



**Casa abierta al tiempo**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA – IZTAPALAPA  
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**ESTUDIO DE LA PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DE  
ALQUILAMINAS TERCIARIAS: CARACTERIZACIÓN  
DE CATALIZADORES Y REACCIÓN A ESCALA  
LABORATORIO**

Tesis que presenta

**I.Q. Fernando David Bernal Juan**

Para obtener el grado de

**Maestro en ciencias (Ingeniería Química)**

ASESOR: Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita

JURADO CALIFICADOR:

Presidente: Dr. Juan Carlos Fierro González

Secretario: Dr. José Luis Contreras Larios

Vocal: Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita

México, D.F., 20 de mayo de 2016



**Casa abierta al tiempo**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA – IZTAPALAPA  
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**ESTUDIO DE LA PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DE  
ALQUILAMINAS TERCIARIAS: CARACTERIZACIÓN  
DE CATALIZADORES Y REACCIÓN A ESCALA  
LABORATORIO**

Tesis que presenta  
**Fernando David Bernal Juan**  
Para obtener el grado de  
**Maestro en ciencias (Ingeniería Química)**

ASESOR: Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita

JURADO CALIFICADOR:

Presidente: Dr. Juan Carlos Fierro González  
Secretario: Dr. José Luis Contreras Larios  
Vocal: Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita

México, D.F., 20 de mayo de 2016

# Agradecimientos

Agradezco al Dr. Gustavo A. Fuentes por su guía constante y paciencia en el desarrollo de esta investigación. Los valiosos comentarios y sugerencias del Dr. Juan Carlos Fierro y Dr. José Luis Contreras enriquecieron sin lugar a dudas el presente trabajo.

Unas cuantas líneas no son suficientes para agradecer a las mujeres de mi vida: mi abuelita veneranda, mi madre y mi hermana. No imagino mejor ejemplo a seguir, las amo.

Al disperso y diverso Grupo de Trabajo e Investigación en Ingeniería Química: gracias totales, ustedes saben quienes son.

A las familias en las que en muchas ocasiones me he sentido miembro supernumerario: familia Navarro Amador, familia de la Rosa, familia Santos Moreno, familia Negrellos Ortiz; a las familias en las que soy miembro de número: familias Rasgado, Vázquez, Lara, Juan, López, Espinosa, Lemberg; agradezco que siempre estén conmigo.

A mis familias chiquitas o muy chiquitas: Paco y Celia (aunque se cambie el nombre), Ale y Bere (aunque no sea su nombre de verdad), Richo y Ady (en una baguette), siempre querida Mimí (bañada en champú), lxs chicxs UNAM y UAM, Roberto (nos unirá el picadillo y el chipilín), sepan que me han ayudado a sobrevivir, muchas gracias.

Al Laboratorio de Materiales Catalíticos: María Eugenia Hernández, Alfonso Talavera, Óscar Solís, Isidro Mejía, Alba Nelly Ardila, Erasmo Arriola; gracias, sin su ayuda este trabajo tampoco hubiera sido posible.

Al Figuis por ser tan perro.

Al CONACyT por el apoyo económico (beca No. 230206).

# Resumen

En el presente trabajo se estudió el proceso catalítico de aminación utilizado en una empresa mexicana para la producción industrial de una amina terciaria. La motivación de esta investigación fue identificar las condiciones de operación que favorecen la aparición de reacciones secundarias y disminuyen el rendimiento de la amina reactante. La oportunidad de estudiar tanto los datos reales de producción en la planta industrial como los resultados a escala laboratorio y piloto de una reacción de aminación similar, además de caracterizar los catalizadores empleados, permitió analizar en distintos niveles el comportamiento de la reacción de aminación.

En los experimentos de aminación a escala laboratorio encontramos que al utilizar una relación amina reactivo/masa de catalizador ( $F_A/W_{cat}$ ) equivalente a la empleada en el reactor comercial, se producen subproductos similares a los observados en las pruebas realizadas en el reactor piloto de la planta industrial. Al incrementar la relación  $F_A/W_{cat}$ , disminuyendo la cantidad de catalizador, se favoreció la selectividad hacia la amina terciaria y no se detectaron los subproductos mencionados. Bajo las condiciones de reacción ensayadas el catalizador usado en los experimentos es un material altamente selectivo hacia la producción de la amina terciaria, incluso con flujos elevados de la amina reactivo. Los resultados obtenidos en nuestros experimentos concuerdan con los observados en pruebas realizadas en la planta piloto.

En la sección sobre caracterización estudiamos tres catalizadores comerciales (**A**, **B** y **C**) utilizados para la síntesis de aminas. Los materiales están compuestos principalmente por cobre y cromo. Las distintas técnicas de caracterización mostraron que los materiales **A** y **B** son muy similares. El catalizador **C** posee propiedades texturales distintas y su composición también presenta diferencias. Investigamos los cambios que ocurren en los catalizadores nuevos después de ser sometidos a un proceso de desactivación posterior a la reacción de aminación en un reactor piloto. En congruencia con los resultados mencionados, las modificaciones que ocurren en los catalizadores **A** y **B** usados son equivalentes. El proceso de desactivación no regenera la especies originales presentes en los materiales frescos.

El análisis del desempeño de los catalizadores **A**, **B**, y **C** en el reactor industrial muestra que la conversión de la amina reactivo es elevada y no existen diferencias significativas entre los catalizadores. El orden de selectividad hacia la amina terciaria de interés es **A**>**B**>**C**. Es decir, a pesar de que en la sección de caracterización encontramos que los catalizadores **A** y

**B** son similares, el material **A** es aproximadamente un 10 % más selectivo hacia el producto principal. Ya que cerca del 80 % de la corriente de entrada del 2-propanol es reciclada, la alimentación tiene cierto contenido del producto principal y otros compuestos. El estudio de los datos de producción sugiere que una mayor proporción del producto principal en la corriente de alimentación es uno de los factores que favorece la aparición de reacciones secundarias (menor selectividad).

El reactor industrial es operado de forma aproximadamente adiabática, sin embargo, la temperatura de la corriente de salida es menor que la calculada al realizar el balance global de energía suponiendo que el reactor es adiabático. En consecuencia, estimamos la magnitud de las pérdidas de energía mediante mediciones de temperatura en las regiones del reactor en las que ocurre transferencia de calor hacia el medio ambiente. Las pérdidas de energía estimadas, junto con la contribución térmica de una de las reacciones secundarias, explican razonablemente la temperatura del efluente de salida.

# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>I</b>
<b>Índice de figuras</b>	<b>VI</b>
<b>Índice de tablas</b>	<b>IX</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Generalidades . . . . .	1
1.2. Aminación de alcoholes . . . . .	2
1.2.1. Mecanismo . . . . .	4
1.2.2. Catalizadores . . . . .	4
1.3. Hipótesis . . . . .	6
1.4. Objetivos . . . . .	7
1.4.1. Objetivo general . . . . .	7
1.4.2. Objetivos particulares . . . . .	7
Referencias . . . . .	7
<b>2. Caracterización de catalizadores comerciales</b>	<b>9</b>
2.1. Materiales y métodos experimentales . . . . .	9
2.2. Resultados . . . . .	11
2.2.1. Fisorción de nitrógeno . . . . .	11
2.2.2. Difracción de Rayos-X . . . . .	16
2.2.3. SEM/EDX . . . . .	17
2.2.4. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS-UV-Vis) . . . . .	24
2.2.5. Reducción a temperatura programada (TPR) . . . . .	26
2.3. Discusión . . . . .	30
2.4. Conclusiones . . . . .	31
Referencias . . . . .	32

<b>3. Aminación de 2-propanol a escala laboratorio</b>	<b>35</b>
3.1. Materiales y métodos experimentales . . . . .	35
3.1.1. Reacción de aminación . . . . .	35
3.1.2. Catalizador . . . . .	36
3.1.3. Sistema de reacción . . . . .	36
3.1.4. Análisis de productos . . . . .	37
3.1.5. Pruebas de reacción . . . . .	38
3.2. Resultados y discusión . . . . .	39
3.2.1. Efecto de la relación amina reactivo/catalizador sobre la selectividad . . . . .	39
3.2.2. Selectividad en reacciones con baja conversión . . . . .	41
3.2.3. Efecto de la variación de temperatura en la selectividad . . . . .	42
3.2.4. Selectividad hacia acetona . . . . .	45
3.2.5. Efecto de la relación $F_A/W_{cat}$ sobre la conversión . . . . .	47
3.2.6. Efecto de la temperatura durante experimentos con baja conversión . . . . .	49
3.2.7. Comparación con resultados en planta piloto y modelo cinético . . . . .	51
3.3. Conclusiones . . . . .	56
Referencias . . . . .	58
<b>4. Análisis de la operación del reactor industrial</b>	<b>59</b>
4.1. Reactor para la producción de alquilaminas . . . . .	59
4.1.1. Condiciones de operación . . . . .	60
4.2. Metodología . . . . .	61
4.2.1. Hojas de datos . . . . .	61
4.2.2. Conversión y selectividad . . . . .	61
4.2.3. Pérdidas de energía . . . . .	64
4.3. Resultados y discusión . . . . .	65
4.3.1. Modelo del reactor . . . . .	70
4.4. Conclusiones . . . . .	74
Referencias . . . . .	76
<b>5. Conclusiones generales</b>	<b>77</b>
<b>A. Análisis termodinámico de la reacción de aminación</b>	<b>79</b>

# Índice de figuras

1.1.	Mecanismo para la reacción de aminación de alcoholes. Adaptado de la ref. [5].	4
2.1.	Isotermas de adsorción-desorción de $N_2$ para el catalizador <b>A</b> nuevo (■) y pasivado (□).	12
2.2.	Isotermas de adsorción-desorción de $N_2$ para el catalizador <b>B</b> nuevo (▲) y pasivado (△).	13
2.3.	Isotermas de adsorción-desorción de $N_2$ para el catalizador <b>C</b> nuevo (●) y pasivado (○).	14
2.4.	Distribución de tamaño de poro para el catalizador <b>A</b> nuevo (línea continua) y pasivado (línea discontinua).	14
2.5.	Distribución de tamaño de poro para el catalizador <b>B</b> nuevo (línea continua) y desactivado (línea discontinua).	15
2.6.	Distribución de tamaño de poro para el catalizador <b>C</b> nuevo (línea continua) y desactivado (línea discontinua).	15
2.7.	Patrones de difracción de rayos X para los catalizadores frescos y pasivados. C (grafito) (★), CuO (▲), CuCrO <sub>2</sub> (●).	16
2.8.	Mapa elemental de una región del catalizador <b>A</b> nuevo.	18
2.9.	Mapa elemental de una región del catalizador <b>B</b> nuevo.	19
2.10.	Mapa elemental de una región del catalizador <b>C</b> nuevo.	20
2.11.	Mapa elemental de una región del catalizador <b>A</b> desactivado.	21
2.12.	Mapa elemental de una región del catalizador <b>B</b> desactivado.	22
2.13.	Mapa elemental de una región del catalizador <b>C</b> desactivado.	23
2.14.	Espectros de DRS-UV-Vis del catalizador <b>A</b> .	25
2.15.	Espectros de DRS-UV-Vis del catalizador <b>B</b> .	26
2.16.	Espectros de DRS-UV-Vis del catalizador <b>C</b> .	26
2.17.	Perfiles de TPR para los catalizadores frescos <b>A</b> , <b>B</b> , y <b>C</b> .	28
2.18.	Perfiles de TPR para los catalizadores desactivados <b>A</b> , <b>B</b> , y <b>C</b> .	29
3.1.	Efecto de la relación $F_A/W_{cat}$ en la selectividad a DMIPA (gris). Condiciones de reacción: $F_A/W_{cat} = 1, 9.2, 30$ ; $T^* = 1.1$ (ver Ec. (3.5)); presión atmosférica.	40

3.2. Selectividad a DMIPA (◆) y acetona (▲). Condiciones de reacción: $F_A/W_{cat}=30$ , $T^*=1$ , presión atmosférica. . . . .	41
3.3. Selectividad a DMIPA (productos aminados) ●. Condiciones de reacción: $F_A/W_{cat}=30$ , $T^*=1$ , presión atmosférica. . . . .	42
3.4. Efecto de la temperatura sobre la selectividad hacia DMIPA (gris) y acetona (gris oscuro). Condiciones de reacción: $W_{cat}=0.5$ g, $F_A/W_{cat}=33$ , $T^*=1.1-1.13$ , presión atmosférica. . . . .	43
3.5. Efecto de la temperatura sobre la selectividad a DMIPA (productos aminados) (●). Condiciones de reacción: $W_{cat}=0.5$ g, $F_A/W_{cat}=33$ , $T^*=1.1-1.13$ , presión atmosférica. . . . .	44
3.6. Efecto de la temperatura sobre la selectividad a DMIPA (gris y trama diagonal), acetona (gris), y MEIPA (negro). Condiciones de reacción: $F_A/W_{cat}=18$ , $T^*=1.06-1.13$ , presión atmosférica. . . . .	45
3.7. Efecto de la temperatura sobre la selectividad a DMIPA (productos aminados) (●). Condiciones de reacción: $F_A/W_{cat}=18$ , $T^*=1.06-1.13$ , presión atmosférica. . . . .	45
3.8. Cambio en la selectividad a DMIPA (◆) y acetona (▲) al detener el flujo de amina reactivo después de una reacción de aminación. Condiciones de reacción durante A) aminación: $F_A/W_{cat}=33$ , $T^*=1.1-1.13$ , presión atmosférica (0.77 atm); B) deshidrogenación: $F_{IPOH}/W_{cat}=1.8$ g <sub>2-PRO</sub> /g <sub>cat</sub> h, $T^*=1.1$ , presión atmosférica. . . . .	47
3.9. Conversión del 2-propanol (gris oscuro) y la amina reactivo (gris) a distintas relaciones $F_A/W_{cat}$ . Condiciones de reacción: $F_A/W_{cat}=9.2, 30$ ; $T^*=1.1$ ; presión atmosférica (0.77 atm). . . . .	48
3.10. Conversión del 2-propanol (■) y amina reactivo (●) en una reacción de aminación con 500 mg del catalizador A a temperatura constante. Condiciones de reacción: $F_A/W_{cat}=30$ , $T^*=1.1$ , presión atmosférica (0.77 atm). . . . .	48
3.11. Conversión del 2-propanol (gris) y amina reactivo (trama diagonal) en la reacción de aminación con el catalizador A y variación de temperatura. Condiciones de reacción: $F_A/W_{cat}=33$ , $T^*=1.1-1.13$ , presión atmosférica. . . . .	50
3.12. Conversión del 2-propanol (gris) y amina reactivo (trama diagonal) en la reacción de aminación con el catalizador A y variación de temperatura. Condiciones de reacción: $F_A/W_{cat}=18$ , $T^*=1.06-1.13$ , presión atmosférica. . . . .	50
3.13. Determinación de la constante cinética con un modelo de pseudo-primer orden con respecto a la concentración de la amina reactivo usando un método integral. Condiciones de reacción: $F_A/W_{cat}=1, 2, 7, 15$ ; $T^*=1.1$ ; $P>1$ atm. . . . .	54
3.14. Determinación de la constante cinética con un modelo de pseudo-primer orden con respecto a la concentración de la amina reactivo usando un método integral para los datos del micro reactor en UAM-I. Condiciones de reacción: $F_A/W_{cat}=30, 9.2$ ; $T^*=1.1$ ; presión atmosférica. . . . .	54

3.15. Predicción del perfil de concentración de la amina reactivo en el micro-reactor UAM-I en función de la masa de catalizador ( $W$ ) utilizando una relación $F_A/W_{cat}$ de 1. Condiciones de simulación: $F_A/W_{cat}=1$ , $T^*=1.1$ , presión atmosférica. . . . .	55
4.1. Reactor para la producción de alquilaminas en planta industrial. . . . .	60
4.2. Conversión promedio de la amina reactivo (gris) y del 2-propanol (gris claro) en el reactor industrial en función del catalizador comercial utilizado ( <b>A</b> , <b>B</b> y <b>C</b> ). . . . .	66
4.3. Selectividad global hacia el producto principal ( $\% \bar{S}_p$ ) en el reactor industrial en función del catalizador comercial utilizado ( <b>A</b> , <b>B</b> y <b>C</b> ). . . . .	67
4.4. Selectividad hacia el producto principal (compuestos aminados) ( $\% S_p$ ) en el reactor industrial en función del catalizador comercial utilizado ( <b>A</b> , <b>B</b> y <b>C</b> ). . . . .	68
4.5. Fracción mol del producto principal en la corriente de alimentación al reactor industrial durante la operación con los catalizadores <b>A</b> , <b>B</b> y <b>C</b> . . . . .	69
4.6. Ruta propuesta para la producción de los subproductos nitrogenados observados en la corriente de salida del reactor industrial. . . . .	69
4.7. Perfil de temperatura de la operación del reactor industrial usando diferentes catalizadores comerciales: <b>A</b> (●), <b>B</b> (▲), <b>C</b> (■). . . . .	70
4.8. Perfil de temperatura adimensional de la operación del reactor industrial suponiendo una operación adiabática y $r_A = k_A C_A$ . . . . .	73
A.1. Efecto de la temperatura en el equilibrio de la reacción de aminación de 2-propanol. . . . .	80

# Índice de tablas

1.1. Algunos catalizadores heterogéneos con Cu utilizados para la síntesis de alquilaminas. Adaptado de [4,10]. . . . .	6
2.1. Catalizadores comerciales usados en las pruebas de caracterización . . . . .	10
2.2. Propiedades texturales de los catalizadores . . . . .	12
2.3. Consumo relativo de H <sub>2</sub> para los catalizadores nuevos y desactivados . . . . .	28
3.1. Composición de catalizadores comerciales usados en pruebas de reacción . . . . .	36

# Introducción

## 1.1. Generalidades

Las aminas son compuestos orgánicos generalmente definidos como moléculas derivadas del amoníaco en los que al menos uno de los átomos de hidrógeno ha sido sustituido por un grupo funcional alquilo, cicloalquilo, arilo o un grupo heterocíclico [1]. En función del número de sustituyentes, las aminas suelen ser clasificadas como primarias, secundarias o terciarias. Su elevada reactividad permite la síntesis de un gran número de compuestos derivados como aminoalcoholes, sales cuaternarias de amonio, amidas, enaminas, iminas, entre otros [2]. Las aminas, por lo tanto, tienen un gran número de aplicaciones en las industrias textil, agroquímica, alimentaria, farmacéutica, de polímeros, etc [1]. Es común que los procesos de fabricación utilizados permitan la síntesis de familias de productos utilizando los mismos equipos de proceso [3]. Por lo tanto, el aumento de rendimientos y selectividades tiene un efecto importante en la reducción de los costos de producción y, en especial, en las etapas posteriores de separación.

La importancia comercial de las aminas se refleja en un gran número de patentes y en la diversidad de procesos industriales para su manufactura [1, 4-6]. Entre los procesos más importantes se encuentran:

(A) *Aminación de alcoholes*: aminación directa con amoníaco o aminas secundarias y terciarias,

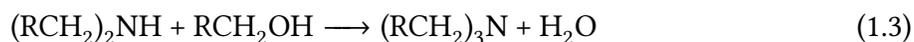
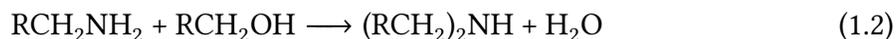
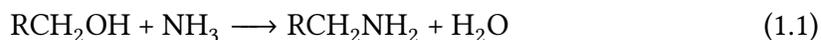
se emplean catalizadores sólidos ácidos (como óxidos metálicos o zeolitas) a temperaturas elevadas, o bien, condiciones reductoras (presión elevada de hidrógeno) con catalizadores metálicos soportados.

- (B) *Aminación reductiva de aldehídos y cetonas*: aminación directa con amoníaco o aminas secundarias y terciarias, se emplean condiciones de reacción similares a las de la aminación de alcoholes por lo que también pueden utilizarse catalizadores con metales de transición (Co, Cu, Ni, Pt, entre otros) en la presencia de hidrógeno.
- (C) *Reacción de Ritter*: como materia prima se utilizan alquenos ramificados para la producción de aminas primarias con radicales terciarios, se emplea generalmente HCN en un medio ácido ( $H_2SO_4$ , ácidos orgánicos)
- (D) *Reducción de nitrilos*: la saturación de los enlaces  $C\equiv N$  se lleva a cabo bajo condiciones reductoras y con catalizadores para hidrogenación, se usan temperaturas moderadas y presiones entre 4 y 170 atm, y pueden producirse aminas primarias, secundarias o terciarias.

