO ₃	30	56.264	0.000	43.736
	NaHCO ₃	24	69.238	1.278	12.483
TÉRMICA	NINGUNA	30	58.260	0.000	41.740
	KOH	21	69.366	3.698	27.359
	NaOH	30	76.948	0.000	23.052
	Na ₂ CO ₃	30	46.348	0.000	50.295
	NaHCO ₃	30	48.940	0.463	53.652

* NOTACION: Infrarrojo (I.R.), Ultrasonido (U.S.), Microondas (M.O.)

De esta tabla, se destacan las siguientes consideraciones, entre otras:

La conversión máxima a ϵ -caprolactama se obtiene cuando se hace uso de irradiación de luz infrarroja y con la participación de NaHCO₃, a un tiempo de 30 minutos. Por otro lado, el empleo del sistema bentonita sin base y energía de ultrasonido, da un rendimiento casi nulo de la ϵ -caprolactama. Sin embargo, se puede observar que presenta la mejor opción para la obtención de la oxima de la ciclohexanona. Este método de obtención de esta oxima es novedoso. Además, tanto el empleo de energía de microondas como el de condiciones térmicas tradicionales, dan resultados de menor relevancia para la obtención de la ϵ -caprolactama y de la oxima de la ciclohexanona.

También, creemos importante señalar que el empleo de bases más fuertes provocan un abatimiento en el rendimiento del producto esperado. Esto está de acuerdo con el planteamiento de Sato y colaboradores²³, en donde explican los resultados reportados en base a que, en ese caso, no

es un sitio ácido sobre la superficie de la zeolita el que promueve la catálisis de la reacción, sino es un centro neutro de silanol el que provoca la reacción. En este sentido, para el caso de nuestro trabajo, consideramos que el empleo de bases débiles tienden a neutralizar la superficie de la bentonita, mientras que bases más fuertes llegan a crear un sistema básico y no neutro, como el que se requiere para esta transformación.

De aquí, es importante señalar que en esta reacción de obtención de la ϵ -caprolactama, no es un catalizador ácido el que se requiere para lograr la reacción de transposición de Beckmann, sino un catalizador neutro con las características estructurales de la arcilla empleada.

Así, el método que emplea la luz infrarroja, NaHCO_3 , bentonita y sin uso de disolventes en la mezcla de reacción, resulta ser novedosa y la mejor opción en la producción de ϵ -caprolactama, en este caso, dado los buenos rendimientos en tiempos cortos de reacción, además de un fácil manejo experimental de la reacción.

V. CONCLUSIONES

1.- Se verificó que el uso de una Bentonita de origen nacional como catalizador, es adecuado para obtener la ϵ -caprolactama vía transposición de Beckmann, en un sólo paso y en medio seco, a partir de la ciclohexanona y clorhidrato de hidroxilamina. Esta ruta representa ser una nueva forma sintética de obtener éste producto comercial, bajo condiciones suaves y tiempos cortos de reacción, comparado con los reportados.

2.- De igual manera se comprobó que el poder catalítico de la arcilla se ve favorecido con el uso de bases débiles.

3.- Se propone que el sitio activo del catalizador bentonita para llevar a cabo la reacción de transposición, no es un sitio ácido, sino es una entidad neutra sobre la superficie externa de la misma. Esto facilita tanto la transposición de la oxima formada *in situ*, como la desorción de la lactama, bajo las condiciones de reacción empleadas.

4.- De las diferentes fuentes de irradiación energéticas utilizadas, la mejor para la producción de la ϵ -caprolactama resultó ser la luz infrarroja. Además, dentro de las diferentes reacciones realizadas con esta fuente energética, los mejores resultados se obtuvieron cuando se utiliza NaHCO_3 como base.

5.- También, es importante mencionar que la técnica de ultrasonido no favorece la obtención de la ϵ -caprolactama, pero si, de manera representativa, a la oxima de la ciclohexanona.

6.- Debido al bajo costo de la bentonita y además de ser un producto nacional fácil de adquirir, sugerimos la importancia de hacer un estudio para llevar a niveles industriales esta nueva ruta sintética, ya que además, tanto el NaHCO_3 como la forma de producir luz infrarroja como parte de este proceso, no representan costos excesivos de inversión.

7.- Se sugiere que éste tipo de estudio se continúe con el empleo de otras cetonas cíclicas y acíclicas, para generalizar el método.

