

# PRODUCCION DE AMINAS ALIFATICAS INFERIORES SOBRE CATALIZADORES DE NIQUEL SOPORTADO SOBRE ALUMINA

Raúl A. Comelli

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica – INCAPE (FIQ-UNL, CONICET)  
Santiago del Estero 2654, S3000AOJ - Santa Fe, Argentina.  
TE 0342 4571160 (interno 2739)  
Fax 0342 4531068  
E-mail: rcomelli@fiqus.unl.edu.ar

## Resumen

Las aminas alifáticas inferiores de importancia a escala industrial, principalmente con dos a cuatro átomos de carbono, son producidas bajo similares condiciones de operación por lo que muchas plantas son equipadas para operar como multipropósito y producir varias aminas. Dentro de este grupo de aminas tiene importancia la monoisopropilamina (MIPA), utilizada en la reacción con ácido glifosato para obtener el correspondiente herbicida, cuyo importancia comercial es ampliamente conocida. El objetivo fue desarrollar catalizadores aptos para producir MIPA y seleccionar condiciones de operación para optimizar actividad y selectividad.

Se prepararon catalizadores impregnando alúmina con cargas de níquel entre 4 y 15%. Los materiales se caracterizaron por reducción a temperatura programada y espectroscopía infrarrojo. Se estudió el efecto de las condiciones de operación, temperatura y relación de reactivos, sobre la actividad y selectividad de los materiales en la reacción de aminación para producir MIPA. Ambos parámetros, actividad y distribución de productos, son fuertemente influenciados por las condiciones de operación. El comportamiento catalítico se optimizó y se comparó con el de un catalizador comercial.

Los resultados obtenidos tienen posibilidades concretas de ser transferidos al sector productivo fundamentalmente por los productos considerados, los cuales abarcan un amplio rango de usos incluyendo segmentos donde nuestro país tiene un crecimiento sostenido del consumo. Además, la posibilidad de operar una planta multipropósito representa un atractivo adicional para concretar la transferencia del paquete tecnológico.

## 1. Introducción

Con una producción mundial de varios cientos de miles de ton/año, las aminas alifáticas están entre los más importantes intermediarios orgánicos en la industria química. El rango de usos de estos compuestos es extremadamente amplio, siendo los principales: para la producción de agroquímicos (en particular, herbicidas), colorantes, drogas, surfactantes y plásticos; como auxiliares para industrias de caucho, textil y papel; y como agentes anticorrosión y químicos de procesos para gases de lavado (1,2).

Las aminas alifáticas inferiores son aquellas donde uno, dos o los tres átomos de hidrógeno del amoníaco han sido reemplazados por grupos alquídicos de hasta 6 átomos de carbono. Existen distintas rutas para la obtención de estas aminas, utilizando diferentes materias primas. Sin embargo, las aminas alifáticas inferiores de importancia comercial son producidas a partir de la reacción entre compuestos oxigenados, del tipo

cetonas y alcoholes, y el amoníaco, siendo el producto de reacción generalmente una mezcla de las correspondientes aminas primaria, secundaria y terciaria (1,2). Dado que las aminas de importancia a escala industrial, principalmente aquellas con dos a cuatro átomos de carbono, son producidas bajo similares condiciones de operación, muchas plantas son equipadas para operar como multipropósito y permitir la producción de varias aminas, favoreciendo la rentabilidad del negocio.

Los procesos de importancia comercial de aminación de alcoholes pueden conducirse sobre catalizadores de deshidratación tipo alúmina, sílice-alúmina, entre otros y sobre catalizadores de hidrogenación-deshidrogenación, siendo los más utilizados los de níquel, cobre o cobalto sobre óxidos tipo alúmina (3-5). Estos últimos materiales son también aptos para conducir procesos como la alquilación reductiva de amoníaco con aldehídos y cetonas, que son métodos alternativos de interés para producir las aminas (6). Mucha de la información disponible corresponde a patentes, por lo que en general se dispone de rangos amplios de condiciones de operación. Un aspecto de sumo interés en el proceso de producción de aminas es la selectividad de la reacción dado que no siempre el equilibrio alcanzado entre las aminas mono-, di- y tri-sustituídas producidas responde a lo deseado (7). La relación amoníaco-compuesto oxigenado alimentada es uno de los parámetros que incide sobre la selectividad de la reacción (8). El proceso de activación y el tipo de soporte utilizado en la preparación de catalizadores de cobalto soportado usados en la aminación reductiva de etanol han sido vinculados con la selectividad de la reacción (5). Otro aspecto importante para el proceso de aminación es la presencia de hidrógeno en el medio de reacción, para evitar la desactivación del catalizador y/o para eventualmente participar en el mecanismo de reacción, donde se ha considerado que puede hidrogenar especies intermediarias a partir de las cuales se producen las aminas (9).