## 1.2. Aminación de alcoholes

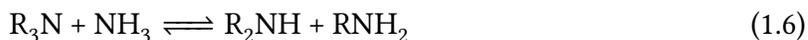
Uno de los procesos de producción más utilizado comercialmente es la aminación directa de alcoholes alifáticos. Los primeros reportes de este proceso fueron publicados por Paul Sabatier y Alphonse Mailhe [7] desde la primera década del siglo pasado utilizando óxidos metálicos como catalizador. Dos décadas después comenzaron a registrarse patentes para la producción industrial de aminas utilizando catalizadores para hidrogenación [8]. La síntesis de aminas primarias a través de este proceso involucra la condensación del alcohol con amoníaco, como se muestra en la reacción (1.1). Durante la aminación directa de alcoholes también

ocurre la síntesis de aminas secundarias y terciarias de acuerdo a las reacciones (1.2) a (1.3):



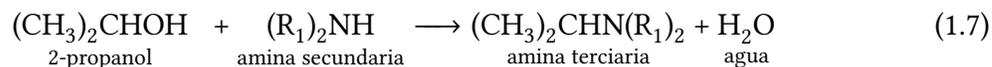
De manera frecuente se utilizan aminas primarias o secundarias en la reacción con el alcohol para producir directamente aminas secundarias o terciarias [3].

Se ha establecido que durante las reacciones de aminación anteriores la amina producida o la reactante pueden sufrir reacciones de desproporción o reformado que afectan la selectividad hacia el producto deseado [9]:



Además existen otras reacciones secundarias que ocurren en una proporción menor y que dependen de las condiciones de reacción y del catalizador utilizado. Entre ellas están la formación de enaminas y nitrilos, la deshidratación del alcohol reactante o la condensación de especies intermediarias [4].

En el presente trabajo se estudió el proceso catalítico de aminación empleado en una industria mexicana fabricante de alquilaminas para la producción de una amina terciaria. La reacción referida es la del 2-propanol con una alquilamina secundaria:



### 1.2.1. Mecanismo

Durante el estudio de reacciones de aminación de alcoholes sobre catalizadores de cobre se ha propuesto que las etapas principales de la reacción son las mostradas en la Figura 1.1, se considera que el mecanismo es equivalente para otros sistemas catalizados por metales [4, 5].

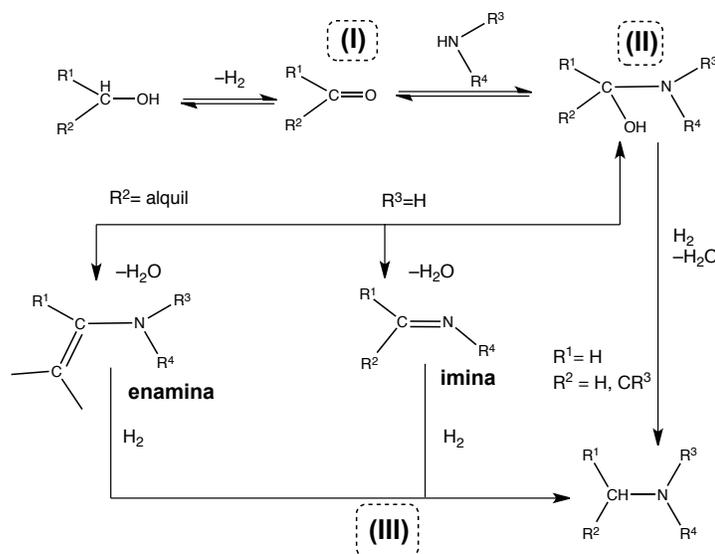


Figura 1.1: Mecanismo para la reacción de aminación de alcoholes. Adaptado de la ref. [5].

Las etapas de reacción son:

- (I) Deshidrogenación del alcohol a un intermediario carbonilo adsorbido. En los alcoholes primarios ocurre la formación de aldehídos, mientras que en los alcoholes secundarios se forman cetonas.
- (II) Condensación del intermediario con  $\text{NH}_3$  o una amina (primaria, secundaria) a través de un aducto carbinolamina para formar enaminas o iminas (ver (II) en Figura 1.1).
- (III) Hidrogenación catalítica de los intermediarios para formar aminas.

### 1.2.2. Catalizadores

En los procesos de aminación de alcoholes las condiciones de operación dependen del tipo de catalizador utilizado. Se emplean catalizadores sólidos ácidos (como óxidos metálicos

o zeolitas) a temperaturas elevadas, o bien, condiciones reductoras (presión elevada de hidrógeno) con catalizadores metálicos soportados. En este último tipo de catalizadores suelen utilizarse metales de transición como el Cu, Ni, Pt, y Pd. La mayoría de los procesos utilizan catalizadores metálicos por su buen rendimiento [1, 3].

Se ha observado que tanto el metal (o metales) como el soporte de los catalizadores tienen influencia en la selectividad y conversión en las reacciones de aminación, por lo tanto existe un gran número de reportes y patentes con distintas composiciones para la síntesis de aminas [3, 4, 10, 11]. Desde mediados de 1970 muchos materiales catalíticos desarrollados incluyen Cu o Cu/Ni en su formulación [4, 11]. Las razones por las que otros metales presentan una menor actividad o selectividad son variadas, sin embargo, en diversos trabajos en los que emplearon catalizadores que contienen Cu se ha observado su limitada actividad hacia la ruptura de enlaces C–C y C–N [4, 12]. Este comportamiento es particularmente útil en la síntesis de aminas secundarias o terciarias, o cuando el alcohol empleado es de cadena larga. Se considera que la adición de otros metales puede acelerar la etapa de hidrogenación o hidrogenólisis del aducto carbinolamina (ver etapa **II** en Figura 1.1) [11]. También se ha reportado que compuestos de metales alcalinos impiden la sinterización de las partículas de Cu, incrementando así la estabilidad de los catalizadores [11]. Por otro lado, también es conocida la actividad a temperaturas elevadas de los catalizadores con Cu en las reacciones de desproporción [13]. La Tabla 1.1 muestra ejemplos de reacciones de aminación usando este tipo de catalizadores.

En este trabajo se estudiaron tres catalizadores utilizados comercialmente para la producción de aminas. La composición nominal reportada por los fabricantes incluye al Cu y Cr.

Tabla 1.1: Algunos catalizadores heterogéneos con Cu utilizados para la síntesis de alquilaminas. Adaptado de [4,10].

Catalizador	Reactante		Producto
	Amina	Alcohol	
Ni, Cu, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Amoníaco	Dodecanol	Dodecilamina
Cu, Mo; Cu, W-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dimetilamina	Dodecanol	Dimetildodecilamina
Cu, Cr, Ba, Mn	Amoníaco	Ciclohexanol	Ciclohexilamina
Cu-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dimetilamina	Etanol	Dimetiletilamina
Cu, Ni, Ba	Dimetilamina	Fenilcarbinol	Dimetilbencilamina
Cu, Re-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Metilamina	Dodecanol	Metildodecilcamina
Cu, Na, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	Dimetilamina	Octanol	Dimetiloctilamina
Cu, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> O, SiO <sub>2</sub>	Dimetilamina	Dodecanol	Dimetildodecilamina
Cu, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dimetilamina	Fenol	Dimetilfenilamina
Cu, Zr, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Butilamina	Metanol	Metilbutilamina
Cu, Zn, Cr, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Metilamina	Dodecanol	Metildodecilamina
Cu, Re, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Metilamina	Dodecanol	Metildodecilamina

### 1.3. Hipótesis

En la reacción de aminación de alcoholes los catalizadores que contienen Cu han demostrado ser particularmente útiles para la síntesis de aminas con diversos grados de alquilación. Por lo tanto, es de esperarse que bajo las condiciones de reacción adecuadas un catalizador comercial tenga una buena selectividad hacia un producto de interés. Al estudiar los cambios en la selectividad al variar las condiciones de reacción en un reactor a escala laboratorio podrían identificarse los factores que afectan la distribución de productos en el reactor industrial. La caracterización de los catalizadores comerciales también permitiría identificar diferencias en su composición o estructura.

## **1.4. Objetivos**

### **1.4.1. Objetivo general**

Estudiar la conversión y la selectividad en una reacción catalítica de aminación del 2-propanol para la producción de una amina terciaria en términos de: i) los resultados observados en experimentos a escala laboratorio y piloto con una reacción de aminación equivalente, ii) el análisis de los datos de producción de la amina terciaria en un reactor industrial usando diferentes catalizadores comerciales, y iii) la composición química y estructura de dichos catalizadores.

### **1.4.2. Objetivos particulares**

- Investigar el efecto de la variación en la masa de catalizador y temperatura en la distribución de productos durante la aminación a escala laboratorio de 2-propanol con una alquilamina secundaria.
- Comparar el desempeño de tres catalizadores comerciales en la producción industrial de una dialquilisopropilamina en función de la conversión de los reactivos y la selectividad.
- Plantear un modelo aproximado del reactor industrial con base en el análisis de los datos de operación.
- Identificar los componentes de los catalizadores comerciales y estudiar las diferencias que existen entre los materiales nuevos y los sometidos a un proceso de pasivación posterior a una reacción de aminación del 2-propanol.

# Referencias

1. Turcotte, M. G. y Hayes, K. S. en *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 537-553 (John Wiley & Sons Inc., 2000).
2. Roundhill, D. M. Transition metal and enzyme catalyzed reactions involving reactions with ammonia and amines. *Chemical Reviews* **92**, 1-22 (1992).
3. Hayes, K. S. Industrial processes for manufacturing amines. *Applied Catalysis A: General* **221**, 187-195 (2001).
4. Baiker, A. y Kijenski, J. Catalytic synthesis of higher aliphatic amines from the corresponding alcohols. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* **27**, 653-697 (1985).
5. Mallat, T., Baiker, A., Kleist, W. y Köhler, K. en *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (eds. Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F. y Weitkamp, J.) 3548-3564 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008).
6. Schilling, S. en *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 476-498 (John Wiley & Sons Inc., 2000).
7. Fischer, A., Mallat, T. y Baiker, A. Amination of diols and polyols to acyclic amines. *Catalysis Today* **37**, 167-189 (1997).
8. Baur, K. *Production of amines*. Patente US1966478. 1930 (aplicación)–1934.
9. Baiker, A. en *Studies in Surface Science and Catalysis* **41** (eds. Guisnet, M., Barrault, J., Bouchoule, C., Duprez, D., Montassier, C. y Pérot, G.) 283-290 (Elsevier, 1988).
10. Guillena, G., Ramón, D. J. y Yus, M. Hydrogen autotransfer in the N-Alkylation of amines and related compounds using alcohols and amines as electrophiles. *Chemical Reviews* **110**, 1611-1641 (2010).
11. Kimura, H. Progress in one-step amination of long-chain fatty alcohols: development of key technologies for industrial applications, innovations, and future outlook. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* **53**, 1-90 (2011).
12. Baiker, A. y Richarz, W. Catalytic amination of long chain aliphatic alcohols. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **16**, 261-266 (1977).
13. Baiker, A., Caprez, W. y Holstein, W. L. Catalytic amination of aliphatic alcohols in the gas and liquid phases: kinetics and reaction pathways. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **22**, 217-225 (1983).

## Caracterización de catalizadores comerciales

Se realizó la caracterización de los catalizadores comerciales **A**, **B** y **C** usando muestras frescas y muestras pasivadas después de haber sido utilizadas en la reacción de aminación de 2-propanol. Los materiales fueron estudiados por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada a un detector de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDX), espectroscopía de reflectancia difusa (DRS-UV-Vis), y reducción a temperatura programada (TPR). También se determinó la superficie específica, el volumen y la distribución de poros mediante experimentos de fisisorción de  $N_2$ . Estas técnicas permitieron identificar los cambios que experimentaron los catalizadores.

### 2.1. Materiales y métodos experimentales

#### Catalizadores

Las muestras de catalizadores comerciales fueron proporcionadas por la empresa productora de alquilaminas, la Tabla 2.1 indica las características de los materiales reportadas por el fabricante de los catalizadores.

Los catalizadores después de ser utilizados en el reactor piloto de la planta industrial son sometidos a un proceso de pasivación o desactivación utilizando un flujo de aire para reoxidar los materiales. Después de este proceso los catalizadores son descargados del reactor. No

Tabla 2.1: Catalizadores comerciales usados en las pruebas de caracterización

Catalizador	Composición nominal	Forma
<b>A</b>	Cu, Cr	extruído trilobular
<b>B</b>	Cu, Cr	extruído cilíndrico
<b>C</b>	Cu, Cr, C	extruído cilíndrico

tenemos información acerca de las condiciones de almacenamiento.

Para las distintas técnicas de caracterización los catalizadores fueron pulverizados y se tamizaron entre 100 y 120 mallas (0.149–0.125 mm).

### **Fisorción de nitrógeno**

La superficie específica de los catalizadores fue calculada con la ecuación de Brunauer, Emmet y Teller (BET) utilizando los datos de las curvas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> a 74.9 K obtenidos en un equipo de fisorción Autosorb-1 (Quantachrome). Para el volumen y la distribución de poros se empleó el modelo de Barret, Joyner y Halenda (BJH) sobre los datos de la isoterma de adsorción de nitrógeno. Las muestras fueron previamente desgasificadas en vacío durante 6 horas a 120 °C.

### **Difracción de Rayos-X**

Las fases cristalinas de las muestras en polvo fueron estudiadas a condiciones ambientales en un difractor Siemens D-500 utilizando radiación de Cu-K $\alpha$  con un filtro de Ni en un rango  $2\theta$  de 4–70° con un tamaño de paso de 0.03°. Los difractogramas se compararon con las tarjetas cristalográficas de la base de datos del International Center of Diffraction Data (ICDD). Los catalizadores se analizaron sin ningún tratamiento previo.

### **SEM/EDX**

La caracterización de los materiales por microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada a un detector de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDX) se realizó con un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7600F operando con un voltaje de 25 kV

acoplado a un detector de EDX Oxford Instruments X-Max de desplazamiento de silicio (20 mm<sup>2</sup>) para determinar la composición elemental de las muestras. Todos los catalizadores fueron estudiados en forma de extruídos.

### **Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis**

Los espectros de DRS-UV-Vis se obtuvieron en un espectrómetro Varian Cary 5E con un accesorio de reflectancia difusa Praying Mantis (Harrick) a condiciones ambientales. El rango estudiado fue de 200 a 2500 nm con una resolución de 1 nm. La función de Schuster-Kubelka-Munk se utilizó para registrar la señal del detector en función de la longitud de onda. Los materiales fueron secados durante la noche en un horno a 70 °C.

### **Reducción a temperatura programada (TPR)**

Para la caracterización por TPR se utilizó un micro reactor de vidrio borosilicato con un disco poroso de cuarzo y acoplado a un detector de conductividad térmica (TCD) para cuantificar la cantidad de H<sub>2</sub> consumido. Se empleó como gas reductor una mezcla al H<sub>2</sub>/Ar al 10 % (vol/vol) con un flujo de 20 ml/min y una rampa de temperatura de 5 °C/min. Los materiales fueron desgasificados durante 2 h a 150 °C en un flujo de N<sub>2</sub>, para después enfriar a temperatura ambiente e iniciar el experimento de reducción.

## **2.2. Resultados**

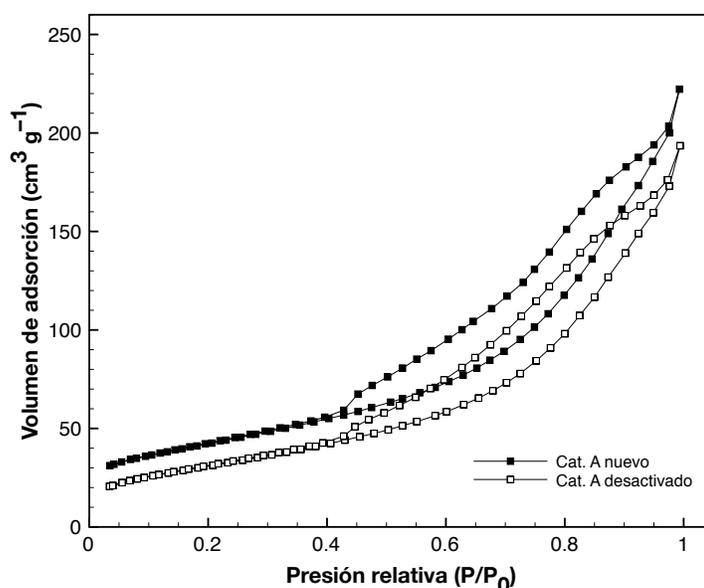
### **2.2.1. Fisisorción de nitrógeno**

La superficie específica interna y el volumen de poro para los tres catalizadores comerciales estudiados (nuevos y desactivados) se muestran en la Tabla 2.2.

Los catalizadores **A** y **B** presentan isotermas de adsorción tipo IV de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, que son características en materiales mesoporosos (Figuras 2.1-2.2). La ausencia de un límite en la adsorción a presiones relativas elevadas (ciclo de histéresis tipo H3) indicaría que se trata de materiales aglomerados, con mesoporos ( $2 < D_p < 50$  nm)

Tabla 2.2: Propiedades texturales de los catalizadores

Muestra/ uso	Superficie específica (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)
Cat. A/ muestra fresca	151	0.34
Cat. B/ muestra desactivada	114	0.30
Cat. B/ muestra fresca	147	0.39
Cat. B/ muestra desactivada	137	0.33
Cat. C/ muestra fresca	39	0.18
Cat. C/ muestra desactivada	47	0.20

Figura 2.1: Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para el catalizador **A** nuevo (■) y pasivado (□).

en forma de placas paralelas (ver Figuras 2.4-2.5) [1]. El catalizador **C** presenta una isoterma tipo II lo que indica que se trata de un sólido no poroso (ver Figuras 2.3-2.6). El área de los catalizadores **A** y **B** sugiere que son materiales probablemente soportados (ver Tabla 2.2). En comparación, el catalizador **C** posee un área mucho menor y es comparable al de otros catalizadores másicos similares [2].

A diferencia con los catalizadores de alta área, que disminuyen en área superficial y volumen de poros después de su uso y pasivación, hay un aumento pequeño en el volumen de poro y la superficie específica en el catalizador desactivado **C**. Estos resultados son consistentes

con estudios que reportan el incremento en la superficie específica en materiales no soportados que contienen fases similares de Cu y Cr al someterse a un proceso de reducción en atmósfera de  $H_2$  [3, 4]. Esto puede atribuirse al desbloqueo de poros debido a la remoción de moléculas de agua fuertemente adsorbidas y deshidroxilación [4].

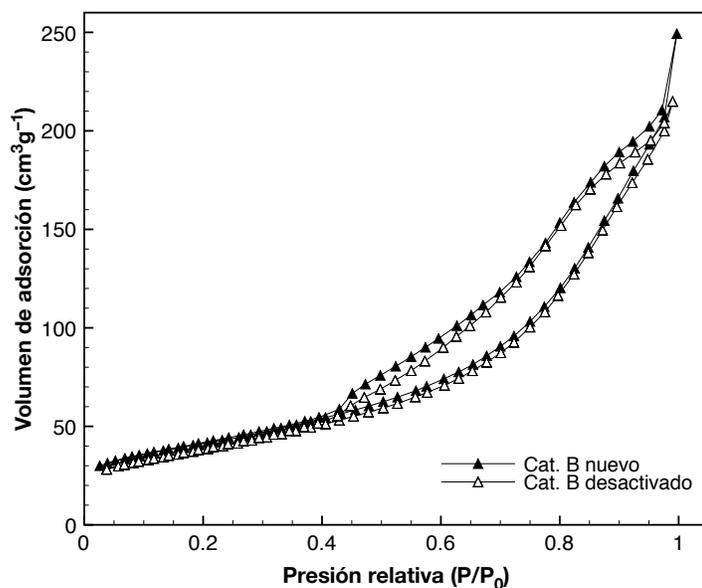


Figura 2.2: Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  para el catalizador B nuevo (▲) y pasivado (△).