VI. REFERENCIAS

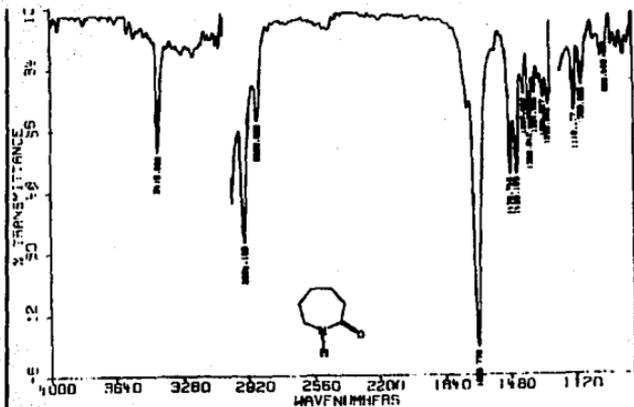
1. R. Kirk, D. Othmer, *Enciclopedia de Tecnología Química*, Uthea, México, D.F., 11, 552, (1962).
2. E. Beckmann, *Ber.*, 19, 988, (1986).
3. P. Lansbury, N. Mancuso, *Tetrahedron Lett.*, 2445, (1963).
4. I. Farbenind, *Organic Reactions*, 11, 31, (1960).
5. *Internal Data*, Allied Corporation, (1980).
6. *ε-Caprolactam*, Technical Bulletin I-14R, Allied Chemical Corporation, Morristown, New Jersey, (1980)
7. *Caprolactam*, Technical Bulletin KL-42001, Bayer Corporation, Leverkusen, FRG, (1975)
8. *ε-Caprolactam*, Technical Bulletin I-14, Allied Chemical Corporation, Morristown, New Jersey, (1958)
9. J. Bonfield, J. Northcott, L. Ettore, *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, Wiley-Interscience New York, 8, 114, (1969)
10. *Chemical Corporation*, Morristown, New Jersey, (1961)
11. *Registry of Toxic Effects of Chemical Substances*, U.S. Dept. of Health, Education and Welfare, NIOSH, Washington, D.C., Jan. (1979)
12. W. Ferguson, D. Wheeler, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 34, 384, (1973)
13. E. Greene, M. Friedman, J. Sherrod, *Environ Mutagenesis*, 1, 399, (1979)
14. *Bioassay of Caprolactam for Carcinogenicity*, American National Cancer Institute DHHS Publication No. NIH 80-1770, Washington, D.C., (1980)
15. I. Farben, *Organic Reactions*, 11, 31, (1960).
16. Novotny, U.S. pat. 2,579,851 (1951) [C.A., 46, 6668, (1952)].
17. Novotny, U.S. pat. 2,569,114 (1951) [C.A., 46, 5078 (1952)].
18. A. Bata, Belg. pat. appl., 449,365 (1948) [C.A., 42, 204 (1948)].
19. B. Hass, E. Riley, *Chem. Revs.*, 32, 373 (1943)
20. (To I.G. Farbenind. A.G.), Fr. pat. 977,095 (1951) [C.A., 47, 9998, (1953)].
21. Hopff, O. Schickh (Badische Anilin und Soda Fabrik), U.S. pat. 2,681,361 (1955) [C.A., 49, 7592 (1955)].
22. G. Donaruma, M. Huber, *J. Org. Chem.*, 21, 965 (1956).
23. H. Sato, K. Hirose, Y. Nakamura, *Chem. Letters*, 1987, (1993).
24. H. Ogawa, K. Nozawa, P. Ahn, *Chem. Soc.*, 1393, (1993).
25. J. Brydson, *Plastics Materials*, 5th. Butterworths, London, 452, (1989)
26. *Hydrocarbon Process.*, Toray Industries, Inc., Nov., 121, (1975)
27. Fuente: Asociación Nacional de la Industria Química (1993)
28. Fuente: Asociación Nacional de la Industria Química y la Secretaría de Comercio y Fomento Industrial (1993)

29. L. Martínez, *Oxidación de Alcoholes en Estado Sólido, Mediante los Métodos de Microondas y Ultrasonido, Utilizando Mni₂/Bentonita*, Tesis de Licenciatura, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM, (1992).
30. P. Wright, *J. Geol. Soc. Aust.*, **15**, 347, (1968).
31. R. Grim, *Clay Mineralogy*, 2nd., McGraw-Hill, New York, (1968).
32. W. Deer, R. Howie, T. Zussman, *An Introduction To The Rock-Forming Minerals*, Logman, London, (1966).
33. *Tierras Decolorantes Superactivas*, Tonsil Mexicana S.A. de C.V., Av. Insurgentes Sur N° 1971, Apartado Postal 19-201 México, D.F.
34. G. Penieres, *Modificación de Reacciones Orgánicas Empleando Reactivos Soportados en una Arcilla Bentonítica de Origen Nacional*, Tesis de Maestría, Facultad de Ciencias Químicas e Industriales División de Posgrado, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, (1992).
35. M. Salmón, G. Penieres, R. Miranda, C. Álvarez, *J. Heterocyclic Chem.* **18**, 1475, (1981).
36. A. Cano, F. Delgado, A. Córdoba, C. Márquez, C. Álvarez, *Synth. Commun.*, **18**, 2051, (1988).
37. A. Ortega, E. Maldonado, *Heterocycles*, **29**, 635, (1989).
38. M. Salmón, E. Ángeles, R. Miranda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1189, (1990).
39. R. Miranda, E. Trejo, A. Cano, *Rev. Latinoamer. Quím.*, **21**, 144, (1990).
40. M. Salmón, E. Ángeles, R. Miranda, *Synth. Commun.*, **16**, 1827, (1986).
41. R. Miranda, H. Cervantes, P. Joseph-Nattan, *Synth. Commun.*, **20**, 153, (1990).
42. A. Cabrera, C. Márquez, N. Rosas, R. Miranda, E. Ángeles, M. Salmón, *Rev. Soc. Quím. Mex.*, **36**, 8, (1992).
43. C. Álvarez, F. Delgado, O. García, G. Penieres, *Synth. Commun.*, **21**, (1991).
44. C. Álvarez, F. Delgado, S. Medina, *Synth. Commun.*, **21**, 619, (1991).
45. R. Miranda, R. Martínez, R. Cervantes, C. Gutiérrez, E. Ángeles, *The Fourth Chemical Congress of North America, New York*, **96**, (1991).
46. R. Miranda, J. Aceves, H. Corona, J. Domínguez, A. Cabrera, M. Salmón, *Synth. Commun.*, **24**, 727, (1994).
47. R. Sanabria, R. Miranda, F. Delgado, *Synth. Commun.*, **24**, 19, (1994).
48. F. Delgado, J. Tamariz, G. Zepeda, R. Landa, R. Miranda, J. García, *Synth. Commun.* En Prensa, (1995).
49. M. Salmón, N. Zavala, M. Martínez, R. Miranda, R. Cruz, J. Cárdenas, R. Gaviño, A. Cabrera, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 5797, (1994).
50. R. Sanabria, P. Castañeda, R. Miranda, A. Tobón, F. Delgado, L. Velasco, *Oppi Briefs*. En Prensa, (1995).
51. C. Álvarez, A. Cano, V. Rivera, C. Márquez, *Synth. Commun.*, **17**, 279, (1987).
52. R. Cruz, F. Pérez, M. Ávila, *Synth Commun.*, **20**, 1125, (1990).
53. M. Salmón, E. Ángeles, R. Miranda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1189, (1990).