El uso de zeolitas como catalizadores alternativos para la producción de metilaminas ha sido tratado en forma exhaustiva, siendo informado en detalle el efecto de la selectividad de forma de estos materiales (10,11). Resultados de estudios de adsorción y competición de acetona, metanol y amoníaco para reaccionar con los sitios activos de zeolita ZSM-5 han sido reportados (12). Para la síntesis de las demás aminas alifáticas inferiores no hay prácticamente reportes del uso de zeolitas. Este aspecto constituye un interés adicional al de la selectividad de forma de los materiales zeolíticos y disponer de resultados en este campo puede significar un mejor posicionamiento en la tecnología del proceso de aminación.

La preparación y caracterización de catalizadores soportados del tipo de los usados en el proceso ha sido ampliamente desarrollada y el estudio del proceso de obtención de derivados de amoníaco permitió el montaje de un equipo de prueba de catalizadores que funciona exclusivamente para dicho tema, por lo que la experiencia y la infraestructura para desarrollar el tema estaba disponible.

El objetivo del trabajo fue preparar catalizadores de alúmina con distintas cargas de níquel y evaluar el comportamiento de los materiales en la reacción de aminación para producir isopropilamina. Se estudió el efecto de las condiciones de operación, como temperatura y relación de reactivos, sobre la actividad y la selectividad a productos de los distintos materiales. La evaluación del comportamiento de un catalizador comercial permitió comparar su desempeño con el de los preparados. La caracterización por reducción a temperatura programada (RTP) y espectroscopia infrarrojo (FTIR) provee información que permite complementar el análisis.

## 2. Parte experimental

La alúmina utilizada para preparar los catalizadores soportados es una muestra comercial de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $199 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $0,51 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ), calcinada a  $600^\circ\text{C}$ . Las muestras son impregnadas siguiendo la técnica de humedad incipiente, utilizando como precursor nitrato de níquel. Se preparan soluciones con concentraciones calculadas para obtener una dada carga sobre el sólido. Las muestras impregnadas son secadas a  $110^\circ\text{C}$  toda la noche. Las cargas de níquel varían entre 4 y 15%. Las muestras se identifican como Ni(c)/A, siendo "c" la carga de níquel obtenida, en % en peso.

Un catalizador comercial de Ni se utiliza para comparar con los materiales preparados.

La reducibilidad de las especies níquel se estudia por reducción a temperatura programada (RTP) utilizando un equipo OHKURA TP2002S. Las muestras, pretratadas in-situ, son calentadas desde  $35^\circ\text{C}$  hasta  $950^\circ\text{C}$  a  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  en una corriente de 1,8% de hidrógeno en argón.

El comportamiento catalítico se evalúa en un reactor de lecho fijo, flujo continuo descendente, operado a presión atmosférica, usando 500 mg de catalizador en fracción 35-80 mesh. El sistema permite la alimentación de corrientes líquidas y gaseosas. Las muestras son calcinadas en corriente de aire a  $550^\circ\text{C}$ , enfriadas en corriente de nitrógeno, reducidas en corriente de hidrógeno y mantenidas a la temperatura seleccionada. Para la reacción se alimentan corrientes de hidrógeno, amoníaco y cetona. Los rangos de condiciones de operación estudiados son: temperatura  $50$ - $300^\circ\text{C}$  y relaciones molares 1:1:1-8:8:1. Reactivos y productos son analizados en línea por cromatografía de gases. Con estos datos y en base a un balance de átomos de carbono se calculan actividad catalítica y selectividades a productos.

Muestras frescas, calcinadas y corridas son caracterizadas por FTIR utilizando un espectrómetro Shimadzu 8101M. Las muestras son molidas y diluidas al 5% en bromuro de potasio, luego se prepara un disco fino que se coloca en una celda con ventanas de fluoruro de calcio. El espectro IR se registra entre  $4000$  y  $1000 \text{ cm}^{-1}$ .