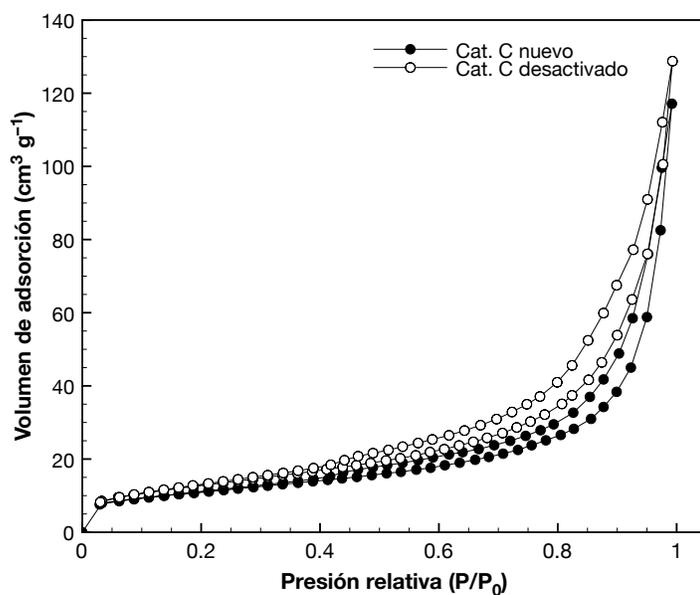


Figura 2.3: Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  para el catalizador C nuevo (●) y pasivado (○).

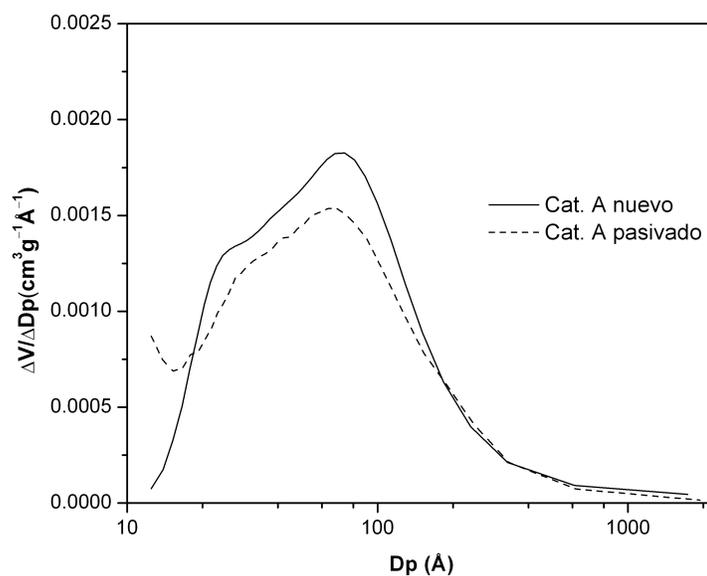


Figura 2.4: Distribución de tamaño de poro para el catalizador A nuevo (línea continua) y pasivado (línea discontinua).

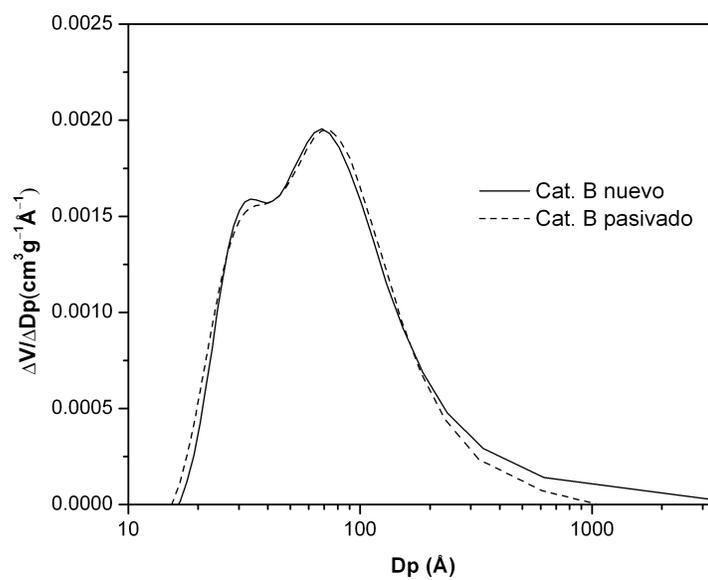


Figura 2.5: Distribución de tamaño de poro para el catalizador **B** nuevo (línea continua) y desactivado (línea discontinua).

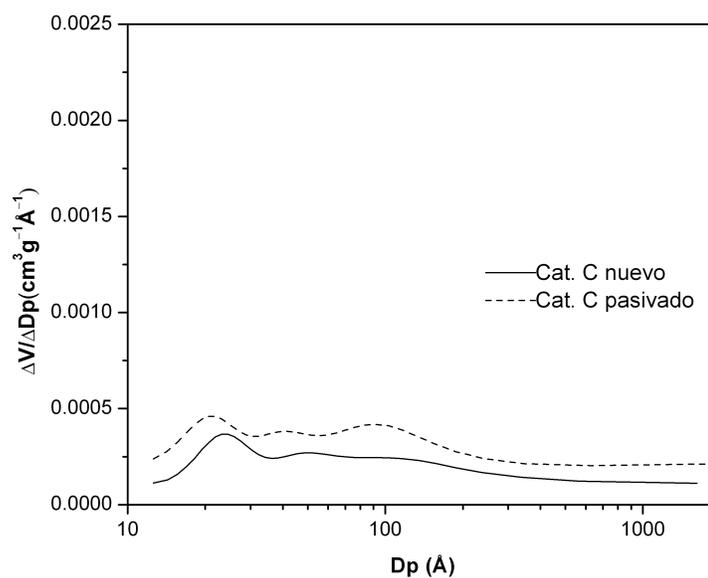


Figura 2.6: Distribución de tamaño de poro para el catalizador **C** nuevo (línea continua) y desactivado (línea discontinua).

### 2.2.2. Difracción de Rayos-X

Los catalizadores **A** y **B** frescos presentan difractogramas muy similares, son materiales prácticamente amorfos en los que es difícil la asignación de fases cristalinas (ver Figura 2.7). En el caso del catalizador **C** sobresale únicamente la reflexión intensa del grafito (JCPDS No. 23-0064) (ver Tabla 2.1).

Los catalizadores desactivados **A** y **C** presentan picos atribuibles a una fase de óxido de cobre (JCPDS No. 021040). En el catalizador **B** no se observa esta fase, pero es posible identificar una fase de  $\text{CuCrO}_2$  (JCPDS No.89-0539) [3, 5]. En ninguno de los catalizadores se detectó cobre metálico (JCPDS No. 04-0836) aunque ha sido observado en catalizadores similares [3, 6, 7]. También estudiamos los difractogramas en búsqueda de fases cristalinas de óxidos de cromo ( $\text{CrO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{CrO}_3$ ) pero no fueron detectadas.

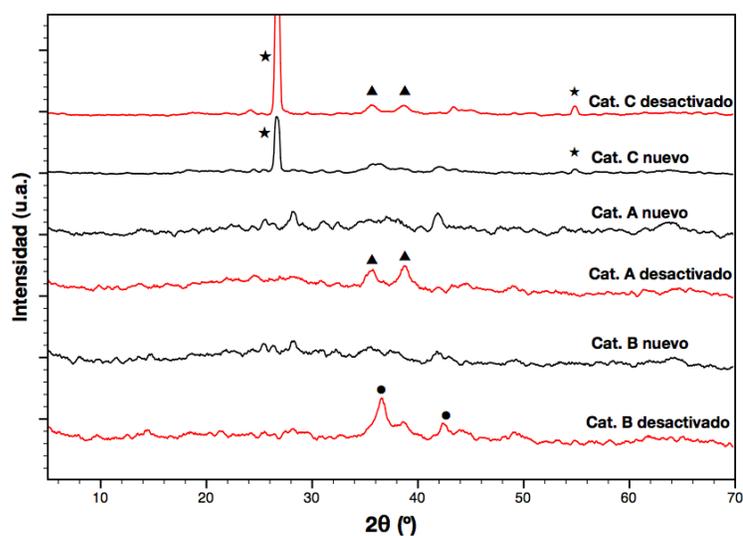


Figura 2.7: Patrones de difracción de rayos X para los catalizadores frescos y pasivados. C (grafito) (★),  $\text{CuO}$  (▲),  $\text{CuCrO}_2$  (●).

### 2.2.3. SEM/EDX

#### Catalizadores nuevos

Las Figuras 2.8-2.10 muestran los mapas elementales obtenidos por SEM/EDX para los catalizadores frescos. Los catalizadores **A** y **B** tienen una distribución elemental similar. La distribución homogénea del Cu, Cr, y O señala la presencia de óxidos metálicos en los catalizadores. La detección de Al y su distribución homogénea sugiere la presencia un soporte como el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El carbono detectado en estos catalizadores no corresponde con la composición nominal proporcionada por los fabricantes, y puede deberse a los aditivos utilizados en el proceso de extrusión/formación de estos catalizadores, o a la acumulación de impurezas durante el período de almacenamiento. Estas muestras no fueron pretratadas antes de ser analizadas en el microscopio. El catalizador **C** presenta una distribución similar del Cr, Cu, y O (ver Figura 2.10) al de los catalizadores **A** y **B**, no obstante, observamos que el carbono está presente en forma de aglomerados en la superficie del catalizador. También es notable la presencia de Al y Si, la detección de estos elementos puede atribuirse nuevamente a aditivos utilizados en el proceso de extrusión. En los mapas elementales de los catalizadores **A** y **B** se observa a su vez la presencia de cúmulos de compuestos que contienen Ba. En el **C** la distribución del Ba es homogénea.

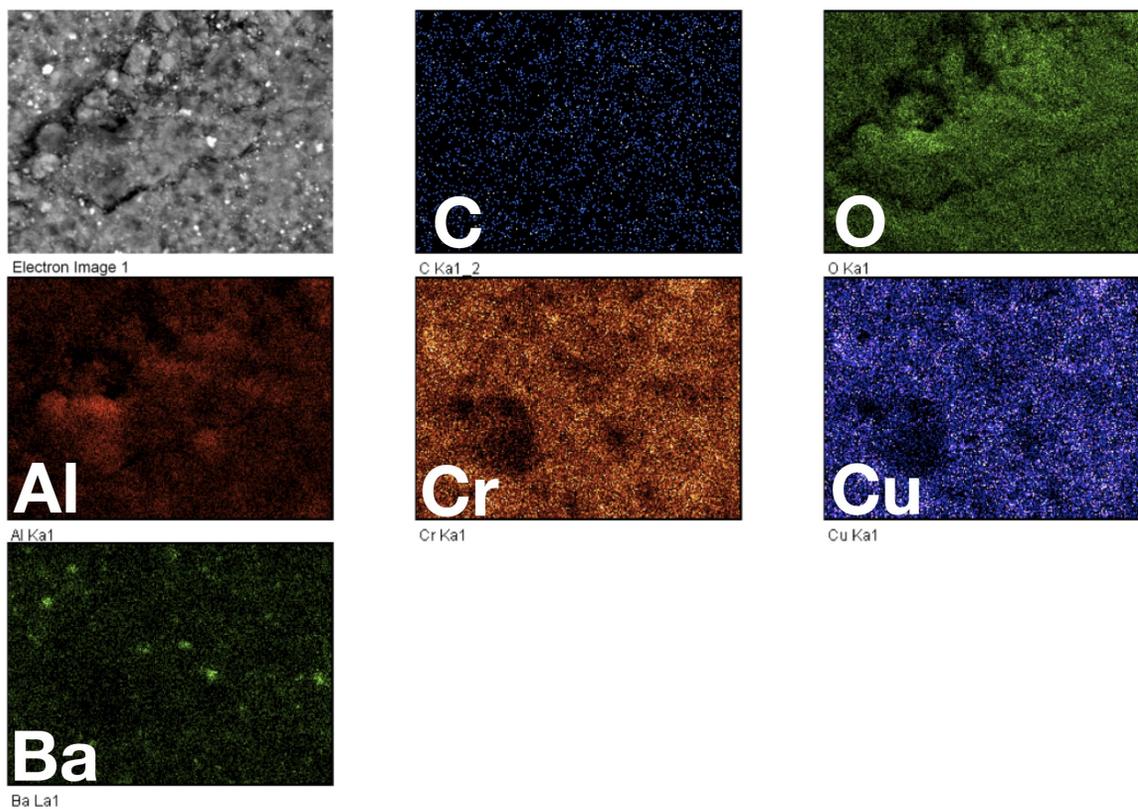


Figura 2.8: Mapa elemental de una región del catalizador A nuevo.

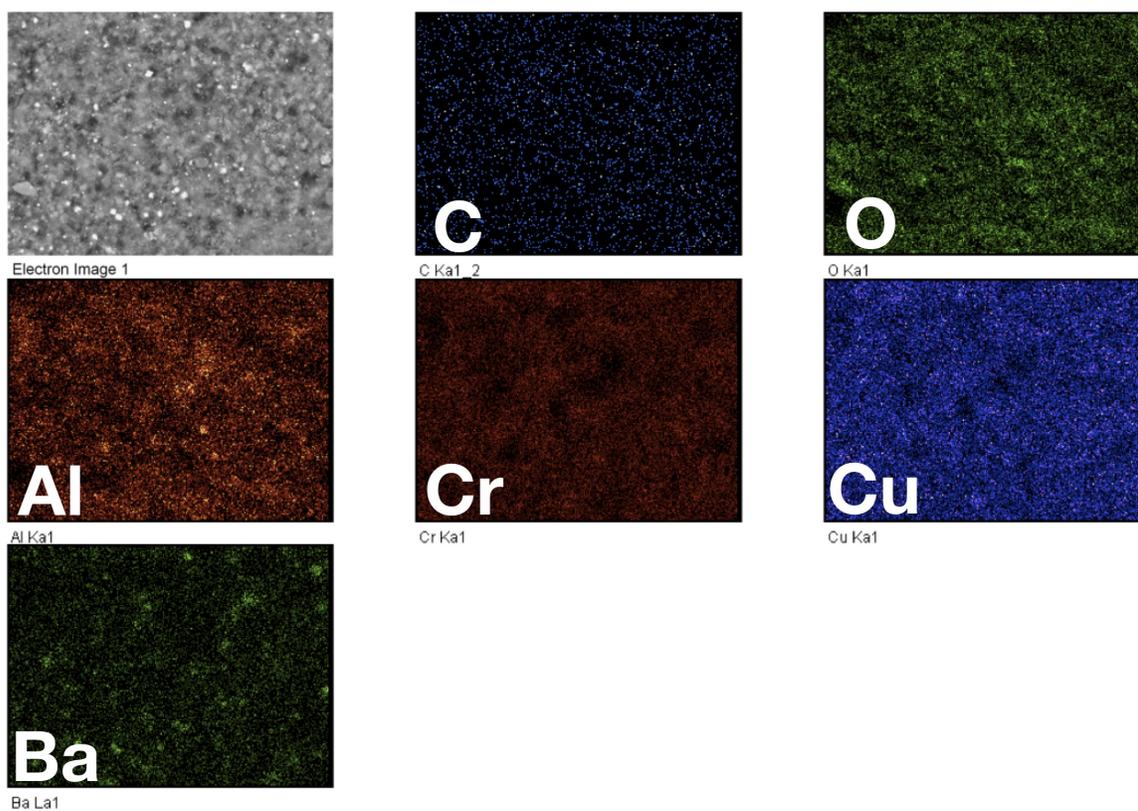


Figura 2.9: Mapa elemental de una región del catalizador **B** nuevo.

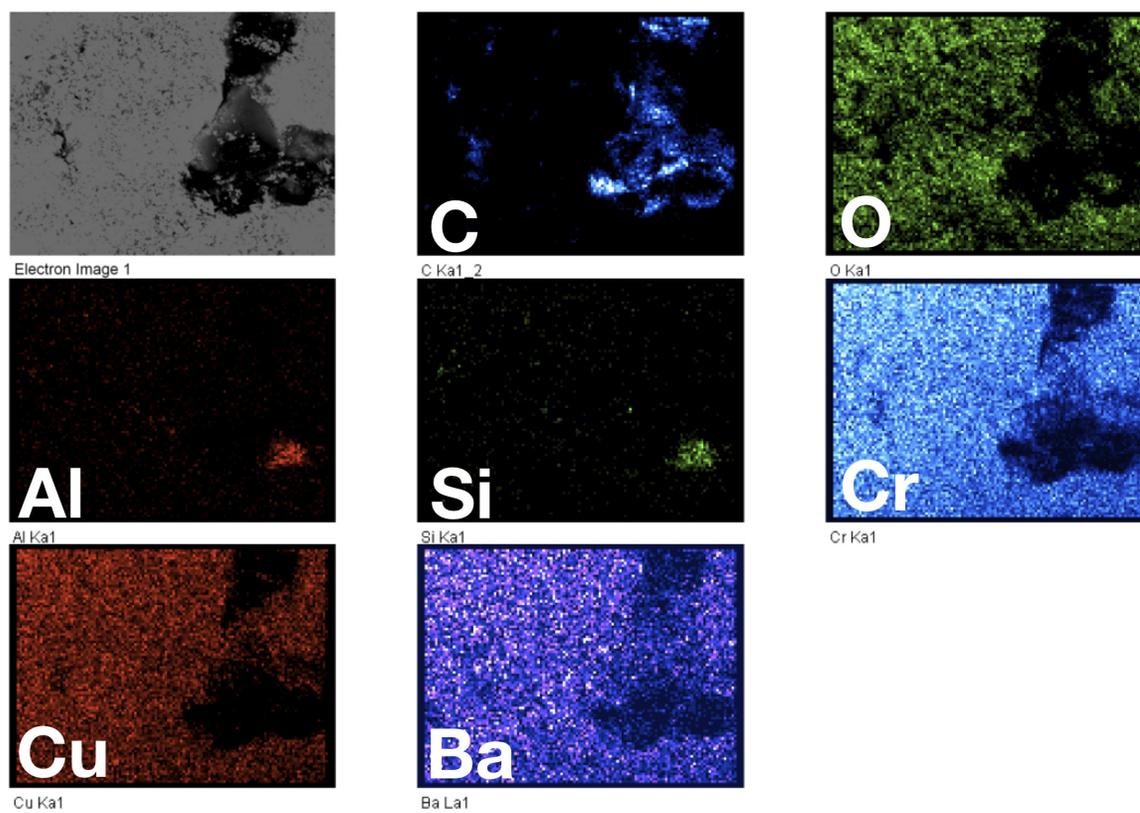


Figura 2.10: Mapa elemental de una región del catalizador C nuevo.

### Catalizadores desactivados

La distribución de los elementos en los catalizadores usados es equivalente a la observada en los frescos y no se aprecian cambios significativos en la morfología de la superficie de los materiales. Sin embargo, el análisis de EDX indica la presencia de cloro, magnesio, y calcio sobre la superficie de estas muestras (ver Figuras 2.11-2.13). La concentración de estos elementos está por debajo del nivel de confianza del detector, pero su presencia puede atribuirse al uso de agua sin tratar durante el procedimiento de desactivación posterior a la reacción de aminación. La distribución homogénea de estos elementos en los materiales favorece esta conclusión.