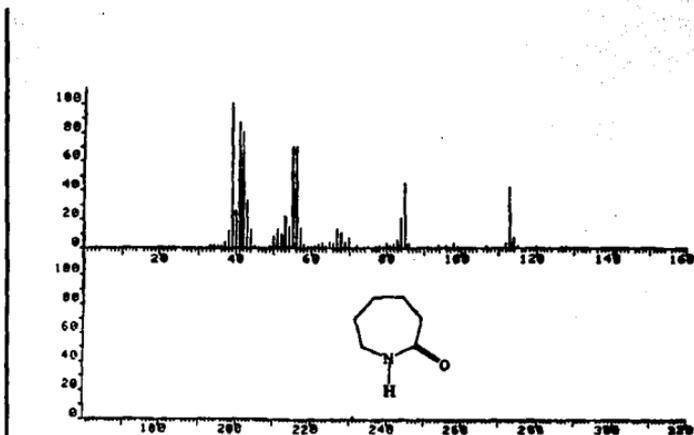
54. A. Cabrera, D. Vázquez, J. Arias, L. Velasco, M. Salmón, *J. Mol. Cat.*, **75**, 101, (1992)
55. D. Villemín, B. Alloum, B. Labiad, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 386, (1989).
56. E. Gutierrez, A. Loupy, G. Bran, H. Ruiz, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 945, (1989).
57. F. Delgado, A. Cano, O. García, J. Alvarado, L. Velasco, C. Álvarez, H. Rudler, *Synth. Commun.*, **22**, 2125, (1992)
58. P. Boudjouk, *J. Chem. Ed.*, **63**, 427, (1986)
59. J. Luche, J. Damiano, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7926, (1980)
60. S. Moon, *Chemtech.*, July, 434, (1987).
61. L. Martínez, O. García, F. Delgado, C. Álvarez, *Tetrahedron Lett.* **34**, 5293, (1993)
62. R. Camarena, A. Cano, F. Delgado, N. Zúñiga, C. Álvarez, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 6857, (1993)

VII. APÉNDICE

Apéndice A



Espectro de Infrarrojo de la ϵ -caprolactama



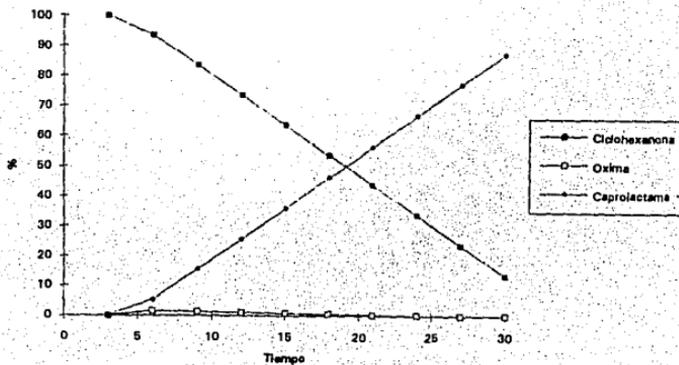
Espectro de Masas de la ϵ -caprolactama

Apéndice B

Fuente: Infrarrojo Base: Ninguna

t (min)	% Ciclohexanona	% Oxima	% ϵ -Caprolactama
3	100	0.000	0.000
6	93.292	1.526	5.232
9	83.288	1.283	15.426
12	73.334	1.040	25.626
15	63.380	0.797	35.823
18	53.426	0.554	46.020
21	43.472	0.311	56.217
24	33.518	0.068	66.414
27	23.500	0.000	76.765
30	13.192	0.000	86.808