## 3. Resultados y discusión

### 3.1. Caracterización

La Fig. 1 presenta perfiles RTP de muestras representativas. El perfil correspondiente al catalizador comercial muestra dos picos de reducción definidos, con máximos alrededor de  $300$  y  $600^\circ\text{C}$ , respectivamente, y un hombro al inicio del pico de alta temperatura. El perfil correspondiente al catalizador preparado por impregnación comienza a temperatura similar (aproximadamente  $230^\circ\text{C}$ ) y crece suavemente hasta  $550^\circ\text{C}$ , a partir de donde nace un pico de reducción, con el máximo centrado alrededor de  $800^\circ\text{C}$ . Las especies níquel sobre el catalizador impregnado son más difícil de reducir que las presentes en el material comercial. Resultados similares han sido reportados para el sistema Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , preparado por otro método, al analizar el efecto de la temperatura de calcinación sobre la reducibilidad de las especies níquel [13]. Además, caracterización por XPS de catalizadores Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  han mostrado que el Ni está presente sobre la superficie del catalizador como  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  [14].

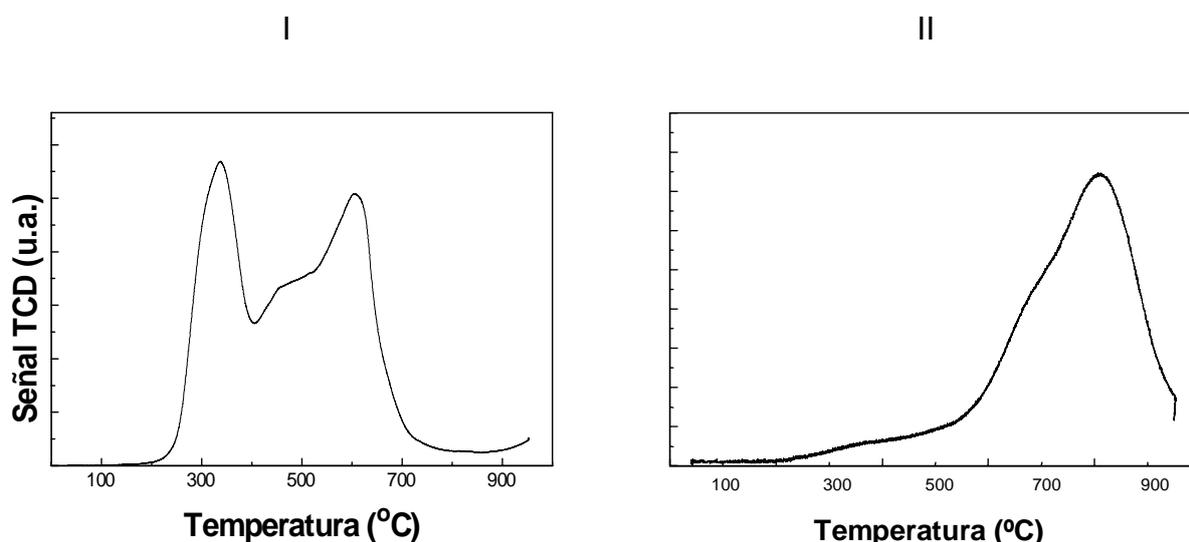


Fig. 1: Perfiles RTP de muestras representativas. I: comercial; II: Ni(c1)/A.

Resultados de caracterización por IR muestran para los distintos catalizadores una banda ancha centrada alrededor de  $3445\text{ cm}^{-1}$ , característica de especies OH sobre alúmina [15]. Los materiales preparados también presentan una banda angosta centrada alrededor de  $1385\text{ cm}^{-1}$ , la cual es ancha y está desplazada a  $1450\text{ cm}^{-1}$  para el material comercial. Esto sugiere cierta diferencia entre las especies presentes en un material y otro.