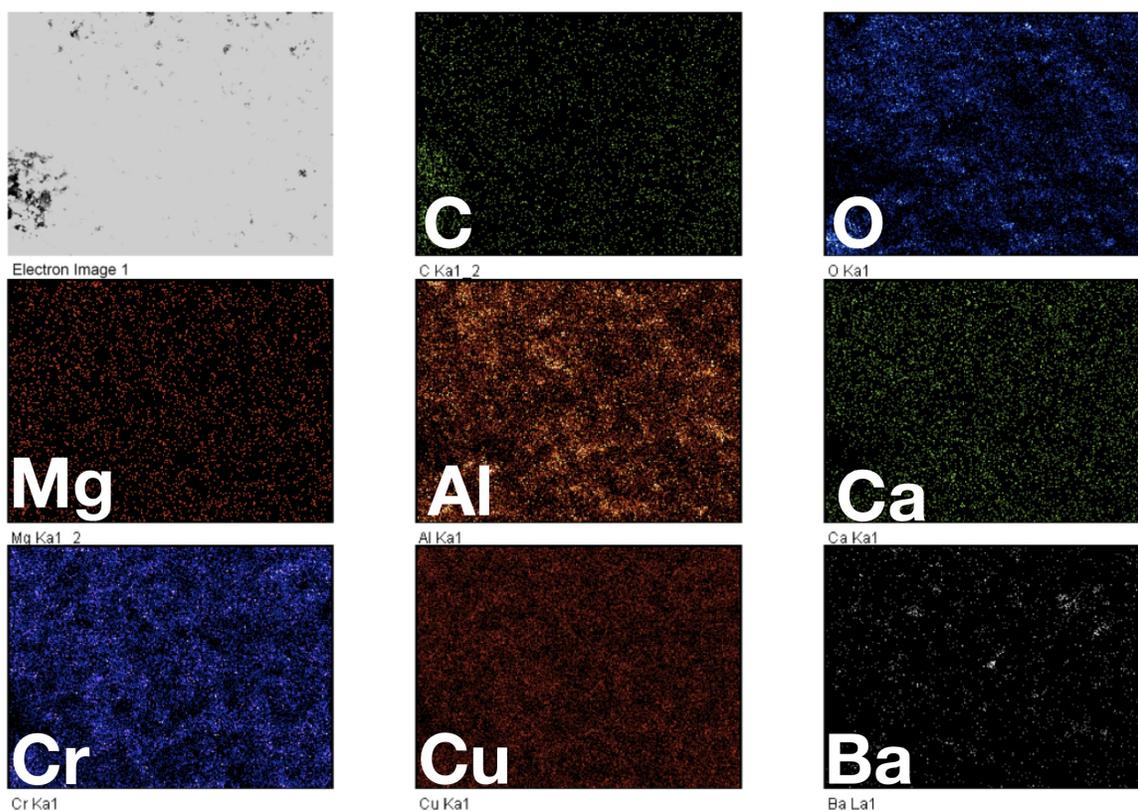


Figura 2.11: Mapa elemental de una región del catalizador A desactivado.

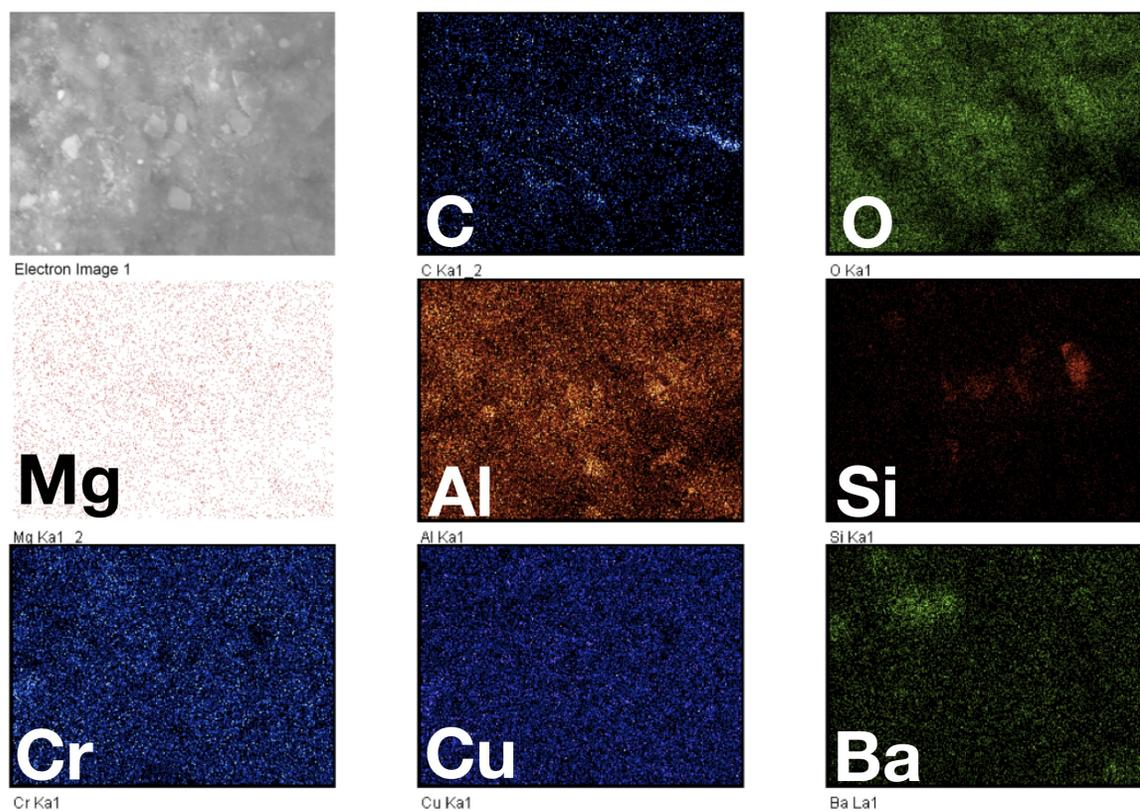


Figura 2.12: Mapa elemental de una región del catalizador B desactivado.

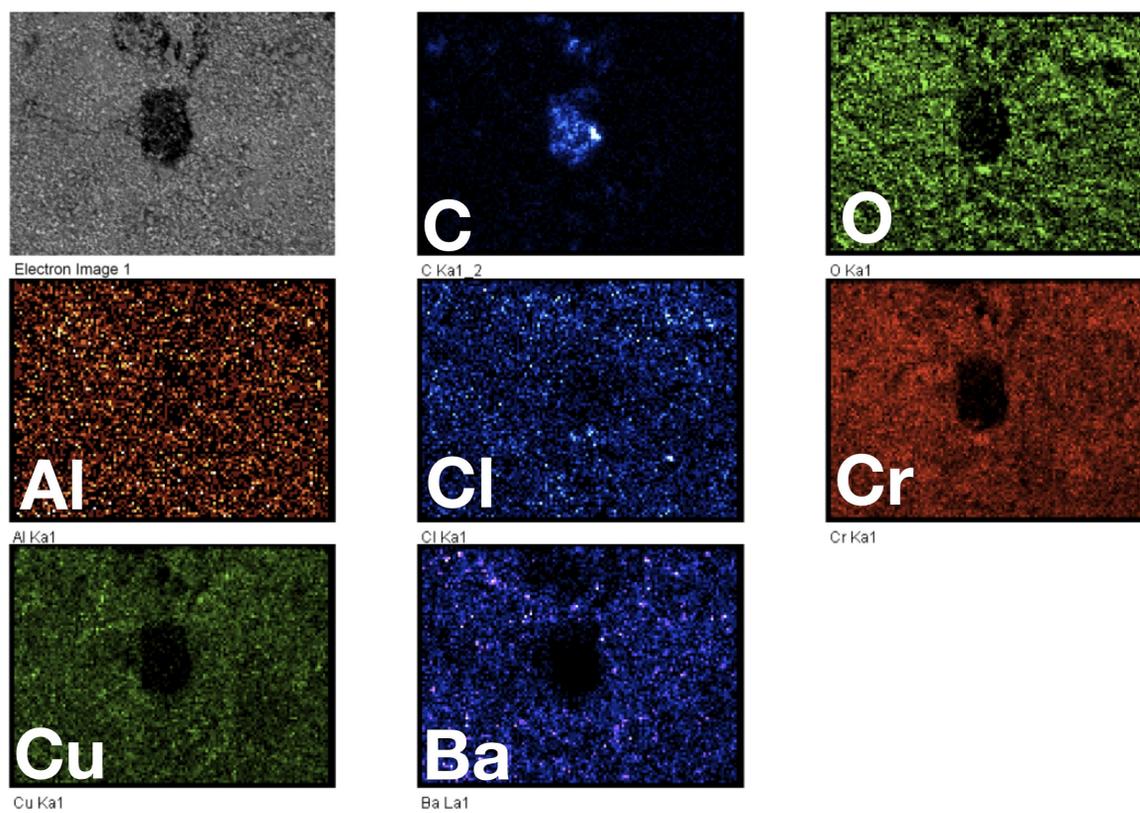


Figura 2.13: Mapa elemental de una región del catalizador C desactivado.

#### 2.2.4. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS-UV-Vis)

En las Figuras 2.14–2.16 se muestran los resultados de la caracterización por DRS-UV-Vis para los catalizadores nuevos y desactivados. De acuerdo con la composición nominal reportada por los fabricantes y los resultados anteriores de DRX y EDX los catalizadores contienen Cu y Cr. Los distintos estados de oxidación posibles de estos elementos indican que se trata de espectros complejos. Se reporta que en esta zona las especies de  $\text{Cr}^{6+}$  (cromatos y dicromatos) presentan bandas en 275, 370 nm [8, 9]. En el caso de policromatos también se pueden observar bandas de transferencia de carga en 476–434 nm [8]. El Cu, a su vez, presenta bandas de transferencia de carga ligando-metal  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$  en 250–280 nm y 310–350 nm [6, 10, 11]. Las especies de  $\text{Cu}^+$  solo tienen transiciones de transferencia de carga ligando-metal en el rango UV alrededor de 320 nm [6], aunque existen reportes en los que se asignan bandas a esta transición incluso hasta 500 nm [12]. Pueden aparecer bandas en 295 y 465 nm debidas a transiciones  $d-d$  del  $\text{Cr}^{3+}$  en una simetría octaédrica [9]. En la región de transiciones  $d-d$  el  $\text{Cu}^{2+}$  tiene bandas en 700 a 800 nm debidas a transiciones  ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$  en una simetría octaédrica [6, 12, 13], el  $\text{Cr}^{3+}$  tiene igualmente una banda entre 580 y 625 nm debida a transiciones  $\text{A}_{2g} \rightarrow \text{T}_{2g}$  también en una simetría octaédrica. A diferencia de otros metales, el cobre metálico ( $\text{Cu}^0$ ) presenta una banda de absorción en el rango visible en alrededor de 550 nm [14]. El  $\text{Cr}_2^+$  también puede absorber ligeramente en 800 nm en una simetría octaédrica [9]. Se han reportado bandas en la región comprendida entre 400 y 600 nm debido a la presencia de cúmulos lineales del tipo  $[\text{Cu}^{\delta+} \cdots \text{O}^{\delta+} \cdots \text{Cu}^{\delta+}]$  [6]. Finalmente, el  $\text{Cu}^{2+}$  en una simetría tetraédrica tiene una banda de absorción característica entre 1250 y 1300 nm, y es típica en compuestos tipo  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  o  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  [15-18].

La desconvolución de los espectros de DRS-UV-Vis muestra que todos los catalizadores presentan una banda con un máximo entre 340 y 380 nm. La superposición de las bandas de transferencia de carga debido a la presencia de cobre y cromo complican la interpretación de esta región del espectro. Los resultados de EDX sugieren que en esta zona se superponen las bandas de transferencia del Cu y Cr en forma de óxidos metálicos. De forma análoga, en los catalizadores nuevos las bandas entre 550 y 760 nm pueden atribuirse a transiciones

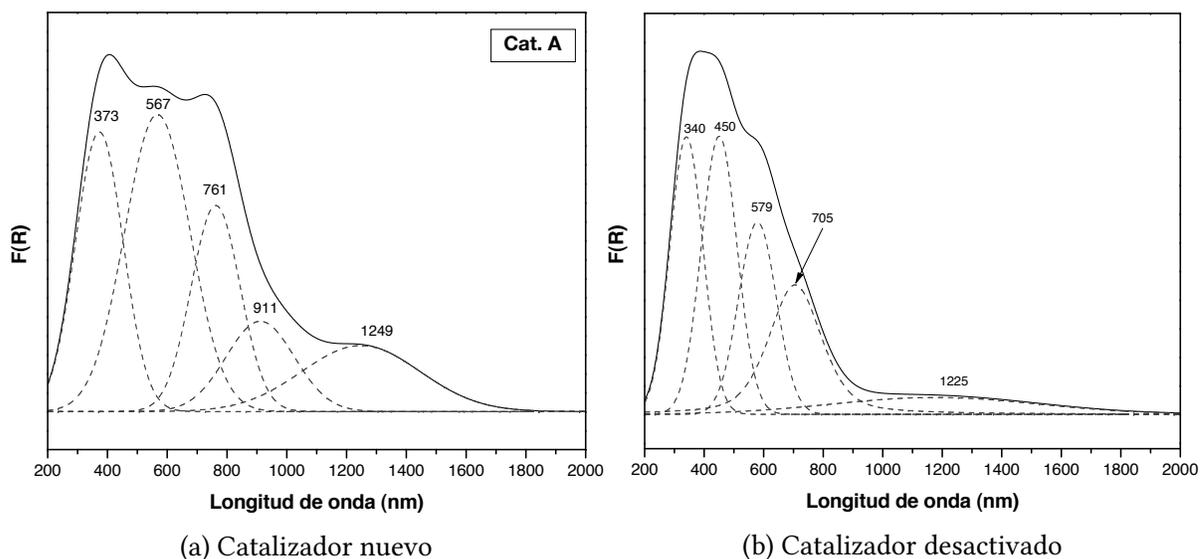


Figura 2.14: Espectros de DRS-UV-Vis del catalizador A.

electrónicas  $d-d$  de compuestos con  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  en simetría octaédrica, respectivamente. Tomando en cuenta la naturaleza de los catalizadores no es probable la presencia de  $\text{Cu}^0$ . La banda en 1250-1300 nm indica la presencia de transiciones  $d-d$  del  $\text{Cu}^{2+}$  en una simetría tetraédrica. Observamos que los espectros de los catalizadores A y B son equivalentes.

Los espectros de los catalizadores desactivados se caracterizan por la desaparición total o parcial de la banda con centro en 1250-1300 nm y la aparición de una centrada en 450 nm en promedio (ver Figuras 2.14b–2.16b). En el primer caso esto sugiere que el compuesto de  $\text{Cu}^{2+}$  en una simetría tetraédrica sufre una transformación. Las bandas en 450 y 580 nm son congruentes con una fase  $\text{Cr}^{3+}$  en simetría octaédrica, en particular para el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [8, 19]. La banda con centro en 715 nm correspondería nuevamente a la transición  $d-d$  del  $\text{Cu}^{2+}$  en una simetría octaédrica en un compuesto como el  $\text{CuO}$ .

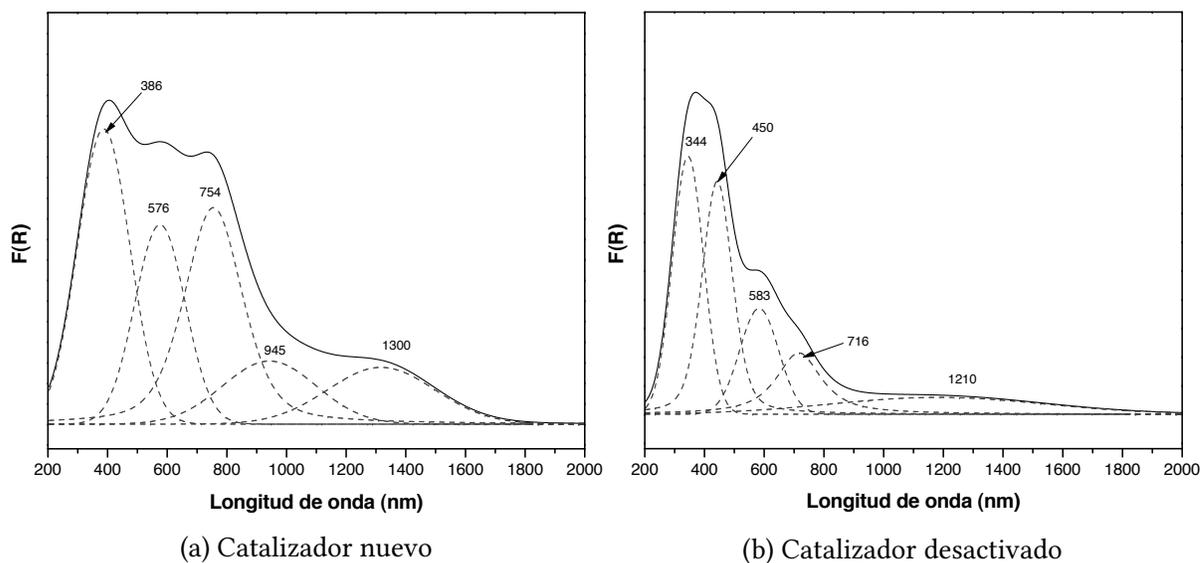


Figura 2.15: Espectros de DRS-UV-Vis del catalizador B.

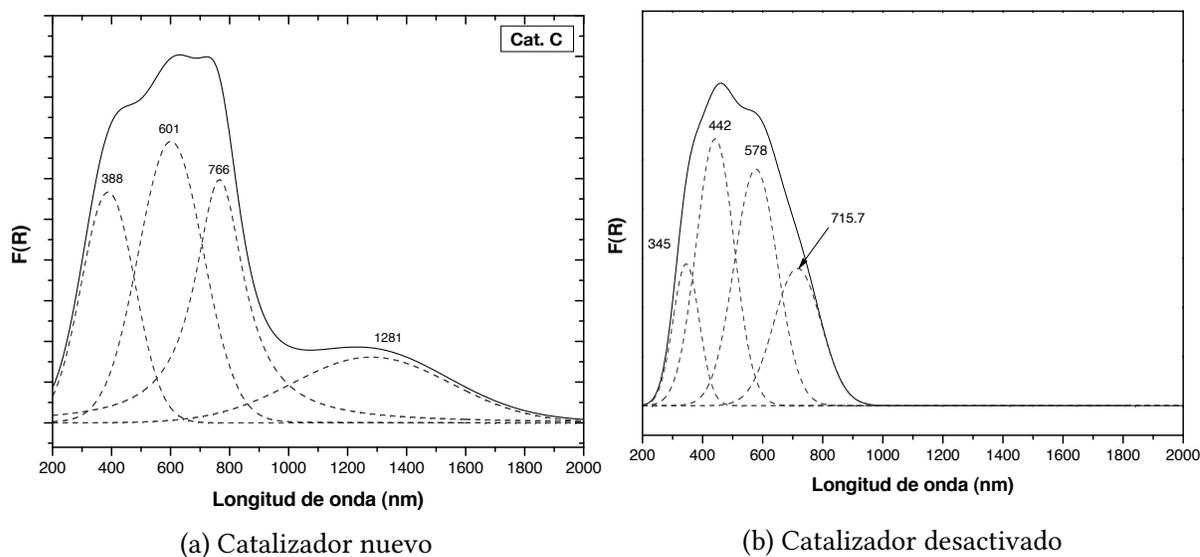


Figura 2.16: Espectros de DRS-UV-Vis del catalizador C.

### 2.2.5. Reducción a temperatura programada (TPR)

En las Figuras 2.17 y 2.18 se muestran los perfiles de reducción obtenidos experimentalmente para los materiales frescos y desactivados. Los catalizadores nuevos presentan un evento de reducción principal alrededor de los 200 °C (ver Figura 2.17). En los catalizadores A y B se aprecian pequeños hombros a 235 y 270 °C. En el catalizador C puede apreciarse un

pico de reducción pequeño a 280 °C.

En un estudio de catalizadores similares a los caracterizados aquí, Shank et al. [3] atribuyen el pico máximo de reducción a la transformación de un óxido de Cu a Cu<sup>0</sup>, aunque la contribución debida a una fase de cobre y cromo no puede ser descartada completamente. Los picos posteriores al evento principal de reducción con centro en 200 °C representan la reducción completa de otras especies para formar cobre metálico y trióxido de cromo [3]. En las condiciones experimentales en que realizamos los experimentos de reducción (intervalo de temperatura, flujo y concentración de H<sub>2</sub>) varios estudios señalan que la reducción del Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no es observable [3, 20, 21].

Los perfiles de reducción de los materiales sujetos al proceso de pasivación presentan picos ensanchados y un menor consumo de hidrógeno. Esto puede apreciarse al dividir los moles de H<sub>2</sub>/g consumidos por los catalizadores desactivados entre los moles consumidos por los nuevos como se muestra en la Tabla 2.3. El máximo en los perfiles de reducción en todos los casos ocurre a una temperatura mayor que la de los catalizadores nuevos. Esto se debe a que en el proceso de pasivación no se recuperan las fases presentes en los catalizadores nuevos, o el número de sitios activos disminuye debido a fenómenos como la sinterización. En el caso de las especies presentes en los materiales frescos, un estudio de Santacesaria et al. [7] reporta que ciertos catalizadores que contienen CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> son “más reducibles” que los materiales que contienen Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cu/ZnO. La presencia de la especie de cromo y cobre mencionada también promovería la reducción del CuO [22]. Así mismo, se ha observado un desplazamiento en la temperatura de reducción del CuO hacia temperaturas menores que ha sido atribuida a la dispersión del óxido cúprico sobre el CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [20]. Si la desaparición de la banda observada en 1250–1300 nm en los experimentos de DRS-UV-Vis en los materiales pasivados corresponde a una fase de CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, es posible que el desplazamiento en la temperatura de los eventos de reducción este relacionada con la ausencia de dicha especie.