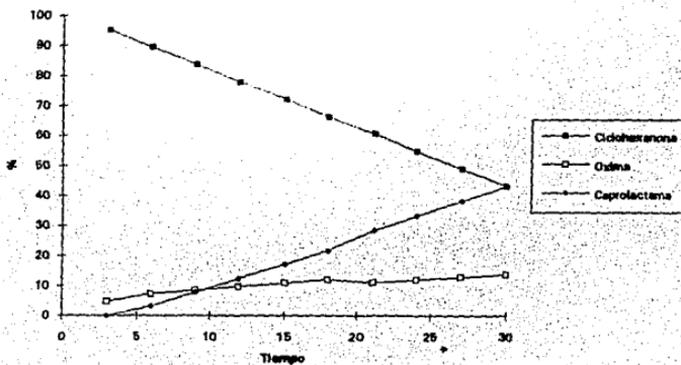
% de conversión a ϵ -caprolactama con Infrarrojo sin base



Fuente: Infrarrojo Base: KOH

t (min)	% Ciclohexanona	% Oxima	% ϵ -Caprolactam
3	95.229	4.771	0.000
6	89.436	7.348	3.216
9	83.643	8.527	7.830
12	77.850	9.706	12.444
15	72.057	10.885	17.058
18	66.264	12.064	21.672
21	60.471	11.143	28.386
24	54.678	12.022	33.300
27	48.885	12.901	38.214
30	43.092	13.780	43.128

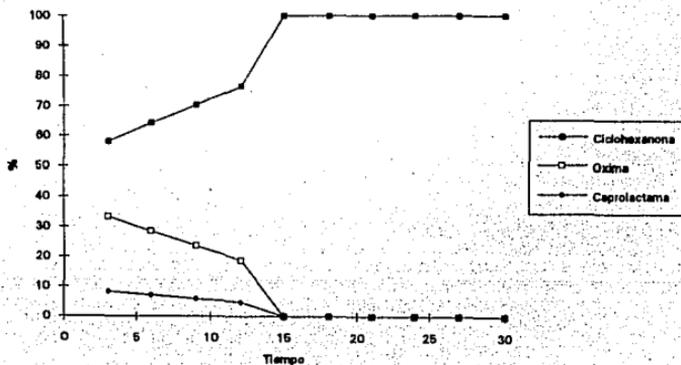
% de conversión a ϵ -caprolactam con Infrarrojo y KOH



Fuente: Infrarrojo Base: NaOH

t (min)	% Ciclohexanona	% Oxima	% ϵ -Caprolactama
3	58.176	33.532	8.292
6	64.290	28.588	7.122
9	70.404	23.644	5.952
12	76.510	18.700	4.790
15	100	0.000	0.000
18	100	0.000	0.000
21	100	0.000	0.000
24	100	0.000	0.000
27	100	0.000	0.000
30	100	0.000	0.000

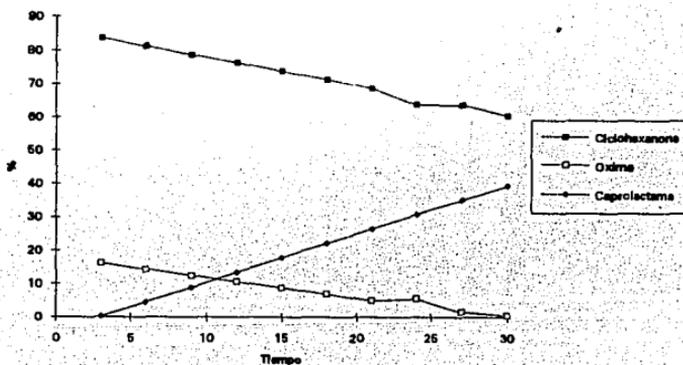
% de conversión a ϵ -caprolactama con Infrarrojo y NaOH



Fuente: Infrarojo Base: Na_2CO_3

t (min)	% Ciclohexanona	% Oxima	% ϵ -Caprolactama
3	83.686	16.151	0.163
6	81.154	14.297	4.549
9	78.622	12.444	8.934
12	76.090	10.589	13.321
15	73.558	8.741	17.701
18	71.026	6.881	22.093
21	68.494	5.027	26.479
24	63.562	5.573	30.865
27	63.430	1.519	35.051
30	60.200	0.500	39.300

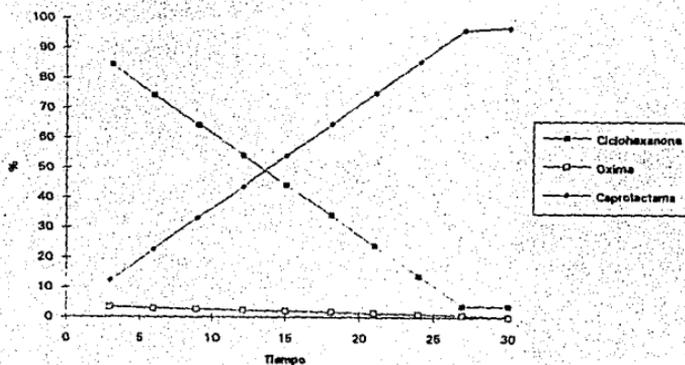
% de conversión a ϵ -caprolactama con Infrarojo y Na_2CO_3