### 3.2. Evaluación catalítica

#### 3.2.1. Sistema de reacción

El sistema de reacción se puede representar considerando las siguientes reacciones:

- (1)  $NH_3 + H_2 + \text{Cetona} \Leftrightarrow \text{MonoAmina} + H_2O$
- (2)  $\text{MonoAmina} + H_2 + \text{Cetona} \Leftrightarrow \text{DiAmina} + H_2O$
- (3)  $\text{DiAmina} + H_2 + \text{Cetona} \Leftrightarrow \text{TriAmina} + H_2O$
- (4)  $\text{Cetona} + H_2 \Leftrightarrow \text{Alcohol}$

#### 3.2.2. Catalizador comercial

La Figura 2 presenta el efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión de acetona y las selectividades a monoamina, diamina e isopropanol, para la muestra de catalizador comercial. En la Fig. 2-a se observa un importante efecto de la temperatura sobre la conversión de la cetona. La conversión es mayor al aumentar la temperatura, siendo este efecto poco significativo a partir de un cierto valor. En la Fig. 2-b se observa que se alcanza alta selectividad a monoamina para las temperaturas de trabajo, alrededor de 90%. La selectividad a diamina disminuye con la temperatura, pasando por un mínimo y la selectividad a alcohol presentan el comportamiento inverso, aumenta y pasa por un máximo.

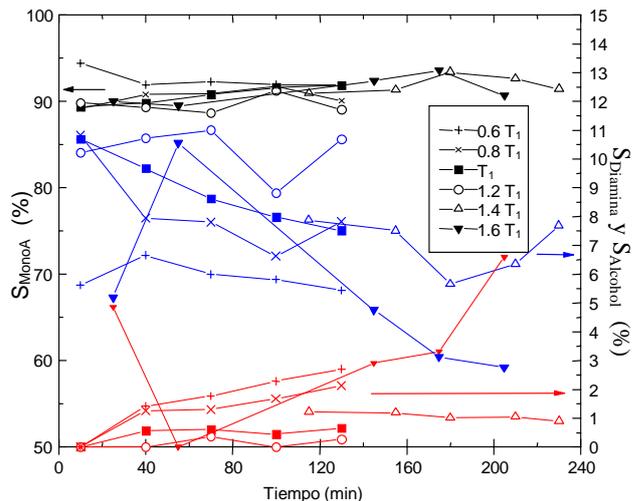
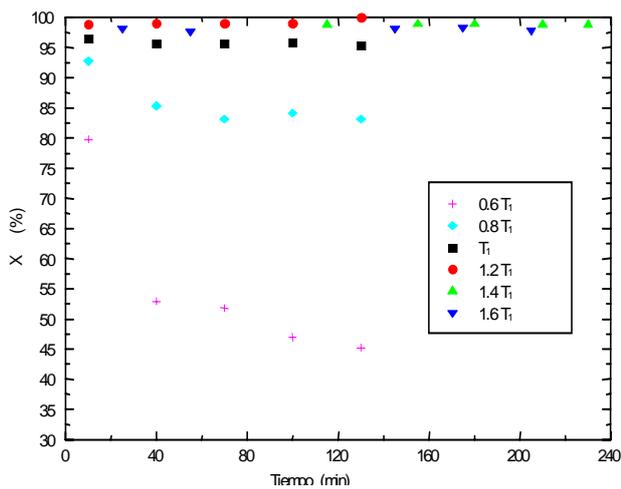


Fig. 2: Efecto de la temperatura sobre la conversión de acetona [Fig. 2-a] y sobre las selectividades a monoamina (negro), diamina (rojo) e isopropanol (azul) [Fig. 2-b] para el catalizador comercial.

La Figuras 3 presenta conversión de acetona y selectividades a monoamina, diamina e isopropanol, para la muestra de catalizador comercial y distintas relaciones de reactivos. En la Fig. 3-a se observa que la variación de la concentración de  $\text{NH}_3$  no provoca variaciones significativas en la conversión de cetona, manteniéndose la misma próxima al 100%. Sin embargo, al reducir la concentración de  $\text{H}_2$  y la de  $\text{NH}_3$ , la conversión disminuye con el tiempo, posiblemente por la permanencia de especies adsorbidas en la superficie del catalizador. Cuando se reduce la concentración de  $\text{H}_2$ , permaneciendo la de  $\text{NH}_3$  constante también se aprecia un leve descenso en la conversión de cetona con el tiempo. En la Fig. 3-b se observa una disminución de las selectividades a monoamina y a alcohol al disminuir la concentración de  $\text{NH}_3$ . La selectividad a diamina permanece próxima 0 salvo al reducir las concentraciones de  $\text{H}_2$  y  $\text{NH}_3$ , cuando aumenta la selectividad a alcohol y diamina y disminuye la selectividad a monoamina.