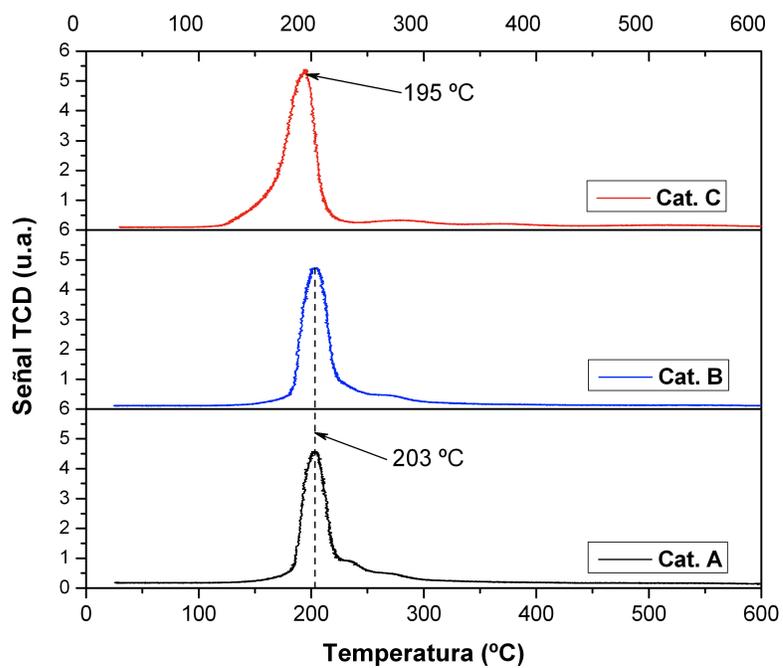


Figura 2.17: Perfiles de TPR para los catalizadores frescos A, B, y C.

Tabla 2.3: Consumo relativo de H<sub>2</sub> para los catalizadores nuevos y desactivados

Catalizador	Consumo relativo de H <sub>2</sub> ( $\mu \text{H}_2 \text{ g}_{des}^{-1} / \mu \text{H}_2 \text{ g}_{nuevo}^{-1}$ )
A	0.6
B	0.5
C	0.5

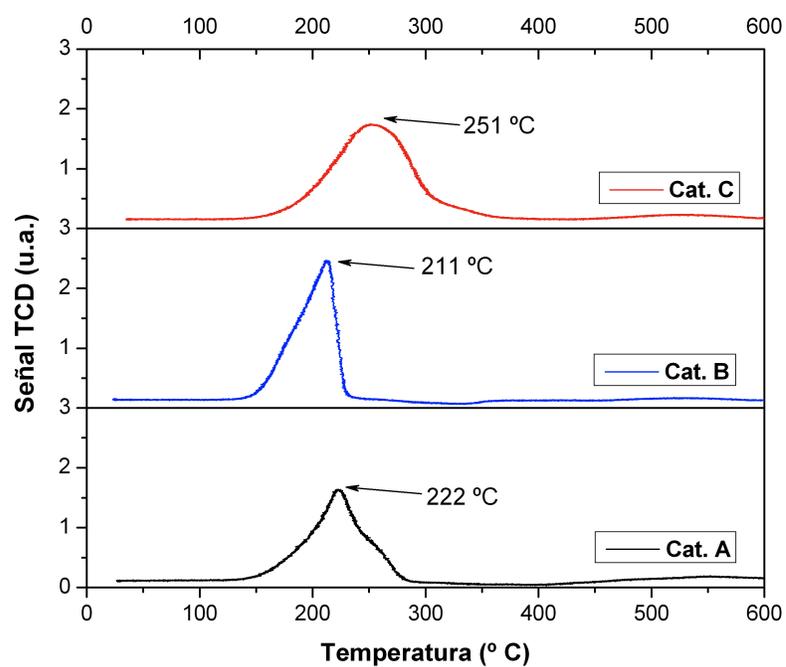


Figura 2.18: Perfiles de TPR para los catalizadores desactivados A, B, y C.

## 2.3. Discusión

Los estudios de caracterización realizados indican que existen cambios significativos entre los catalizadores nuevos y desactivados. Aunque las variaciones en propiedades como el área específica y volumen de poro son pequeñas, el resto de las técnicas demuestran su transformación. Debido al proceso de desactivación al que son sometidos los materiales no es posible afirmar que los cambios ocurren durante la reacción de aminación. Sin embargo, la información obtenida permite hacer algunas inferencias sobre la naturaleza de las modificaciones. Es notable en particular que los catalizadores **A** y **B** nuevos son materiales equivalentes, con propiedades fisicoquímicas muy similares. Por otro lado, la caracterización de los materiales desactivados señala que el proceso de desactivación presentó variaciones en cada caso.

Existen pocos estudios acerca de los cambios en la estructura de los catalizadores durante las reacciones de aminación. Los estudios de Baiker [23] han mostrado que es posible la formación de nitruros de cobre ( $\text{Cu}_3\text{N}$ ) y que además este compuesto desactiva los catalizadores. Sin embargo, la operación con presiones elevadas de  $\text{H}_2$ , como ocurre en el reactor piloto, inhibiría la formación de estas especies. Es razonable suponer entonces que en los catalizadores desactivados se conservan los óxidos de las especies reducidas durante la activación. Por ejemplo, los difractogramas de los catalizadores nuevos no presentan reflexiones atribuibles a fases de óxidos metálicos, pero los difractogramas de los desactivados muestran óxidos como el  $\text{CuO}$  y probablemente  $\text{CuCrO}_2$ . La caracterización por SEM/EDX muestra también una distribución de Cu, Cr y O congruente con la presencia de óxidos metálicos.

La desaparición total o parcial de la banda centrada en 1250-1300 nm que indica la presencia de transiciones  $d-d$  del  $\text{Cu}^{2+}$  en una simetría tetraédrica sugiere que el proceso de pasivación de los catalizadores no regenera las especies iniciales. Los catalizadores que contienen  $\text{CuO}$  y  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  son utilizados en reacciones de aminación de alcoholes [24], por lo que es posible que esta banda corresponda a una fase de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ . Este compuesto podría ser reducido al menos parcialmente a  $\text{Cu}_0$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  durante la activación. En el proceso de desactivación se recuperaría entonces la fase de  $\text{CuO}$  observada por DRS-UV-Vis y DRX pero no la de

$\text{CuCr}_2\text{O}_4$ . Además, en este compuesto el  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$  se encuentran en simetrías tetraédricas y octaédricas, lo que concuerda con los espectros de DRS-UV-Vis.

Tanto en la literatura como en los experimentos de reducción de CuO en la UAM-I, dicha fase es fácilmente reducible entre 200 y 230 °C. No obstante, como hemos observado en otras técnicas de caracterización, el evento principal de reducción también puede tener la contribución de una fase de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ . La similitud en los perfiles de reducción de los catalizadores **A** y **B** nuevos sugeriría que durante el proceso de activación las especies generadas son parecidas. Nuevamente, la menor reducibilidad de los catalizadores desactivados muestra que la reoxidación no recupera totalmente las fases de Cu y Cr presentes en los nuevos. Las temperaturas de reducción de los materiales nuevos encontradas en el laboratorio son distintas a las usadas en el protocolo de activación en planta piloto e industrial. La discrepancia es resultado de que en los experimentos de TPR tanto la forma de los perfiles como la posición de los picos dependen de la rampa de temperatura, la cantidad de especies reducibles, el flujo de la mezcla reductora y la concentración de  $\text{H}_2$  en la misma. Ya que en nuestros experimentos estos parámetros son distintos a los del protocolo de activación industrial las diferencias observadas no son sorprendentes.

Los resultados de SEM/EDX muestran la presencia de Ba en todos los catalizadores nuevos y desactivados. Se ha propuesto que el Ba puede inhibir la reducción del Cr en los catalizadores de cromito de cobre [25], y que metales alcalino térreos como el Ba, Mg, y Ca pueden influir en la selectividad hacia la metilación de aminas [26]. Por lo tanto, el Ba detectado en los catalizadores **A**, **B** y **C** forma parte de la formulación de los catalizadores.

## 2.4. Conclusiones

- Las pruebas realizadas en los catalizadores frescos y pasivados señalan que los materiales **A** y **B** son catalizadores probablemente soportados en una fase de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $S_g=150 \text{ g/m}^2$ ). El catalizador **C** es un material másico.
- Con excepción de la señal intensa del C en el catalizador **C**, los catalizadores frescos no

presentan fases cristalinas fácilmente identificables. Después del proceso de pasivación se aprecian algunas fases del Cu, como CuO.

- Los resultados de SEM/EDX muestran una distribución homogénea del Cu, Cr y O en todos los materiales. El catalizador **C** se distingue por la presencia de C en la superficie. En los catalizadores pasivados se detectaron cualitativamente algunos elementos (Cl, Ca, Mg) que no estaban presentes en los nuevos. Estos elementos pudieron estar disueltos en el agua utilizada durante el procedimiento de pasivación. También identificamos al Ba como un componente en la formulación de los catalizadores.
- La fase de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  presente en los catalizadores frescos disminuye o desaparece por completo en los desactivados. En los materiales con mayor área específica observamos que esta fase tiene mayor estabilidad durante el proceso de activación y pasivación.
- La caracterización de los materiales muestra que su composición es similar a la de otros catalizadores utilizados en reacciones de aminación de alcoholes. Los catalizadores **A** y **B** son muy similares y sus propiedades fisicoquímicas son equivalentes.

# Referencias

1. Neimark, A. V., Sing, K. S. W. y Thommes, M. en *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (eds. Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F. y Weitkamp, J.) (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008).
2. Tonner, S. P., Wainwright, M. S., Trimm, D. L. y Cant, N. W. Characterization of copper chromite catalysts for methanol dehydrogenation. *Applied Catalysis* **11**, 93-101 (1984).
3. Deutsch, K. L. y Shanks, B. H. Active species of copper chromite catalyst in C–O hydrogenolysis of 5-methylfurfuryl alcohol. *Journal of Catalysis* **285**, 235-241 (2012).
4. Rao, R., Dandekar, A., Baker, R. T. K. y Vannice, M. A. Properties of Copper Chromite Catalysts in Hydrogenation Reactions. *Journal of Catalysis* **171**, 406-419 (1997).
5. Pillai, R. B. C. A study of the preactivation of a copper chromite catalyst. *Catal Lett* **26**, 365-371 (1994).
6. Chanquía, M. C., Sapag, K., Rodríguez-Castellón, E., Herrero, E. R. y Eimer, G. Nature and location of copper nanospecies in mesoporous molecular sieves. *Journal of Physical Chemistry C* **114**, 1481-1490 (2010).
7. Santacesaria, E., Carotenuto, G., Tesser, R. y M, D. S. Ethanol dehydrogenation to ethyl acetate by using copper and copper chromite catalysts. *Chemical Engineering Journal* **179**, 209-220.
8. Weckhuysen, B. M., Wachs, I. E. y Schoonheydt, R. A. Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides. *Chemical Reviews* **96**, 3327-3350 (1996).
9. Weckhuysen, B. M., Verberckmoes, A. A., Baets, A. R. D. y Schoonheydt, R. A. Diffuse Reflectance Spectroscopy of Supported Chromium Oxide Catalysts: A Self-Modeling Mixture Analysis. *Journal of Catalysis* **166**, 160-171 (1997).
10. Chmierlarz, L., Kuśtrowski, P., Dziembaj, R. y Cool, P. Catalytic performance of various mesoporous silicas modified with copper or iron oxides introduced by different ways in the selective reduction of NO by ammonia. *Applied Catalysis B: Environmental* **62**, 369-380 (2006).
11. Teraoka, Y., Tai, C., Ogawa, H., Furukawa, H. y Kagawa, S. Characterization and NO decomposition activity of Cu-MFI zeolite in relation to redox behavior. *Applied Catalysis A: General* **200**, 167-176 (2000).
12. Colon, G., Maicu, M., Hidalgo, M. C. y Navío, J. Cu-doped TiO<sub>2</sub> systems with improved photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental* **67**, 41-51 (2006).
13. Centi, G., Perathoner, S., Biglino, D. y Giamello, E. Adsorption and reactivity of NO on Copper-on-Alumina catalysts. *Journal of Catalysis* **151**, 75-92 (1995).

14. Bálsamo, N. F., Chanquía, M. C., Herrero, E. R., Casuscelli, S. G., Crivello, M. E. y Eimer, G. Dehydrogenation of isopropanol on copper-containing mesoporous catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **49**, 12365-12370 (2010).
15. Bravo-Suárez, J. J., Subramanian, B. y Chaudhari, R. Ultraviolet-Visible Spectroscopy and Temperature-Programmed Techniques as Tools for Structural Characterization of Cu in CuMgAlOx Mixed Metal Oxides. *Journal of Physical Chemistry C* **116**, 18207-18221.
16. Lo Jacono, M., Cimino, A. e Inversi, M. Oxidation states of copper on alumina studied by redox cycles. *Journal of Catalysis* **76**, 320-332 (1982).
17. Wrobel, G., Arsene, J., Lenglet, M., D'Huysser, A. y Bonnelle, J. P. Caracterisation d'oxydes catalyseurs a base de cuivre et de chrome par diffraction X, spectroscopie infra-rouge et reflectance diffuse. *Materials Chemistry* **6**, 19-33.
18. Friedman, M. F. y Freeman, J. J. Characterization of Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Journal of Catalysis* **55**, 10-28 (1978).
19. Shee, D. y Sayari, A. Light alkane dehydrogenation over mesoporous Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General* **389**, 155-164 (2010).
20. Liang, C., Ma, Z., Ding, L. y Qiu, J. Template Preparation of Highly Active and Selective Cu-Cr Catalysts with High Surface Area for Glycerol Hydrogenolysis. *Catal Lett* **130**, 169-176 (2009).
21. Iimura, A., Inoue, Y. y Yasumori, I. Catalysis by "Copper Chromite". I. The effect of hydrogen reduction on the composition, structure, and catalytic activity for methanol decomposition. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **56**, 2203-2207 (1983).
22. Castiglioni, G. L. y col. Structure and reactivity of copper-zinc-cadmium chromite catalysts. *Applied Catalysis A: General* **123**, 123-144 (1995).
23. Baiker, A. en *Studies in Surface Science and Catalysis* **41** (eds. Guisnet, M., Barrault, J., Bouchoule, C., Duprez, D., Montassier, C. y Pérot, G.) 283-290 (Elsevier, 1988).
24. Kimura, H. Progress in one-step amination of long-chain fatty alcohols: development of key technologies for industrial applications, innovations, and future outlook. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* **53**, 1-90 (2011).
25. Bianchi, C. L., Cattania, M. G. y Ragaini, V. XPS study on barium-promoted copper chromite catalysts. *Surface and Interface Analysis* **19**, 533-536 (1992).
26. Pouilloux, Y., Doidy, V., Hub, S., J, K. y J, B. Synthesis of dimethylamine from ethylamine and methanol over copper catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **115**, 317-327 (1997).

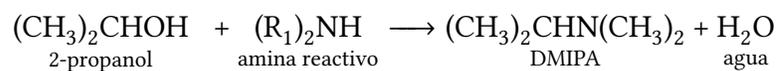
## Aminación de 2-propanol a escala laboratorio

Evaluamos uno de los catalizadores comerciales utilizados en el reactor industrial para la aminación de 2-propanol hacia una amina terciaria en fase gas. Las reacciones secundarias que ocurren durante el proceso de producción además de disminuir la selectividad hacia el producto principal también tienen repercusiones importantes en el tren de separación posterior. Por lo tanto, durante las pruebas en laboratorio se puso atención en determinar la actividad de los materiales hacia otros subproductos.

### 3.1. Materiales y métodos experimentales

#### 3.1.1. Reacción de aminación

La reacción de aminación ensayada en este estudio fue la del 2-propanol (IPOH) con una amina secundaria alifática ((R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>NH). Los productos de reacción esperados son la dimetil-isopropilamina (DMIPA) y agua de acuerdo con la siguiente estequiometría:



### 3.1.2. Catalizador

El catalizador utilizado en las pruebas de reacción fue elegido en función del comportamiento general alcanzado en la planta industrial. De acuerdo con la información proporcionada, el catalizador comercial **A** tuvo buenos resultados tanto en la selectividad hacia la amina terciaria de interés como en la conversión de los reactivos. La composición nominal reportada por los fabricantes de este catalizador se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Composición de catalizadores comerciales usados en pruebas de reacción

Catalizador	Composición nominal	Forma
<b>A</b>	Cr, Cu	extruído trilobular

### 3.1.3. Sistema de reacción

Para los experimentos de aminación a presión atmosférica se diseñó y adaptó un sistema de reacción con los siguientes componentes:

- Alimentación de reactivos
- Reactor
- Neutralización de productos

La amina secundaria tiene una elevada reactividad con muchos materiales, por lo que en el sistema de reacción se utilizaron tuberías, empaques y conexiones resistentes para así asegurar una operación segura durante la reacción.

La alimentación de la amina reactante (proporcionada por la empresa) se realizó desde un cilindro con toma de muestra de acero inoxidable colocado en un baño maría. El flujo fue controlado a través de una válvula de regulación calibrada con un flujo de  $N_2$  a 25 °C y 40 psig. La temperatura del baño se fijó para alcanzar una presión de vapor equivalente a la presión de calibración. El 2-propanol (Sigma-Aldrich, grado reactivo) se alimentó con un saturador a través del cual fluyó una corriente de  $H_2$  de 25  $cm^3/min$ . La temperatura del saturador se

fijó para obtener la relación molar 2-propanol:alquilamina deseada. La reacción de aminación se llevó a cabo en un reactor de vidrio borosilicato (12.6 mm d.i. × 44 cm) en un equipo ICID equipado con un horno vertical y control de temperatura.

Las aminas alifáticas son compuestos volátiles inflamables y con efectos nocivos a la salud [1]. Poseen un olor característico y penetrante que suele ser detectado aún a muy bajas concentraciones. Por lo tanto, la neutralización de los productos y reactivos es importante para evitar su liberación al ambiente. La corriente de salida del reactor y sistema de análisis se burbujeó en una solución concentrada de HCl para formar sales de alquilamonio solubles.

### 3.1.4. Análisis de productos

El sistema de reacción estuvo conectado en línea con un cromatógrafo de gases Agilent 6890N con detectores en serie de conductividad térmica (TCD) e ionización de flama (FID). Para la separación de los productos de reacción se utilizó una columna Agilent CP Volamine (60 m×0.32 mm) con H<sub>2</sub> como gas acarreador (flujo en columna de 4 ml/min). La rampa de calentamiento fue de 10 °C/min de 55 a 160°C. El área de análisis de la empresa nos proporcionó los estándares de los compuestos esperados en la mezcla de reacción.

La selectividad de los productos (%S<sub>j</sub>) y la conversión de los reactivos (%Conversion<sub>i</sub>) fue calculada con las ecuaciones siguientes:

$$\%S_j = \frac{N_j}{\sum_j N_j} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\%Conversion_i = \frac{\text{mol}_i^0 - \text{mol}_i^{\text{salida}}}{\text{mol}_i^0} \times 100 \quad (3.2)$$

Donde  $N_i$  son los moles del producto  $i$  y  $n$  son todos los productos de reacción observados. Para comparar la selectividad a DMIPA con respecto a otros productos aminados (%S<sub>aminas</sub>)

utilizamos una selectividad definida como:

$$\%S_{\text{aminas}} = \frac{N_P}{\sum_j N_j} \times 100 \quad (3.3)$$

Donde  $N_P$  son los moles de DMIPA y  $m$  son todos los productos aminados observados. Los valores obtenidos con las ecuaciones (3.1)-(3.3) fueron transformados a una escala arbitraria para proteger la información sujeta a las leyes de propiedad intelectual aplicables. Esta escala es utilizada en la sección de resultados y discusión de este capítulo. Las selectividades y conversiones así modificadas se señalan con un asterisco (\*).