Fuente: Infrarrojo Base: NaHCO_3

t (min)	% Ciclohexanona	% Oxima	% ϵ -Caprolactama
3	84.228	3.347	12.365
6	74.220	3.014	22.766
9	64.152	2.681	33.167
12	54.084	2.348	43.568
15	44.016	2.015	53.969
18	33.948	1.682	64.370
21	23.880	1.349	74.771
24	13.812	1.016	85.172
27	3.744	0.683	95.573
30	3.626	0.000	96.374

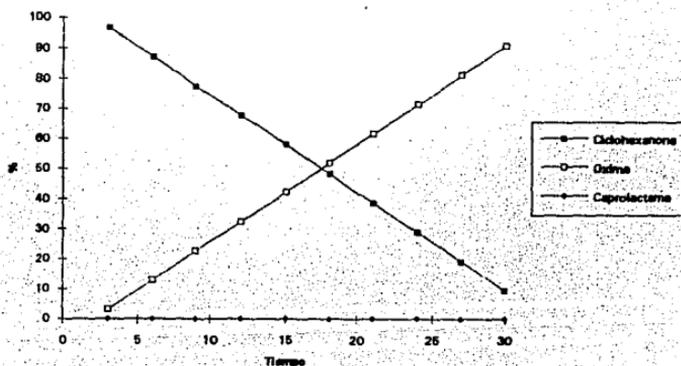
% de conversión a ϵ -caprolactama con Infrarrojo y NaHCO_3



Fuente: Ultrasonido Base: Ninguna

t (min)	% Ciclohexanona	% Oxima	%-Caprolactama
3	96.590	3.283	0.127
6	86.900	12.979	0.121
9	77.210	22.675	0.115
12	67.520	32.371	0.109
15	57.830	42.067	0.103
18	48.140	51.763	0.097
21	38.450	61.459	0.091
24	28.760	71.155	0.085
27	19.070	80.851	0.079
30	9.380	90.547	0.073

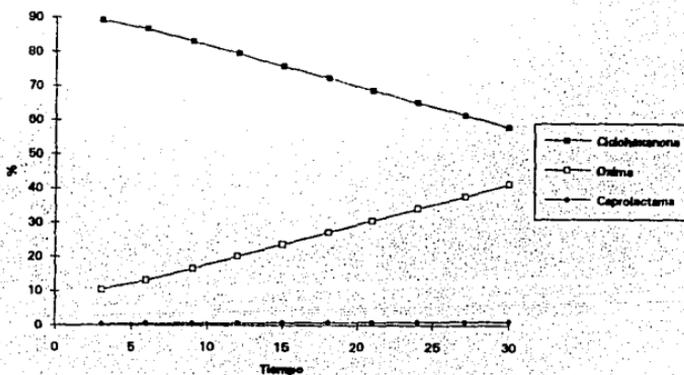
% de conversión a ϵ -caprolactama con Ultrasonido y ninguna base



Fuente: Ultrasonido Base: KOH

t (min)	% Ciclohexanona	% Oxima	% ϵ -Caprolactama
3	89.122	10.503	0.375
6	86.516	13.019	0.465
9	82.910	16.535	0.555
12	79.304	20.063	0.633
15	75.600	23.567	0.833
18	72.092	27.083	0.825
21	68.486	30.599	0.915
24	64.880	34.115	1.005
27	61.274	37.631	1.095
30	57.668	41.147	1.185

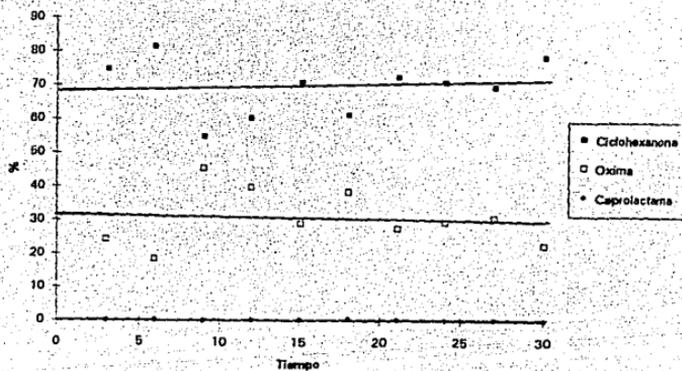
% de conversión a ϵ -caprolactama con Ultrasonido y KOH



Fuente: Ultrasonido Base: NaOH

t (min)	% Ciclohexanona	% Oxima	% ϵ -Caprolactama
3	74.775	24.291	0.934
6	81.279	18.411	0.310
9	54.643	45.313	0.044
12	60.101	39.465	0.434
15	70.631	28.993	0.376
18	61.078	38.248	0.674
21	72.070	27.486	0.444
24	70.596	29.230	0.174
27	69.037	30.548	0.415
30	77.797	22.454	0.251