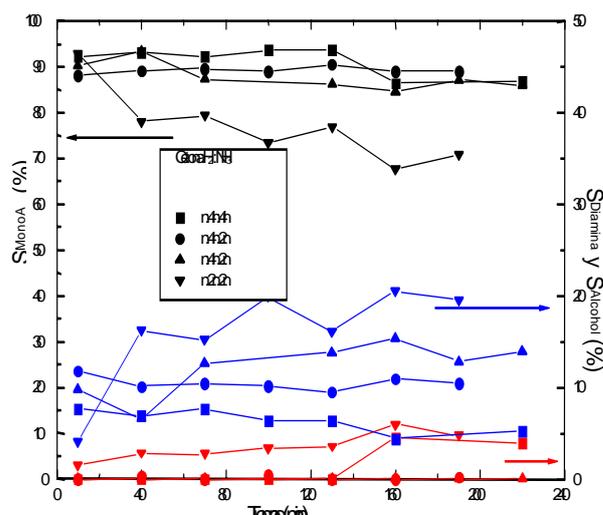
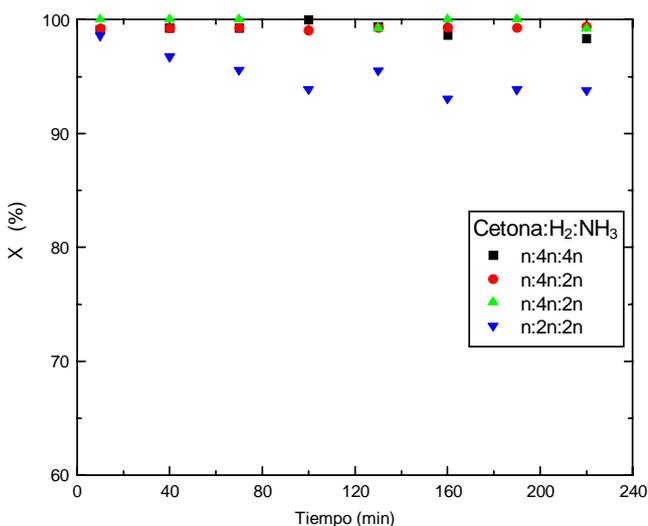


Fig. 3: Efecto de la relación de reactivos sobre la conversión de acetona [Fig. 3-a] y sobre selectividades a monoamina (negro), diamina (rojo) e isopropanol (azul) [Fig. 3-b] para el catalizador comercial.

Pruebas para estudiar el proceso de regeneración del catalizador demostraron que se puede recuperar completamente la actividad inicial del catalizador, alcanzando conversiones similares a las del catalizador fresco.

La temperatura y la relación molar de alimentación tienen fuerte incidencia sobre la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador. La regeneración del material es posible seleccionando las condiciones adecuadas.

### 3.2.3. Catalizador Ni(c1)/A preparado por impregnación

La Figura 4 presenta conversión de acetona y selectividades a monoamina, diamina e isopropanol para distintas temperaturas de reacción, para una muestra característica de catalizador de níquel alúmina preparado por impregnación. En la Fig. 4-a se observa un marcado efecto de la temperatura sobre la conversión de cetona, alcanzando un máximo próximo a 100% para  $T_1$ . En la Fig. 4-b se observa que la selectividad a la monoamina alcanza un valor casi constante próximo al 95% a  $T_1$ , mientras que a la mayor temperatura la selectividad es menor y disminuye con el tiempo. La selectividad a alcohol pasa por un máximo, mientras que la selectividad a la diamina permanece menor al 10% para las distintas temperaturas.