### 3.1.5. Pruebas de reacción

Para limitar los fenómenos de difusión interna los catalizadores fueron pulverizados y se tamizaron entre 100 y 120 mallas (0.149–0.125 mm). El lecho de catalizador se formó al colocar la masa deseada en el reactor de vidrio sobre un disco poroso de cuarzo. Antes de iniciar la reacción los catalizadores fueron activados durante 6 h con un flujo de  $H_2$  puro a 200 °C con una rampa de temperatura inicial de 5 °C/min. El sistema de reacción se enfrió hasta la temperatura de reacción y se permitió la entrada de las corrientes de alimentación (alcohol y amina) al reactor y se inició el análisis en línea. Todos los experimentos se realizaron a presión atmosférica.

La expresión para la relación amina reactivo/masa de catalizador ( $F_A/W_{cat}$ ) utilizada en este capítulo está definida en función de la relación utilizada en el reactor industrial, es decir:

$$F_A/W_{cat} = \frac{(F_A/W_{cat})_{\text{experimental}}}{(F_A/W_{cat})_{\text{industrial}}} \quad (3.4)$$

De manera análoga, las temperaturas fueron normalizadas con respecto a un valor de

referencia:

$$T^{\star} = \frac{T_{experimental}}{T_{referencia}} \quad (3.5)$$

## 3.2. Resultados y discusión

### 3.2.1. Efecto de la relación amina reactivo/catalizador sobre la selectividad

En la primera etapa de la experimentación utilizamos la cantidad de catalizador necesaria para alcanzar una relación amina reactivo/catalizador equivalente a la utilizada en el reactor industrial, es decir  $F_A/W_{cat} \approx 1$ . El flujo de alimentación de la alquilamina se estimó en aproximadamente  $2 \text{ cm}^3/\text{min}$  ( $3.77 \times 10^{-3} \text{ mol h}^{-1}$ ). En estos experimentos se detectó la presencia de reacciones secundarias y la aparición de subproductos con tiempos de retención cromatográficos ( $t_r$ ) que no corresponden a ninguno de los compuestos utilizados como estándar de los productos de reacción esperados. En las pruebas con  $F_A/W_{cat} \approx 1$  observamos principalmente tres productos desconocidos: I1, I2 e I3, con tiempos de retención de 9.3, 14.1 y 15 min, respectivamente. El tiempo de retención observado para el compuesto I1 sugiere la posibilidad de que se trate de un producto de condensación del 2-propanol como el diisopropil-éter (102.2 g/mol) [2]. La formación del diisopropil-éter y otros compuestos como el propileno es debida a la reacción de deshidratación del 2-propanol sobre catalizadores con sitios ácidos [3-5]. Debido a la presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la formulación del catalizador A (ver Sección Caracterización de catalizadores comerciales) es posible que la reacción de deshidratación del 2-propanol este presente.

Los subproductos con mayor tiempo de retención son probablemente productos pesados similares a los observados en la planta piloto e industrial. Estas especies pueden deberse a reacciones consecutivas del producto principal. Baiker [6] ha reportado que, comparados con otros catalizadores metálicos, los materiales que contienen Cu tienen menor actividad hacia la ruptura de los enlaces C-C y C-N, por lo que son especialmente útiles en la aminación de

alcoholes. La identificación de alcanos alifáticos no es posible con el sistema de análisis usado, sin embargo, a lo largo de las pruebas no se detectaron aminas ligeras, tales como la etilamina o metilamina. Sin embargo, esto no significa que no ocurran reacciones de desproporción pues uno de los productos de reacción detectados es la N-metilisopropilamina (MEIPA).

La hipótesis de que la cantidad usada del catalizador **A** era elevada y que esto favoreció la aparición de subproductos pesados fue investigada al usar masas menores (relaciones  $F_A/W_{cat}$  mayores). La Figura 3.1 muestra el efecto de la relación  $F_A/W_{cat}$  sobre la selectividad de la amina reactivo y el 2-propanol hacia la producción de DMIPA. El aumento en la selectividad de la amina es resultado de la desaparición total de los productos no identificados al disminuir la masa del catalizador. El único subproducto nitrogenado es la metilisopropilamina (MEIPA), aunque la intensidad de la señal cromatográfica indica que se trata de trazas de este compuesto.

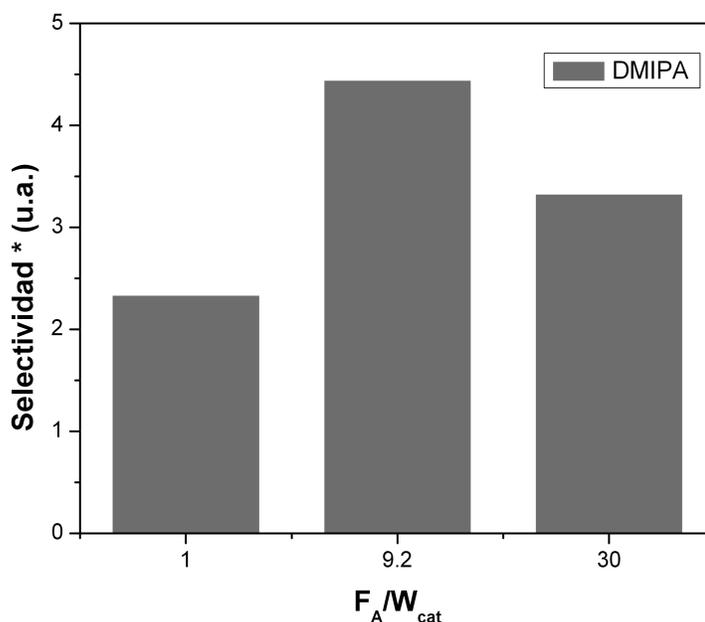


Figura 3.1: Efecto de la relación  $F_A/W_{cat}$  en la selectividad a DMIPA (gris). Condiciones de reacción:  $F_A/W_{cat} = 1, 9.2, 30$ ;  $T^* = 1.1$  (ver Ec. (3.5)); presión atmosférica.

La modificación de la relación  $F_A/W_{cat}$  tiene como resultado un aumento aparente en la producción de DMIPA, siendo esta mayor en el experimento con  $F_A/W_{cat} = 9.2$  con respecto a la producción en la prueba con  $F_A/W_{cat} = 30$ . La actividad del catalizador **A** para la deshidrogenación del isopropanol fue verificada al no detectarse la presencia de acetona en el análisis de

la corriente de salida del reactor sin catalizador ( $H_2$  + amina + 2- propanol). La producción de acetona ocurre en todos los experimentos con catalizador.

### 3.2.2. Selectividad en reacciones con baja conversión

El flujo de alimentación de la amina reactivo se incrementó para observar su efecto en la selectividad hacia DMIPA, la conversión de la amina registrada en estos experimentos fue menor al 15 % (mol). La Figura 3.2 muestra la selectividad durante una prueba con una  $F_A/W_{cat}$  de 30. La selectividad hacia DMIPA es equivalente a la observada en el experimento anterior con la misma cantidad de catalizador ( $F_A/W_{cat}=9.2$ ) a pesar de la mayor concentración de amina reactivo en la alimentación. Nuevamente, los únicos productos nitrogenados observados son la DMIPA y MEIPA por lo que la selectividad con respecto a los productos aminados también es elevada (ver Figura 3.3). La ausencia de otras reacciones de la amina reactivo sugiere que la aparición de compuestos pesados en el reactor piloto se debe a reacciones de la DMIPA y otros compuestos cerca de la salida del reactor.

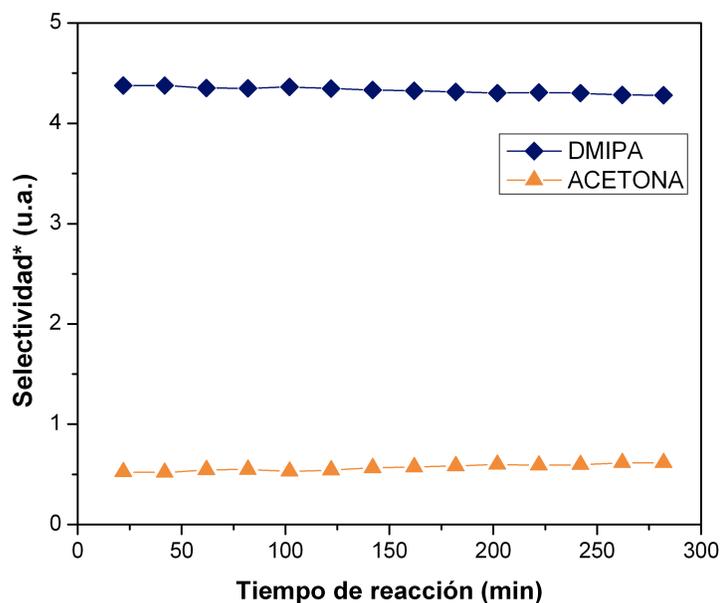


Figura 3.2: Selectividad a DMIPA (◆) y acetona (▲). Condiciones de reacción:  $F_A/W_{cat} = 30$ ,  $T^* = 1$ , presión atmosférica.

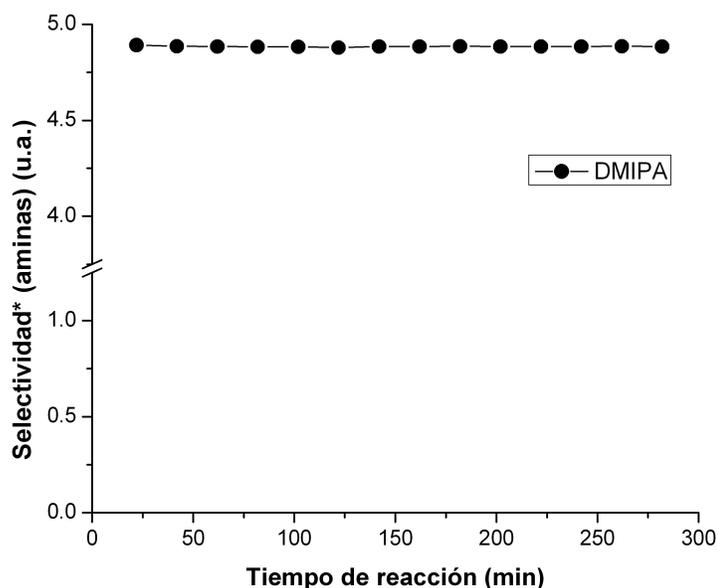


Figura 3.3: Selectividad a DMIPA (productos aminados) ●. Condiciones de reacción:  $F_A/W_{cat} = 30$ ,  $T^* = 1$ , presión atmosférica.

Durante la revisión de la literatura encontramos que son escasos los estudios sobre aminación de alcoholes que consideran el efecto de la presión total del sistema en la reacción. Baiker y Richarz [7] realizaron experimentos de aminación de dodecanol con dimetilamina en fase gas y presión atmosférica, posteriormente observaron que durante experimentos a presión elevada (50 bar) la selectividad hacia la amina terciaria disminuye entre 8 y 10 %. Los autores utilizan un catalizador comercial de  $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ , por lo que puede suponerse que ocurre un efecto similar con los catalizadores empleados en nuestro estudio.

### 3.2.3. Efecto de la variación de temperatura en la selectividad

El efecto de la temperatura en la aminación del 2-propanol se investigó entre  $T^* = 1.1$  y  $T^* = 1.13$ . La selectividad del 2-propanol utilizando 500 mg del catalizador **A** se muestra en la Fig. 3.4. La temperatura inicial fue de  $T^* = 1.1$ . Posteriormente se elevó la temperatura a  $T^* = 1.13$  a los 75 min de reacción, disminuyéndose a los 182 min para alcanzar nuevamente la temperatura inicial. El cambio en la selectividad hacia DMIPA y acetona es pequeño y está dentro del error experimental del análisis cromatográfico por lo que no podemos cuantificar su

efecto. Sin embargo, al regresar a la temperatura inicial de reacción el catalizador no recupera la selectividad inicial hacia DMIPA. En este experimento no se observó la formación de otros subproductos, sólo se detectaron los compuestos aminados ya observados en las pruebas a temperatura constante (ver Figura 3.5).

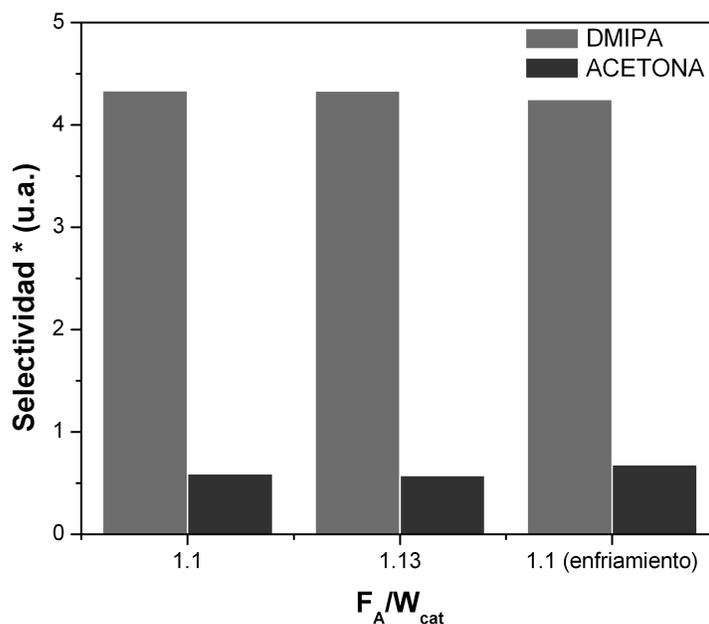


Figura 3.4: Efecto de la temperatura sobre la selectividad hacia DMIPA (gris) y acetona (gris oscuro). Condiciones de reacción:  $W_{cat} = 0.5$  g,  $F_A/W_{cat} = 33$ ,  $T^* = 1.1-1.13$ , presión atmosférica.

Investigamos también el efecto del aumento en la cantidad de catalizador en la selectividad de los productos al variar la temperatura. Debido a la desactivación observada en la prueba con  $F_A/W_{cat} = 33$  se realizó un experimento con una rampa de temperatura ascendente. En esta prueba, la temperatura inicial de reacción fue  $T^* = 1.06$  para después ser elevada a 1.1 y finalmente hasta 1.13; en cada temperatura de reacción se tomaron entre 5 y 6 muestras para analizar su composición. Después de finalizar las mediciones a la temperatura máxima de reacción se disminuyó la temperatura para evaluar la recuperación de actividad del catalizador. Los resultados utilizando una relación  $F_A/W_{cat} = 18$  se muestran en la Figura 3.6. En promedio, la selectividad hacia DMIPA y MEIPA aumentó ligeramente al incrementar la temperatura (2%), por lo que la selectividad a acetona disminuyó. En esta prueba también observamos una menor selectividad global hacia la DMIPA al regresar a las temperaturas de reacción

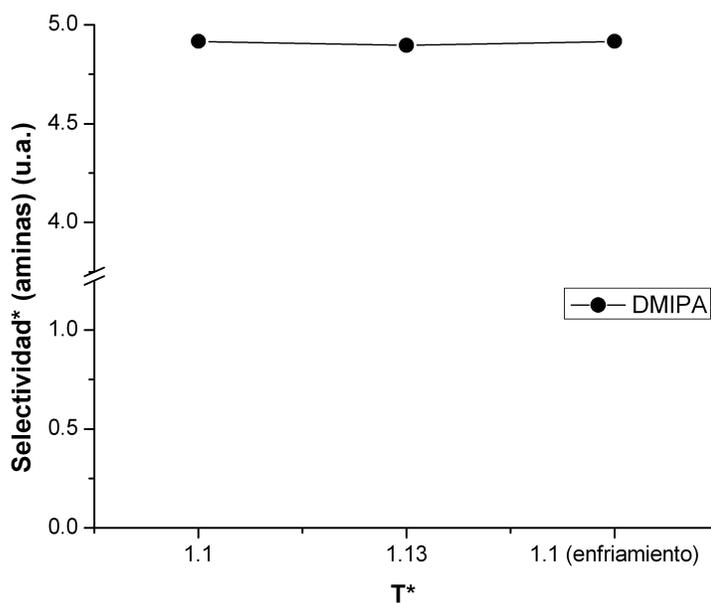


Figura 3.5: Efecto de la temperatura sobre la selectividad a DMIPA (productos aminados) (●). Condiciones de reacción:  $W_{cat} = 0.5$  g,  $F_A/W_{cat} = 33$ ,  $T^* = 1.1-1.13$ , presión atmosférica.

iniciales. Si bien no es pronunciada, el aumento en la selectividad a acetona al disminuir la temperatura a  $T^* = 1.06$  es de aproximadamente 2%. No obstante, nuevamente la MEIPA es la única amina detectada, por lo que la selectividad a DMIPA con respecto a los productos aminados no cambia al regresar a la temperatura inicial como se muestra en la Figura 3.7.

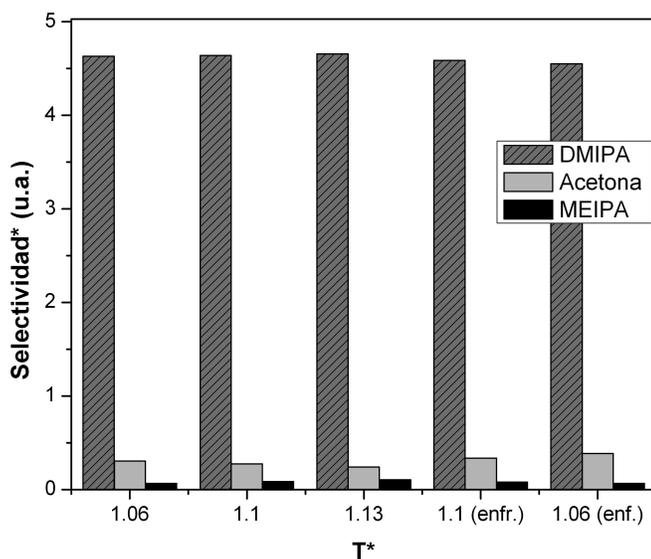


Figura 3.6: Efecto de la temperatura sobre la selectividad a DMIPA (gris y trama diagonal), acetona (gris), y MEIPA (negro). Condiciones de reacción:  $F_A/W_{cat}=18$ ,  $T^*=1.06-1.13$ , presión atmosférica.

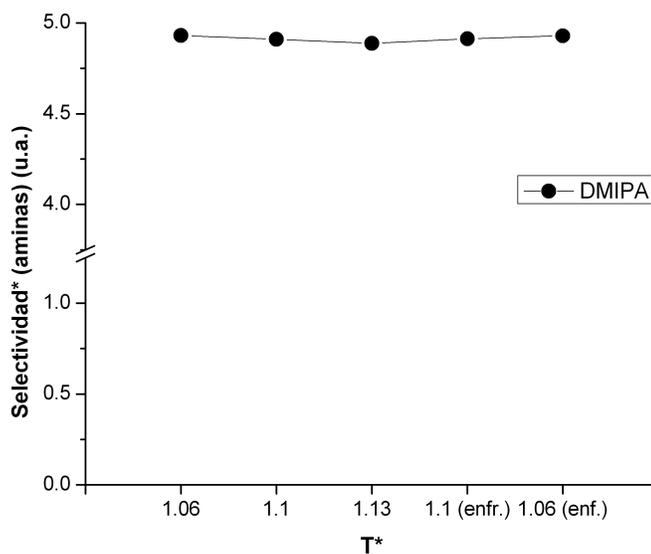


Figura 3.7: Efecto de la temperatura sobre la selectividad a DMIPA (productos aminados) (●). Condiciones de reacción:  $F_A/W_{cat}=18$ ,  $T^*=1.06-1.13$ , presión atmosférica.