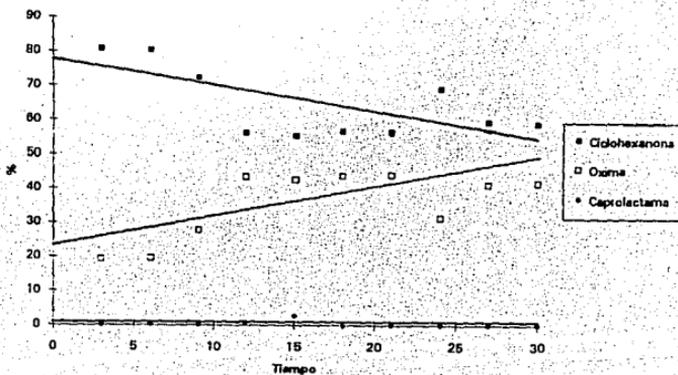
% de conversión a ϵ -caprolactama con Ultrasonido y NaOH



Fuente: Ultrasonido Base: Na_2CO_3

t (min)	% Ciclohexanona	% Oxima	% ϵ -Caprolactama
3	80.724	19.243	0.033
6	80.233	19.505	0.262
9	72.114	27.694	0.192
12	55.979	43.279	0.742
15	55.000	42.308	2.692
18	56.497	43.502	0.000
21	56.147	43.794	0.059
24	68.690	31.257	0.053
27	58.938	40.879	0.183
30	58.449	41.397	0.154

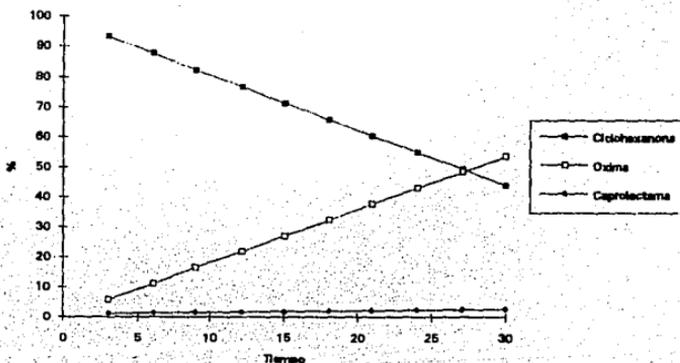
% de conversión a ϵ -caprolactama con Ultrasonido y Na_2CO_3



Fuente: Ultrasonido Base: NaHCO_3

t (min)	% Ciclohexanona	% Oxima	% ϵ -Caprolactam
3	92.951	5.810	1.239
6	87.482	11.117	1.401
9	82.013	16.424	1.563
12	76.544	21.731	1.725
15	71.075	27.038	1.887
18	65.606	32.345	2.049
21	60.137	37.652	2.211
24	54.668	42.959	2.373
27	49.199	48.266	2.535
30	43.730	53.573	2.697

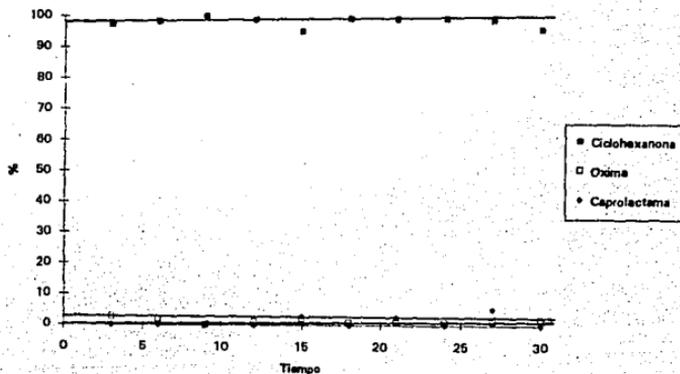
% de conversión a ϵ -caprolactams con Ultrasonido y NaHCO_3



Fuente: Microondas Base: Ninguna

t (min)	% Ciclohexanona	% Oxima	% ϵ -Caprolactama
3	97.400	2.600	0.000
6	98.256	1.735	0.000
9	100	0.000	0.000
12	98.886	1.114	0.000
15	95.138	2.097	2.765
18	99.200	0.800	1.600
21	99.060	0.939	0.001
24	99.181	0.819	0.000
27	98.693	1.306	0.001
30	95.844	1.762	2.394

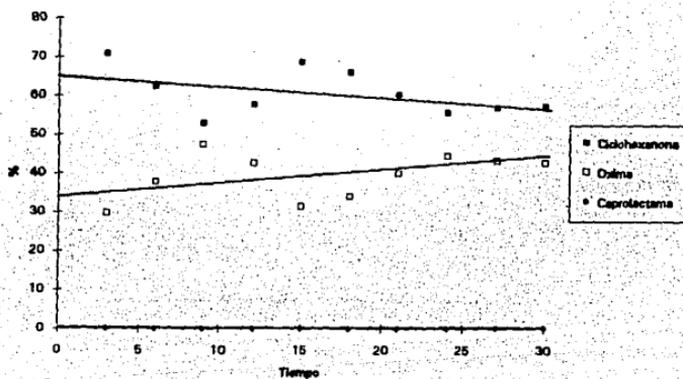
% de conversión a ϵ -caprolactama con Microondas y ninguna base



Fuente: Microondas Base: KOH

t (min)	% Ciclohexanona	% Oxima	% ϵ -Caprolactam
3	70.861	29.071	0.068
6	62.330	37.670	0.000
9	52.961	47.039	0.000
12	57.533	42.467	0.000
15	68.565	31.435	0.000
18	65.565	34.031	0.000
21	60.089	39.911	0.000
24	55.597	44.403	0.000
27	56.733	43.152	0.115
30	57.212	42.642	0.146