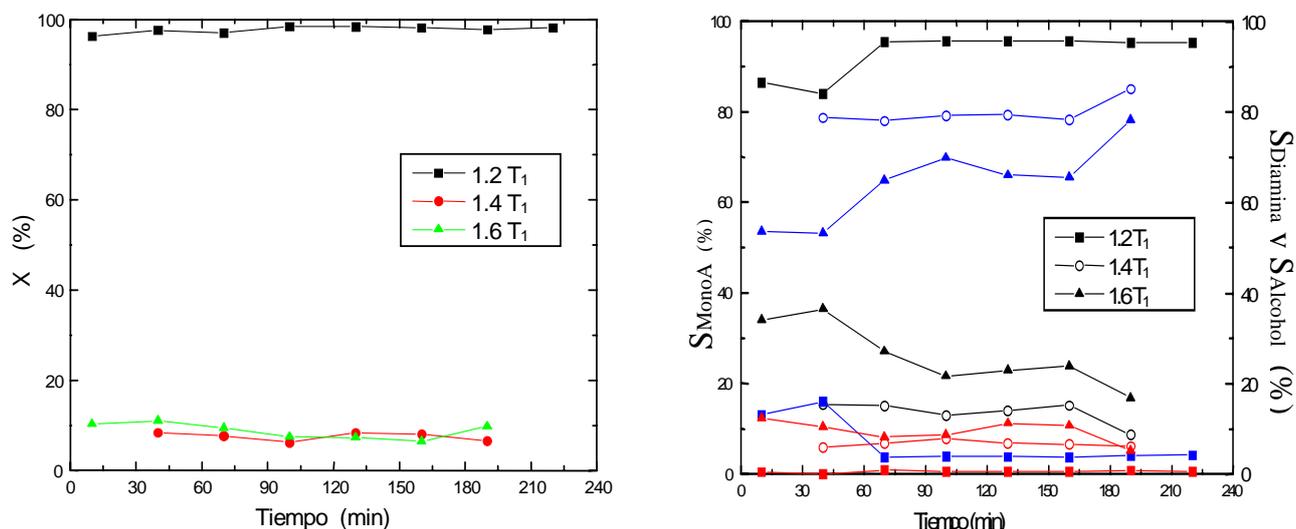


Fig. 4: Efecto de la temperatura sobre la conversión de acetona [Fig. 4-a] y sobre las selectividades a monoamina, diamina e isopropanol [Fig. 4-b] para la muestra característica de catalizador Ni(c1)/A.

Las Figuras 5 y 6 presentan conversión de acetona y selectividades a monoamina, diamina e isopropanol, para la muestra de catalizador impregnado y distintas relaciones de reactivos en la alimentación. En las Figs. 5-a y 6-a se observa que la variación de la concentración de  $NH_3$  y de  $H_2$ , respectivamente, no modifica significativamente la conversión de cetona. En la Fig. 5-b se observa que la variación de la concentración de  $NH_3$  no modifica apreciablemente las selectividades a monoamina, diamina y alcohol. Al reducir la concentración de  $H_2$  (Fig. 6-b) aumenta la selectividad a monoamina, disminuyendo la selectividad a alcohol. La selectividad a diamina permanece en bajos niveles para las distintas relaciones de reactivos analizadas.