### 3.2.4. Selectividad hacia acetona

La actividad de catalizadores de Cu en la deshidrogenación de 2-propanol hacia acetona es conocida [5], por lo tanto, al finalizar uno de los experimentos de aminación investigamos también la actividad del catalizador **A** para la producción de acetona. En esta prueba se detuvo

la alimentación de la amina reactante al reactor pero manteniendo el flujo de hidrógeno y alcohol a las mismas condiciones de flujo y temperatura usadas en la aminación previa. Los resultados mostrados en la Fig. 3.8 indican que al dejar de alimentar la amina al reactor la selectividad del 2-propanol hacia acetona aumenta de forma gradual. Cierta cantidad de amina se mantiene en el catalizador pues observamos la generación de DMIPA aunque en una proporción menor a la registrada previamente. El análisis durante esta prueba señaló la presencia de un subproducto con  $t_r \approx 9.3$  min que posiblemente corresponda al compuesto desconocido I1 previamente observado en el experimento con  $F_A/W_{cat} = 1$  (ver Sección 3.2.1). La selectividad estimada hacia el compuesto I1 al finalizar el experimento de deshidrogenación fue de  $S_{I1}^* = 0.45$  (u.a.). Para el cálculo de la selectividad a todos los productos observados (acetona, I1, DMIPA) se consideró que el compuesto I1 tiene un peso molecular de aproximadamente 102 g/mol. La conversión del 2-propanol fue de 0.7 (u.a.) hacia el final de la prueba, con una selectividad hacia DMIPA de 0.3 u.a. (ver Fig. 3.8). No es definitivo si los sitios activos para la deshidrogenación de acetona en catalizadores de Cu son partículas de  $Cu^0$  o especies catiónicas [5, 8]. Pero ya que una de las etapas del mecanismo de reacción para la aminación de alcoholes es la deshidrogenación del alcohol a un intermediario carbonilo como las cetonas o aldehídos, es natural que el catalizador **A** sea activo en la deshidrogenación del 2-propanol.

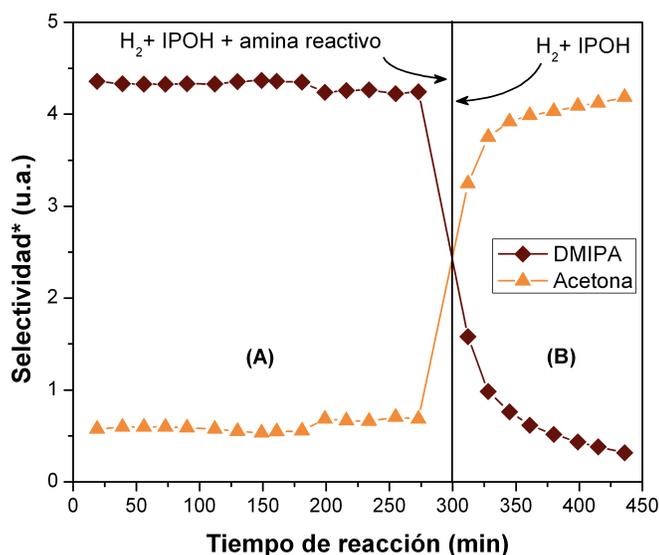


Figura 3.8: Cambio en la selectividad a DMIPA (◆) y acetona (▲) al detener el flujo de amina reactivo después de una reacción de aminación. Condiciones de reacción durante A) aminación:  $F_A/W_{cat}=33$ ,  $T^*=1.1-1.13$ , presión atmosférica (0.77 atm); B) deshidrogenación:  $F_{IPOH}/W_{cat} = 1.8 \text{ g}_{2\text{-PRO}}/\text{g}_{cat} \text{ h}$ ,  $T^*=1.1$ , presión atmosférica.

### 3.2.5. Efecto de la relación $F_A/W_{cat}$ sobre la conversión

Al usar la relación  $F_A/W_{cat}$  similar a la usada en el reactor industrial ( $\sim 1$ ), obtuvimos una conversión elevada de la amina reactante. En las pruebas posteriores de aminación se observó una conversión moderada o menor al 15 % (mol). En comparación, la conversión del 2-propanol es moderada durante la mayoría de los experimentos. La Fig. 3.9 muestra el efecto en la conversión del 2-propanol y la amina reactivo al variar la masa del catalizador **A**. La conversión del alcohol y la amina se incrementa aproximadamente al doble al aumentar 2.5 veces la masa del catalizador. Es notable que en el experimento con  $F_A/W_{cat}= 9.2$  se utilizó cerca de un 80 % menos de catalizador que en los experimentos de conversión elevada pero se alcanza casi la mitad de dicha conversión.

En el siguiente experimento, usamos la misma cantidad de catalizador que en el experimento con  $F_A/W_{cat}= 9.2$ , pero se incrementó el flujo de amina reactivo ( $F_A/W_{cat}= 30$ ), por lo tanto, la conversión fue menor como se observa en la Fig. 3.10 (conversión inicial de amina reactivo 2.1 u.a.). Además, hubo una disminución gradual en la actividad del catalizador pues

al finalizar este experimento la conversión de la amina fue prácticamente 50 % menor a la inicial.

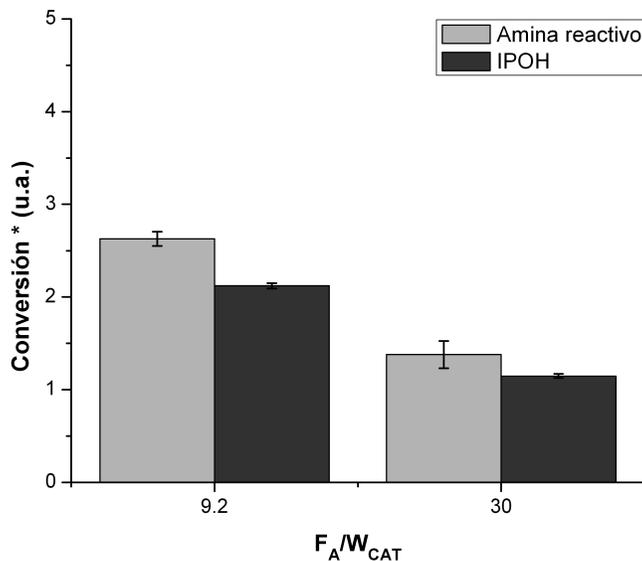


Figura 3.9: Conversión del 2-propanol (gris oscuro) y la amina reactivo (gris) a distintas relaciones  $F_A/W_{cat}$ . Condiciones de reacción:  $F_A/W_{cat} = 9.2, 30$ ;  $T^* = 1.1$ ; presión atmosférica (0.77 atm).

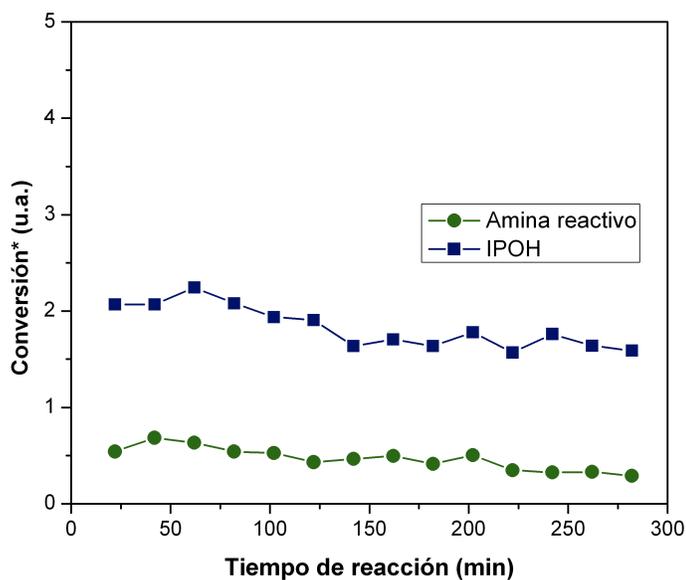


Figura 3.10: Conversión del 2-propanol (■) y amina reactivo (●) en una reacción de aminación con 500 mg del catalizador A a temperatura constante. Condiciones de reacción:  $F_A/W_{cat} = 30$ ,  $T^* = 1.1$ , presión atmosférica (0.77 atm).

### 3.2.6. Efecto de la temperatura durante experimentos con baja conversión

Como consecuencia de la baja conversión observada en la amina reactante durante estos experimentos, el efecto de la temperatura de reacción en su conversión fue difícil de determinar con certidumbre. En la Fig. 3.11 se aprecia que la conversión inicial de la amina reactivo es en promedio de 0.24 u.a. y al aumentar la temperatura se incrementa a 0.3 u.a. En el caso del isopropanol la conversión a  $T^*=1.1$  fue 1.6 u.a., y después al elevar la temperatura hasta  $T^*=1.13$  fue en promedio de 1.85 u.a. Al regresar a la temperatura inicial de reacción la conversión de la amina disminuye aproximadamente 36 % con respecto a la registrada al principio del experimento. En contraste, la disminución en la conversión del 2-propanol fue de 15 %. La menor conversión de la amina se refleja en la disminución de la selectividad global a DMIPA observada en la Fig. 3.4.

De forma similar, la baja conversión y variaciones registradas en el flujo de la amina reactivo durante el experimento con  $F_A/W_{cat}=18$  tienen como resultado que se obtengan valores muy parecidos para la conversión de la amina a distintas temperaturas (ver Fig. 3.12). No obstante, tanto la presencia de cambios significativos en la conversión del 2-propanol como la variación observada en la selectividad (ver Fig. 3.6) indican que sí existe un efecto neto de la variación de la temperatura. El análisis termodinámico muestra que la reacción de aminación estudiada del 2-propanol es exotérmica y espontánea, por lo que la constante de equilibrio ( $K_a$ ) disminuye al aumentar la temperatura, sin embargo,  $K_a$  sigue siendo muy elevada en el rango de temperatura estudiado (ver Apéndice A). Es decir, no existen limitaciones termodinámicas para alcanzar conversiones altas. En el caso de la deshidrogenación de 2-propanol hacia acetona, la reacción es endotérmica y espontánea, por lo que esperaríamos un aumento en la conversión del alcohol debida a esta reacción. Por ejemplo, en la Fig. 3.12 se aprecia que la conversión promedio del alcohol a  $T^*$  igual a 1.06, 1.1, y 1.13 fue de 2.6, 3 y 3.3, respectivamente. Los resultados también muestran que incluso con un exceso de amina reactante el catalizador fue altamente selectivo hacia la DMIPA pues no se detectaron señales de otros productos nitrogenados.

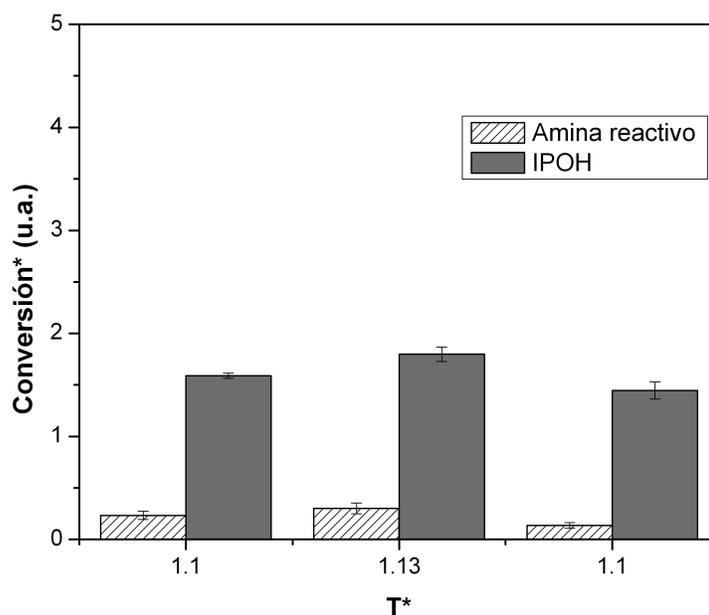


Figura 3.11: Conversión del 2-propanol (gris) y amina reactivo (trama diagonal) en la reacción de aminación con el catalizador **A** y variación de temperatura. Condiciones de reacción:  $F_A/W_{cat} = 33$ ,  $T^* = 1.1-1.13$ , presión atmosférica.

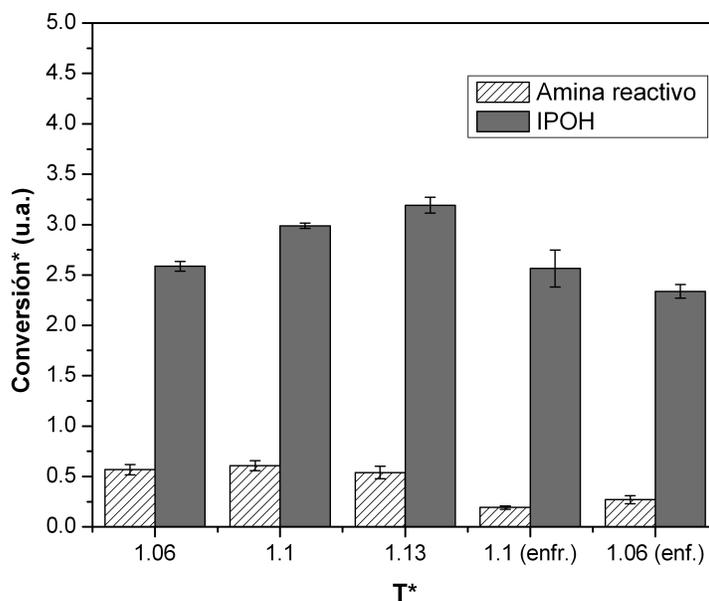


Figura 3.12: Conversión del 2-propanol (gris) y amina reactivo (trama diagonal) en la reacción de aminación con el catalizador **A** y variación de temperatura. Condiciones de reacción:  $F_A/W_{cat} = 18$ ,  $T^* = 1.06-1.13$ , presión atmosférica.

De acuerdo con el mecanismo de reacción mostrado en la Fig. 1.1, dos de los pasos principales en la reacción de aminación de alcoholes son la deshidrogenación del alcohol reactante y la hidrogenación de las especies intermediarias (enaminas o iminas) hacia aminas. Vannice et. al. [5, 9] han estudiado la actividad de los catalizadores que contienen Cu y Cr en reacciones de hidrogenación y deshidrogenación. En ambos casos han mostrado que la actividad de los catalizadores hacia ambas reacciones depende del estado de oxidación del Cu. Las partículas de Cu metálico ( $\text{Cu}^0$ ) son consideradas como los principales sitios catalíticos, pero no es posible descartar la participación de especies de  $\text{Cu}^{1+}$ . Como hemos observado, la disminución en la conversión de la amina reactivo eleva la selectividad a acetona, lo cual sugiere que la desactivación del catalizador afecta de manera desigual a las etapas de hidrogenación de intermediarios y la deshidrogenación del 2-propanol. Los resultados de caracterización muestran que el catalizador **A** presenta diferentes fases de Cu que durante el proceso de activación podrían formar partículas con estados de oxidación distintos. La presión parcial de  $\text{H}_2$  utilizada en los experimentos y la activación del catalizador podría favorecer la formación de Cu metálico. Otras reacciones reportadas que podrían desactivar los materiales es la formación de nitruros de Cu [10] o la sinterización de las partículas metálicas [11]. Se requerirían pruebas adicionales para identificar los mecanismos que provocaron la desactivación del catalizador **A** durante nuestros experimentos.

### 3.2.7. Comparación con resultados en planta piloto y modelo cinético

Estudiamos los resultados de una reacción de aminación equivalente en el reactor piloto de la planta industrial. Dado que las conversiones son elevadas, hicimos un análisis integral para desarrollar un modelo cinético. La ecuación de diseño utilizada para el reactor de flujo pistón en función de la conversión de la amina reactivo ( $X_A$ ) y la masa de catalizador ( $W$ ) es:

$$\frac{dX_A}{dW} = -\frac{r'_A}{F_{A0}} \quad (3.6)$$

Hicimos la suposición de que ocurre una sola reacción para la amina secundaria reactante. Para ajustar los datos encontramos que era adecuada la suposición de que ocurre una reacción irreversible de primer orden con respecto a la concentración de dicha amina ( $C_A$ ):

$$-r'_A = k' C_A \quad (3.7)$$

Dada la ecuación resultante de combinar las ecuaciones 3.6 y 3.7 fue posible integrarla, obteniéndose la siguiente expresión:

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = k' \tau \quad (3.8)$$

Donde  $C_A^0$  y  $F_A^0$  son la concentración y flujo molar inicial de la amina reactivo. Con la ecuación 3.8 se realizó una evaluación de parámetros y los resultados del ajuste se muestran en la Fig. 3.13. El valor calculado para la constante cinética observada a las condiciones de reacción fue  $9 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cat}} \text{ min}$ . La ecuación cinética resultante es:

$$-r'_A = 9 C_A \left[ \frac{\text{mol de amina reaccionada}}{\text{g}_{\text{cat}} \text{ min}} \right] \quad (3.9)$$

En vista de estos resultados y con un tratamiento análogo podemos estimar una constante de reacción de pseudo-primer orden con los datos del micro reactor en la UAM-I. El resultado del ajuste se presenta en la Figura 3.14. La ecuación cinética resultante en este caso es:

$$-r'_A(\text{UAM}) = 76 C_A \left[ \frac{\text{mol de amina reaccionada}}{\text{g}_{\text{cat}} \text{ min}} \right] \quad (3.10)$$

La diferencia notable entre las tasas de velocidad de reacción al comparar los resultados en

la Figura 3.14 permite suponer que en los experimentos realizados en el reactor piloto ocurren fenómenos de resistencia a la difusión externa. En consecuencia podemos plantear un factor de eficacia definido para cinéticas lineales como:

$$\bar{\eta} = \frac{\mathbf{r}'_A \text{ con difusión}}{\mathbf{r}'_A \text{ sin resistencia a la difusión}} \quad (3.11)$$

De esta forma:

$$\bar{\eta} = 0.12 \quad (3.12)$$

Con el modelo cinético de la ecuación 3.10 y las condiciones de operación en el microreactor pudimos evaluar la conversión esperada para una relación  $F_A/W_{cat} = 1$ . La Fig. 3.15 presenta la predicción del perfil de concentración de la amina reactivo utilizando las condiciones iniciales de reacción del experimento con  $F_A/W_{cat} = 30$ . La masa de catalizador necesaria para una  $F_A/W_{cat} = 1$  es de 6.0 g. De acuerdo con este modelo la conversión que sería observada con  $F_A/W_{cat} = 1$  es elevada, dicha predicción es congruente con los resultados experimentales en la UAM-I y los del reactor piloto. Los resultados anteriores señalan que en el catalizador **A** nuevo la mayor parte de la amina reactivo es convertida en los primeros lechos del reactor. Lo cual sugeriría que en los lechos siguientes ocurren reacciones secundarias que consumen tanto al alcohol como a la alquilamina terciaria (DMIPA) disminuyendo así la selectividad observada.

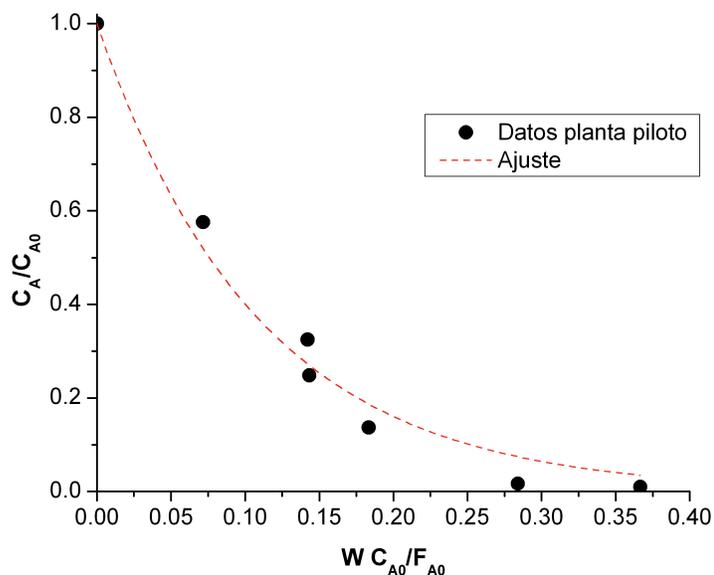


Figura 3.13: Determinación de la constante cinética con un modelo de pseudo-primer orden con respecto a la concentración de la amina reactivo usando un método integral. Condiciones de reacción:  $F_A/W_{cat} = 1, 2, 7, 15$ ;  $T^* = 1.1$ ;  $P > 1$  atm.