% de conversión a ϵ -caprolactama con Microondas y KOH

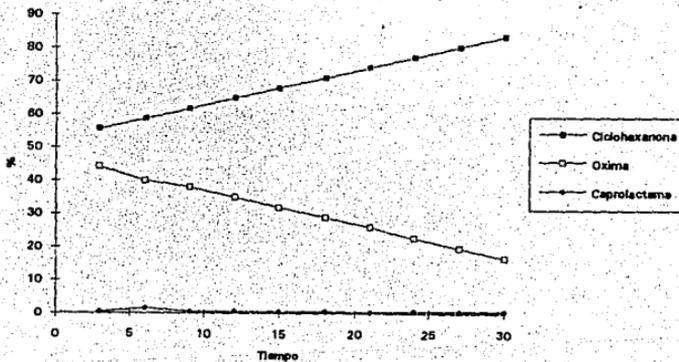


ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Fuente: Microondas Base: NaOH

t (min)	% Ciclohexanona	% Oxima	% ϵ -Caprolactama
3	55.514	44.076	0.410
6	58.550	39.936	1.514
9	61.586	37.956	0.458
12	64.622	34.896	0.482
15	67.658	31.836	0.506
18	70.694	28.776	0.530
21	73.730	25.936	0.334
24	76.766	22.656	0.578
27	79.802	19.596	0.602
30	82.838	16.536	0.626

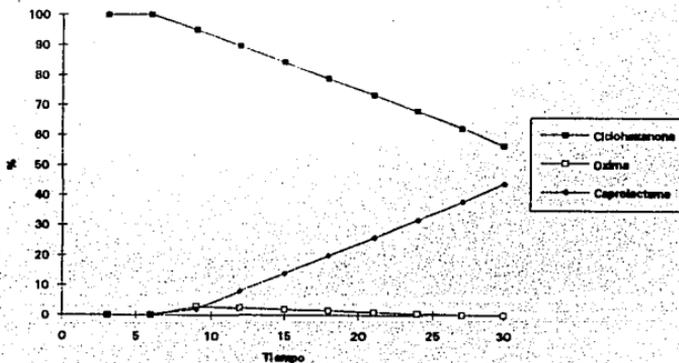
% de conversión a ϵ -caprolactama Microondas NaOH



Fuente: Microondas Base: Na_2CO_3

t (min)	% Ciclohexanona	% Oxima	% ϵ -Caprolactam
3	100	0.000	0.000
6	100	0.000	0.000
9	94.958	2.938	2.104
12	89.516	2.452	8.032
15	84.074	1.966	13.960
18	78.632	1.480	19.888
21	73.190	0.994	25.816
24	67.748	0.508	31.744
27	62.306	0.022	37.672
30	56.264	0.000	43.736

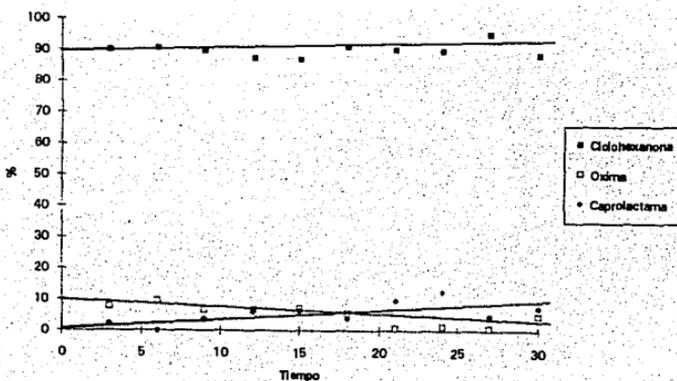
% de conversión a ϵ -caprolactama con Microondas y Na_2CO_3



Fuente: Microondas Base: NaHCO_3

t(min)	% Ciclohexanona	% Oxima	% ϵ -Caprolactama
3	90.012	7.745	2.243
6	90.438	9.562	0.000
9	89.488	6.685	3.827
12	87.192	6.649	6.159
15	86.675	7.083	6.242
18	90.591	5.474	3.935
21	89.634	0.728	9.638
24	89.238	1.278	9.484
27	94.556	0.749	4.695
30	87.874	4.733	7.393

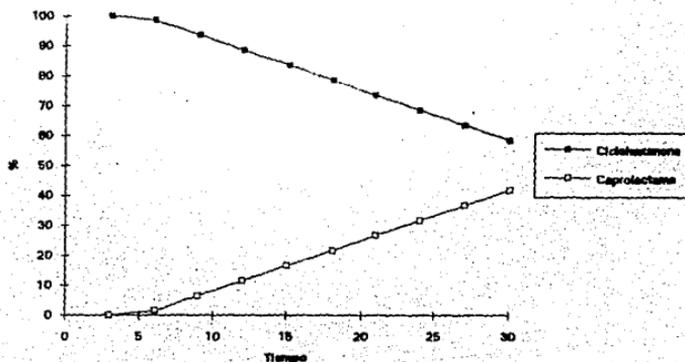
% de conversión a ϵ -caprolactama con Microondas y NaHCO_3