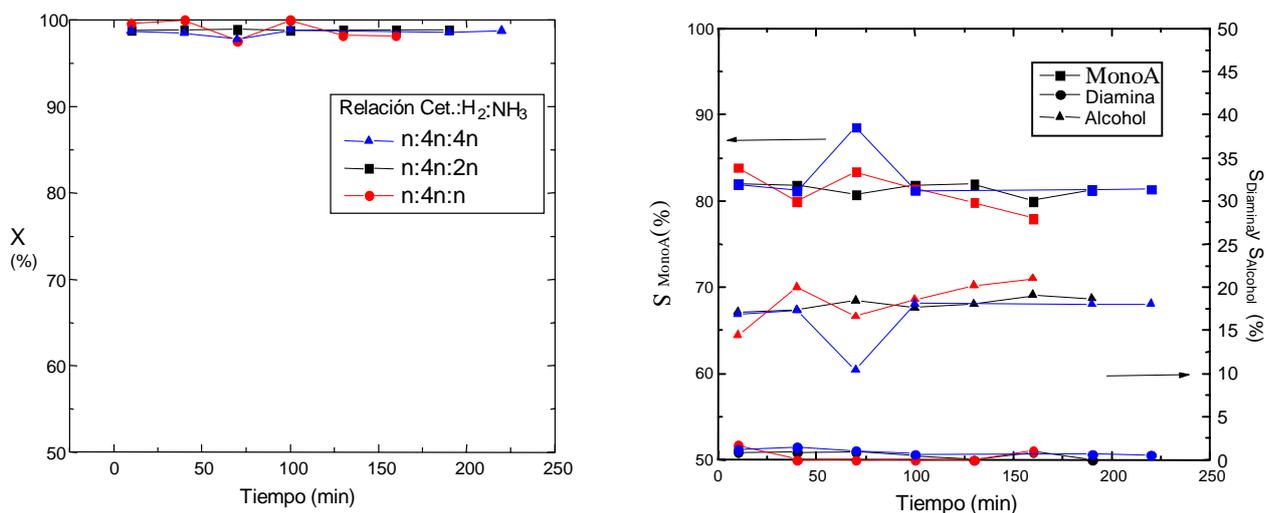


Fig. 5: Efecto de la concentración de  $\text{NH}_3$  sobre la conversión de acetona [Fig. 5-a] y sobre selectividades a monoamina, diamina e isopropanol [Fig. 5-b] para la muestra característica de catalizador  $\text{Ni}(c1)/\text{A}$ .

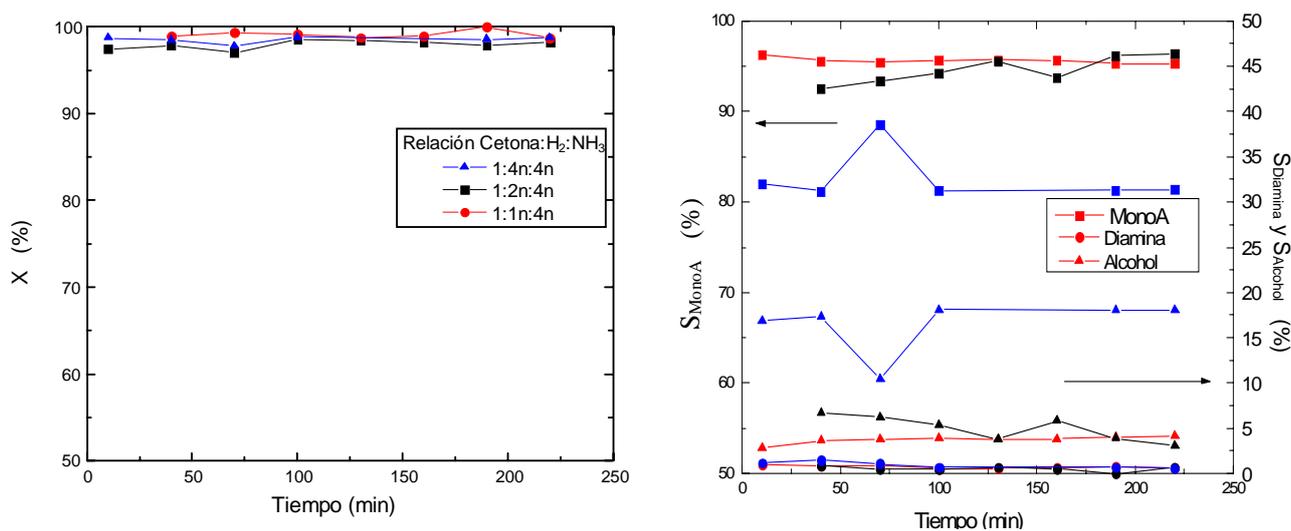


Fig. 6: Efecto de la concentración de  $\text{H}_2$  sobre la conversión de acetona [Fig. 6-a] y sobre selectividades a monoamina, diamina e isopropanol [Fig. 6-b] para la muestra característica de catalizador  $\text{Ni}(c1)/\text{A}$ .

La temperatura y la relación molar de alimentación tienen fuerte incidencia sobre la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores. Estudios previos de la reacción de hidroamonólisis de alcohol isopropílico indican que el aumento de temperatura favorece la formación de MIPA y también de diamina y otros subproductos (16).

La Tabla 1 permite comparar resultados de conversión de acetona y selectividades a monoamina, diamina e isopropanol para el catalizador comercial y muestras de  $\text{Ni}/\text{A}$ , para distintas condiciones de operación. Altos valores de conversión pueden ser alcanzados con los distintos materiales. La temperatura y la relación molar de alimentación tiene fuerte incidencia sobre los niveles de actividad y selectividad de los catalizadores y sobre la estabilidad de los mismos. La selección de las condiciones de operación es de suma importancia para favorecer la producción de las aminas de interés comercial.

Tabla 1: Conversión de acetona y selectividad a distintos productos para muestras representativas y distintas condiciones de operación. Tiempo de operación: 90 min.