Fuente: Térmico Base: Ninguna

t (min)	% Ciclohexanona	% ϵ -Caprolactam
3	100	0.000
6	98.532	1.468
9	93.498	6.502
12	88.464	11.536
15	83.430	16.570
18	78.396	21.604
21	73.362	26.638
24	68.328	31.672
27	63.294	36.706
30	58.260	41.740

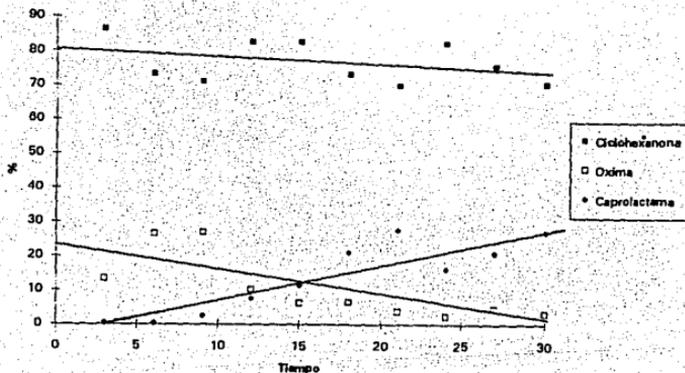
% de conversión a ϵ -caprolactam con Térmico y ninguna base



Fuente: Térmico Base: KOH

t (min)	% Ciclohexanona	% Oxima	% Caprolactama
3	86.220	13.335	0.445
6	73.210	26.488	0.302
9	70.806	26.782	2.412
12	82.209	10.157	7.634
15	82.293	6.323	11.384
18	72.882	6.446	20.672
21	69.366	3.698	26.936
24	81.575	2.456	15.969
27	75.014	4.573	20.413
30	69.934	3.211	26.855

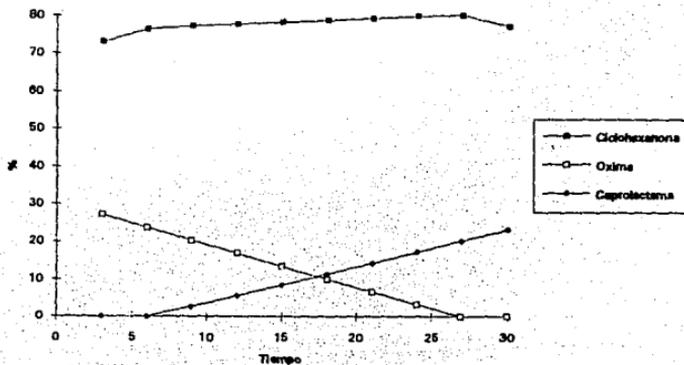
% de conversión a ϵ -caprolactama con Térmico y KOH



Fuente: Térmico Base: NaOH

t (min)	% Ciclohexanona	% Oxima	% ϵ -Caprolactama
3	72.924	27.076	0.000
6	76.335	23.665	0.000
9	77.127	20.254	2.619
12	77.619	16.843	5.538
15	78.111	13.432	8.457
18	78.603	10.021	11.376
21	79.095	6.610	14.295
24	79.587	3.199	17.214
27	79.867	0.000	20.133
30	76.948	0.000	23.052

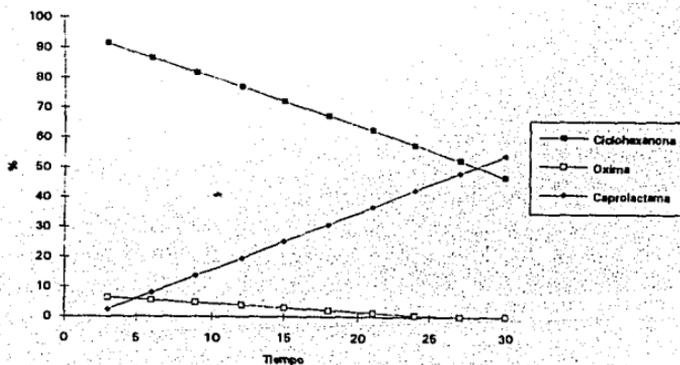
% de conversión a ϵ -caprolactama con Térmico y NaOH



Fuente: Térmico Base: Na_2CO_3

t (min)	% Ciclohexanona	% Oxima	% ϵ -Caprolactama
3	91.253	6.422	2.325
6	86.405	5.567	8.028
9	81.557	4.712	13.731
12	76.709	3.857	19.434
15	71.861	3.002	25.137
18	67.013	2.147	30.840
21	62.165	1.292	36.543
24	57.317	0.437	42.246
27	52.051	0.000	47.949
30	46.348	0.000	53.652

% de conversión a ϵ -caprolactama con Térmico y Na_2CO_3



Fuente: Térmico Base: NaHCO_3

t (min)	% Ciclohexanona	% Oxima	% ϵ -Caprolactama
3	100	0.000	0.000
6	94.156	2.935	2.909
9	88.117	2.572	9.311
12	82.078	2.209	15.713
15	76.039	1.846	22.115
18	70.000	1.483	28.517
21	63.961	1.120	34.919
24	57.922	0.757	41.321
27	51.883	0.394	47.723
30	45.875	0.000	54.125

% de conversión a ϵ -caprolactama con Térmico y NaHCO_3