Catalizador	Ni(c)/A		Ni(0.5c)/A		Ni(1.2c)/A		Comercial	
T (°C)	1.2T <sub>1</sub>	16 T <sub>1</sub>	T <sub>1</sub>	1.2T <sub>1</sub>	0.8T <sub>1</sub>	1.4T <sub>1</sub>	0.8T <sub>1</sub>	1.2T <sub>1</sub>
Relación Cetona:NH <sub>3</sub> :H <sub>2</sub>	n:4n:4n	n:2n:2n	n:4n:4n	n:2n:2n	n:4n:4n	n:2n:2n	n:4n:4n	n:2n:2n
Conversión acetona (%)	75	85	73	88	65	78	82	92
Selectividades (%)								
Monoamina	60	68	75	83	70	68	90	72
Diamina	1	10	5	4	9	11	2	6
Isopropanol	39	22	20	13	21	21	8	22

### 3.3. Operación en planta multipropósito

Las similares condiciones de operación para la producción de aminas alifáticas inferiores permite que dichas reacciones de aminación se conduzcan en equipos que operan como multipropósito, permitiendo mejorar la rentabilidad del negocio a partir de la selección de nichos que puedan resultar de interés.

## 4. Conclusiones

Se prepararon catalizadores de alúmina con cargas entre 4 y 15% de níquel, siguiendo la técnica de impregnación por humedad incipiente. Se estudió el efecto de las condiciones de operación sobre la actividad y selectividad de los materiales en la reacción de aminación. La distribución de productos es fuertemente influenciada por la temperatura y la relación de reactivos. Se han seleccionado ventanas de condiciones de operación que permiten optimizar la distribución de productos, aspecto esencial puesto que no todas las aminas tienen la misma importancia comercial. La caracterización de los materiales indica ciertas diferencias en las especies níquel presentes en los mismos.

La operación de una planta multipropósito está completamente aceptada y representa un atractivo adicional al momento de decidir la producción de la familia de aminas alifáticas inferiores.

## Referencias bibliográficas

1. M.C. Turcotte, T.A. Johnson, en "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 4th ed., J. Wiley, New York, 1992, Vol. 2, p. 369-389.
2. L.W. Watts, M.E. Brennan, E.L. Yeakey, en "Encyclopedia of Chemical Processing and Design" J.J. McKetta and W.A. Cunningham, 1976, Vol. 1, p. 144-196.
3. M. Deeba, EPA 0 180 983 A1 (1985).
4. D.A. Gardner, R.T. Clark, U.S. Patent 4 255 357 (1981).
5. G.S. Sewell, C.T. O'Connor, E. van Steen, J. Catal. 167 (1997) 513.
6. A. Baiker, Stud. Surf. Sci. Catal. 41 (1988) 283.
7. C. Dume, W.F. Holderich, Appl. Catal. 183 (1999) 167.
8. B.K. Helf, C.A. Cooper, R.L. Fowlkes, L.S. Forester, EPA 0 379 939 A1 (1990).
9. A. Baiker, J. Kijenski, Catal. Rev.-Sci. Eng. 27 (1985) 653.
10. D.R. Corbin, S. Schwarz, G.S. Sonnichsen, Catal. Today 37 (1997) 71.

11. K. Segawa, H. Tachibana, en "New Frontiers in Catalysis", L. Guzzi et al. (Eds.), Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Congress on Catalysis, 19-24 July, 1992, Budapest, Hungary. Elsevier Science, 1993, p. 1273.
12. J. Novakova, L. Bosacek, Z. Dolejsk, L. Kubelcova, en "New Frontiers in Catalysis", L. Guzzi et al. (Eds.), Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Congress on Catalysis, 19-24 July, 1992, Budapest, Hungary. Elsevier Science, 1993, p. 1723.
13. R. Molina, G. Poncelet, *J. Catal.* 173 (1998) 257.
14. H.P. Bohem, "Chemical Identification of Surface Groups", en "Advances in Catalysis and related Subjects", Academic Press, 1966, Vol. 16, p. 179-264.
15. K.T. Ng, D.M. Hercules, *The Journal of Physical Chemistry*, 80 (19) (1976), 2094.
16. A. Kache, H.S. Rao, P.S. Ramachandran, M.B. Rao, M.N. Reddy, *Indian Chemical Manufacturer*, CA 95:219571.