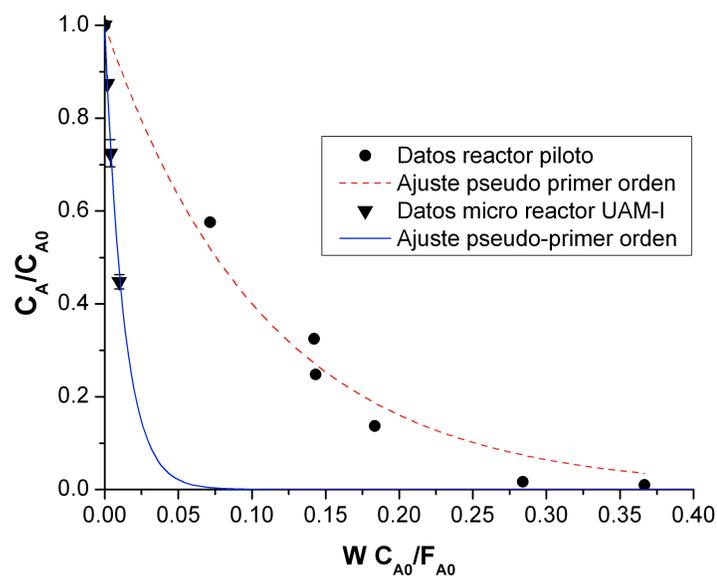


Figura 3.14: Determinación de la constante cinética con un modelo de pseudo-primer orden con respecto a la concentración de la amina reactivo usando un método integral para los datos del micro reactor en UAM-I. Condiciones de reacción:  $F_A/W_{cat} = 30, 9.2$ ;  $T^* = 1.1$ ; presión atmosférica.

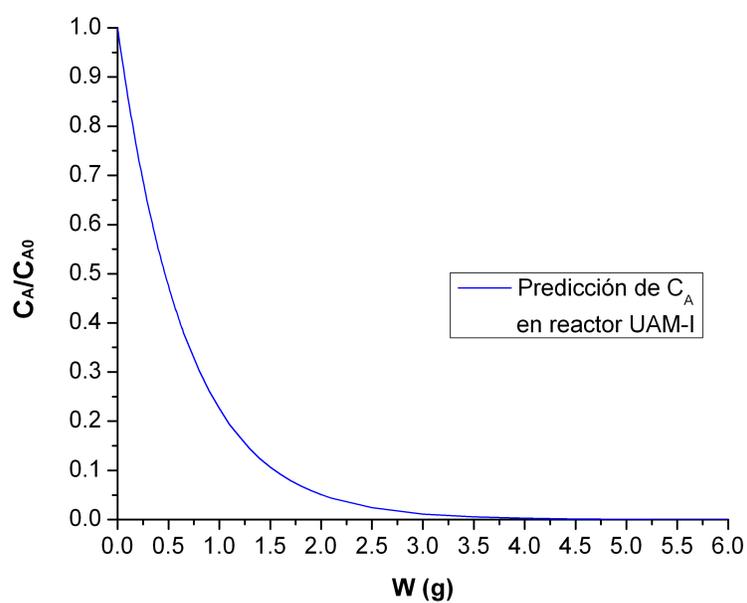


Figura 3.15: Predicción del perfil de concentración de la amina reactiva en el micro-reactor UAM-I en función de la masa de catalizador ( $W$ ) utilizando una relación  $F_A/W_{cat}$  de 1. Condiciones de simulación:  $F_A/W_{cat}=1$ ,  $T^*=1.1$ , presión atmosférica.

### 3.3. Conclusiones

- El catalizador **A** nuevo es un material muy selectivo en la síntesis de DMIPA (alquilamina terciaria) durante la reacción de aminación de 2-propanol con una alquilamina secundaria. Sin embargo, en las pruebas con alto contenido de catalizador ( $F_A/W_{cat} \approx 1$ ), se vuelven importantes algunas reacciones secundarias que disminuyen apreciablemente la selectividad hacia DMIPA. Esto parece deberse a reacciones consecutivas de la DMIPA con productos de desproporción y también con el 2-propanol que pueden resultar en compuestos con peso molecular elevado.
- Al aumentar la relación  $F_A/W_{cat}$ , disminuyendo la masa de **A**, disminuyen sensiblemente los subproductos pesados de la reacción y se obtiene a la DMIPA con alta selectividad. Es posible un aumento en la producción de DMIPA con una conversión moderada de la amina reactivo pero sin aumentar significativamente los productos secundarios. Los únicos productos secundarios en las reacciones con selectividad elevada son la MEIPA y la acetona. La acetona es resultado de la deshidrogenación del 2-propanol y se considera una etapa importante en el mecanismo de aminación. La desactivación del catalizador **A** en las pruebas no inhibe la producción de este compuesto, lo que sugiere que la desactivación del catalizador afecta de manera desigual a las etapas de hidrogenación de intermediarios y la deshidrogenación del 2-propanol. La actividad del catalizador **A** para la deshidrogenación del alcohol se verificó durante pruebas preliminares sin catalizador, y también deteniendo la alimentación de amina al reactor, obteniéndose una selectividad\* hacia acetona de 4.3 u.a. con una conversión\* del alcohol de 0.7 u.a.
- En el intervalo de temperatura utilizado ( $T^*=1.06-1.13$ ), no observamos un cambio drástico en la distribución de productos. La selectividad global a DMIPA es elevada en todas las pruebas ( $S_{DMIPA}^* = 4.75$ ). El aumento de temperatura incrementa la selectividad a la MEIPA, pero es el único subproducto de aminación detectado.
- Una predicción simple con modelo cinético de pseudo-primer orden ( $k' = 76.8 \text{ cm}^3/\text{g}_{cat} \text{ min}$ ) indica que al usar una relación  $F_A/W_{cat} \approx 1$  se alcanza una conversión elevada de la amina

reactivo, esto concuerda con los resultados de reacción en la UAM-I y los experimentos en planta piloto.

# Referencias

1. Turcotte, M. G. y Hayes, K. S. en *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 537-553 (John Wiley & Sons Inc., 2000).
2. Cho, J. H., Park, J. H., Chang, T.-S., Seo, G. y Shin, C.-H. Reductive amination of 2-propanol to monoisopropylamine over Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General* **417-418**, 313-319 (2012).
3. Gervasini, A. y Auroux, A. Acidity and basicity of metal oxide surfaces II. Determination by catalytic decomposition of isopropanol. *Journal of Catalysis* **131**, 190-198 (1991).
4. Matsuda, T., Hirotschi, S. y Nobuo, T. Thermal stability of porous MoO<sub>x</sub> and its catalytic property for the conversion of 2-propanol. *Applied Catalysis A: General* **213**, 83-90 (2001).
5. Vannice, M. A. y Rioux, R. M. Hydrogenation/dehydrogenation reactions: isopropanol dehydrogenation over copper catalysts. *Journal of Catalysis* **216**, 362-376 (2003).
6. Baiker, A. y Kijenski, J. Catalytic synthesis of higher aliphatic amines from the corresponding alcohols. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* **27**, 653-697 (1985).
7. Baiker, A. y Richarz, W. Catalytic amination of long chain aliphatic alcohols. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **16**, 261-266 (1977).
8. Bálamo, N. F., Chanquía, M. C., Herrero, E. R., Casuscelli, S. G., Crivello, M. E. y Eimer, G. Dehydrogenation of isopropanol on copper-containing mesoporous catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **49**, 12365-12370 (2010).
9. Rao, R., Dandekar, A., Baker, R. T. K. y Vannice, M. A. Properties of Copper Chromite Catalysts in Hydrogenation Reactions. *Journal of Catalysis* **171**, 406-419 (1997).
10. Baiker, A. Catalytic amination of aliphatic alcohols. The role of hydrogen as inhibitor for catalyst deactivation. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **20**, 615-618 (1981).
11. Baiker, A. y Richarz, W. Activity, selectivity, decay and long-term behaviour of amination catalysts. *Helvetica Chimica Acta* **61**, 1169-1174 (1978).

# Análisis de la operación del reactor industrial

Evaluamos el desempeño de tres catalizadores comerciales **A**, **B** y **C** utilizados en un reactor industrial para la producción de una alquilamina terciaria. Realizamos el análisis de la operación del reactor con base en las hojas de datos de operación en planta que nos fueron proporcionadas. Para poder comparar entre sí a los catalizadores calculamos la conversión de los reactivos, el rendimiento de productos y la selectividad hacia la amina de interés y subproductos. De igual forma, estudiamos el perfil de temperatura desarrollado en el reactor y planteamos un balance de energía. Utilizamos la información obtenida con este análisis para plantear un modelo simplificado del reactor industrial.

## 4.1. Reactor para la producción de alquilaminas

Los reactores continuos de lecho fijo son utilizados con frecuencia en la aminación de alcoholes ya que permiten controlar efectivamente el tiempo de residencia de productos y reactivos, minimizando así las reacciones no deseadas [1]. En comparación con la aminación reductiva de aldehídos y cetonas, la entalpía de reacción con alcoholes es menos exotérmica, lo que permite la operación adiabática [2, 3].

El reactor usado en planta industrial es un reactor continuo de lecho fijo con 4 camas para el catalizador. La Figura 4.1 muestra un diagrama simplificado del reactor. Para la medición de temperatura el reactor cuenta con 4 termopares a la mitad y al centro de cada lecho (T2–T5) y dos más a la entrada (T1) y salida (T6) del reactor. Cuenta con un aislante para disminuir las pérdidas de energía por transferencia al medio ambiente. La mezcla de la amina secundaria,  $H_2$ , y 2-propanol se alimenta en fase gas a la temperatura de reacción por la parte superior del reactor. La mezcla de productos y reactantes deja el reactor por la parte inferior y se envía al sistema de separación.

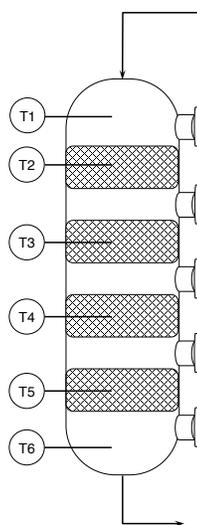


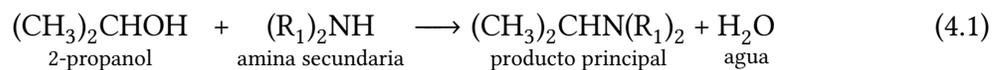
Figura 4.1: Reactor para la producción de alquilaminas en planta industrial.

#### 4.1.1. Condiciones de operación

En la producción de la amina terciaria observamos que las condiciones de operación varían en función del catalizador utilizado en el reactor. Uno de los cambios principales es la temperatura de alimentación de la mezcla de reacción, que generalmente está entre 120 y 170 °C. La relación 2-propanol:amina reactivo es mayor a la estequiométrica, es decir, la conversión del alcohol no es total. El hidrógeno en la mezcla se encuentra en mayor proporción con respecto a los reactivos, y el reactor opera a una presión mayor a la atmosférica. La fracción del alcohol que no reacciona es alimentada nuevamente al reactor y corregida para mantener

la proporción alcohol:amina constante. Por lo tanto, a la corriente de alimentación del 2-propanol se le denomina como “reciclo”, ya que contiene agua y cantidades menores del producto principal y otros subproductos de reacción.

En nuestro análisis consideramos que el producto principal (amina terciaria) es generado únicamente mediante la reacción siguiente:



## 4.2. Metodología

### 4.2.1. Hojas de datos

En el presente estudio analizamos la operación del reactor industrial en tres campañas de producción distintas con tres catalizadores comerciales que contienen Cu y Cr denominados **A**, **B** y **C** y que fueron analizados en la Sección 2 de Caracterización de Catalizadores Comerciales. En cada intervalo de producción se utilizó sólo un tipo de catalizador en el reactor. La hoja de datos de producción nos fue proporcionada en formato XLS e incluye información sobre el flujo másico y composición de las corrientes de salida y alimentación, presión de operación, y temperatura registrada en los termopares T1 a T6. Los datos registrados comprenden en cada caso aproximadamente mes y medio de operación del reactor industrial.

### 4.2.2. Conversión y selectividad

La composición y el valor del flujo a la salida del reactor son conocidos y se tomaron de las hojas de datos. La composición de la corriente de alimentación del 2-propanol (“reciclo”) también es un dato de operación reportado y su flujo másico ( $F_{REC}$ ) se calculó como la diferencia entre el flujo total de salida ( $F_S$ ) y el de alimentación de la amina ( $F_A^0$ ):

$$F_{REC} = F_S - F_A^0 \quad (\text{kg/h}) \quad (4.2)$$

De esta manera el flujo de alimentación total al reactor ( $F_T^0$ ) es la suma de la corriente de reciclo y la amina reactante:

$$F_S = F_T^0 = F_{REC} + F_A^0 \quad (\text{kg/h}) \quad (4.3)$$

El flujo de  $H_2$  se consideró constante ya que no participa en la reacción principal y su aparición o consumo en reacciones secundarias, como la deshidrogenación del 2-propanol, es menor:

$$F_{H_2}^0 \approx F_{H_2}^{salida} \quad (4.4)$$

Mediante estas relaciones y la composición reportada de las corrientes se calcularon los flujos de entrada y de salida para cada especie en la mezcla. También se realizaron balances elementales de C, N y O.

La información en las hojas de datos revisadas es presentada temporalmente en dos formas: los datos de composición y efluentes de salida se reportan a intervalos similares durante la operación, mientras que la alimentación de la amina es registrada como una alimentación total diaria (kg/día). El flujo de alimentación de la amina ( $F_A^0$ ) en kg/h se obtiene entonces al dividir la alimentación diaria entre 24 horas. Esto supone que la alimentación de la amina es aproximadamente constante. Como se verá más adelante, la discrepancia temporal en la manera de reportar los datos provoca algunas incongruencias durante el cálculo de conversiones y selectividades.

La conversión molar de los reactantes ( $X_i$ ) se cálculo como:

$$X_i = \frac{\hat{F}_i^0 - \hat{F}_i^S}{\hat{F}_i^0} \quad (4.5)$$

Donde  $\hat{F}_i^0$  y  $\hat{F}_i^S$  son los flujos molares a la entrada y salida del reactivo  $i$ , respectivamente.

Al calcular la selectividad hacia el producto principal ( $\%S_p$ ) como los moles producidos del producto con respecto a los moles consumidos de la amina reactivo se obtuvieron en algunos caso selectividades mayores al 100 %. Esto se debe a la diferencia entre el valor puntual de

la composición de la corriente de salida y el valor promedio de la alimentación de la amina reactivo. Como consecuencia, decidimos que la  $\%S_P$  sería mejor representada al relacionarse con todos los productos nitrogenados en el efluente.

Como la alimentación al reactor incluye una fracción del producto principal, es necesario calcular el flujo molar del producto debido a la reacción de aminación como la diferencia entre su flujo a la salida ( $\hat{F}_P^S$ ) y a la entrada ( $\hat{F}_P^0$ ):

$$\hat{F}_P^{Rxn} = \hat{F}_P^S - \hat{F}_P^0 \quad (4.6)$$

Finalmente, la selectividad hacia el producto principal es calculada como:

$$\%S_P = \frac{\hat{F}_P^S - \hat{F}_P^0}{\sum \hat{F}_i^S \text{ (productos nitrogenados)}} \times 100 \quad (4.7)$$

La Ec. (4.6) es el numerador utilizado en el cálculo de la  $\%S_P$  en la Ec. (4.7). De manera análoga definimos una selectividad global ( $\%\bar{S}_P$ ) para el producto principal como el cociente de su flujo a la salida con respecto a todos los productos en el efluente:

$$\%\bar{S}_P = \frac{\hat{F}_P^S - \hat{F}_P^0}{\sum \hat{F}_i^S} \times 100 \quad (4.8)$$

La selectividad del 2-propanol hacia acetona ( $\%S_{acet}$ ) fue calculada como:

$$\%S_{acet} = \frac{\hat{F}_{acet}^S}{\hat{F}_{IPOH}^0 - \hat{F}_{IPOH}^S} \times 100 \quad (4.9)$$

Donde  $\hat{F}_{acet}^S$  es el flujo molar de salida de la acetona, y  $\hat{F}_{IPOH}^0$ ,  $\hat{F}_{IPOH}^S$  es el flujo de entrada y salida del 2-propanol, respectivamente.

Las temperaturas registradas en los termopares ( $T$ ) a lo largo del reactor se presentan en forma adimensional de la manera siguiente:

$$T^* = \frac{T}{T_{1A}} \quad (4.10)$$

Donde  $T^*$  es la temperatura adimensional del termopar, y  $T_{1A}$  es la temperatura de entrada al reactor durante la operación con el catalizador **A**.

### 4.2.3. Pérdidas de energía

El reactor industrial está aislado del medio ambiente, pero identificamos que en las entradas-hombre del reactor (tubo y tapa) no hay aislamiento y ocurren pérdidas importantes de energía por transferencia al medio ambiente. Evaluamos las temperaturas en la superficie de las entradas-hombre con un pirómetro infrarrojo con puntero láser (Extech Instruments Mod. 42529), cuyo intervalo de medición es de  $-20$  a  $320$  °C.

Las mediciones indican que las temperaturas dependen razonablemente de una sola coordenada: la radial en el tubo y la axial en las tapas. Por lo tanto, estimamos las pérdidas de calor en estas zonas del reactor usando un modelo de conducción unidimensional, suponiendo, además, que las contribuciones convectivas son de menor magnitud y que la conductividad térmica de los materiales es constante:

$$\dot{q}_{tapa} = -\frac{kA}{L}(T_2 - T_1) \quad (4.11)$$

$$\dot{q}_{tubo} = -2\pi kL_1 \frac{T_2 - T_1}{\ln(r_2/r_1)} \quad (4.12)$$

Donde  $k$  es la conductividad térmica,  $A$  y  $L$  es el área y el grosor de la tapa, respectivamente;  $r_2$  y  $r_1$  son los diámetros interno y externo del tubo de la entrada-hombre, y  $L_1$  es su longitud.

Debido a que el reactor cuenta con cinco entradas-hombre, estimamos la pérdida total de calor en estas zonas ( $\dot{q}_t$ ) como la suma de las ecuaciones (4.11) y (4.12) por cada entrada:

$$\dot{q}_t = \sum (\dot{q}_{tapa} + \dot{q}_{tubo})_i \quad (4.13)$$

### 4.3. Resultados y discusión

La Figura 4.2 muestra la conversión promedio de la amina reactivo y el 2-propanol en el reactor industrial con los catalizadores **A**, **B** y **C**. La conversión de la amina reactivo es alta y es mayor al 95 % en todos los casos. Debido a que el 2-propanol se encuentra en exceso estequiométrico con respecto a la amina reactivo su conversión es menor. En el caso de la operación con el catalizador **C** nuestros balances de materia mostraron que algunos de los registros en la hoja de datos son inconsistentes, por lo tanto, la conversión del 2-propanol y la selectividad global del producto principal  $\% \bar{S}_P$  no pudieron ser calculadas de manera confiable. En la Figura 4.3 mostramos la selectividad global del producto principal. La selectividad global calculada de los catalizadores **A**, **B** es de 84 y 88 %, respectivamente. La selectividad del alcohol hacia acetona (deshidrogenación del 2-propanol) con los dos catalizadores mencionados es de aproximadamente 4 % (mol). La selectividad hacia el producto principal con respecto a los productos aminados se muestra en la Figura 4.4. El catalizador **A** tiene la mayor selectividad hacia el producto de interés (88 %). Al comparar las Figuras 4.2 y 4.3 es notable que el catalizador **C** presenta la mayor conversión de la amina reactivo pero la menor selectividad del producto principal con respecto a otras aminas.

Hemos mostrado que durante la aminación a escala laboratorio del 2-propanol con una alquilamina secundaria la selectividad de la amina hacia el producto principal disminuye apreciablemente debido a la producción de compuestos “pesados”, que tienen un mayor peso molecular que el producto (ver Sec. 3.2.1). También presentamos la hipótesis de que estas especies pueden deberse a reacciones consecutivas del producto principal y del alcohol sobre el exceso de catalizador, así que en la Fig. 4.5 comparamos la composición de la corriente de alimentación al reactor durante la operación con los tres catalizadores. Observamos que en la operación con el catalizador que alcanza la mayor selectividad ( $\% S_P$ ) de la amina reactivo, que es el catalizador **A**, la alimentación tiene la menor fracción mol del producto principal.

Los subproductos nitrogenados identificados en la corriente de salida son una amina terciaria,  $(R_1)_3N$ , donde  $R_1$  es el mismo grupo alquilo que el de la amina reactivo, y una isopropil-alquilamina,  $(CH_3)_2CHNH(R_1)$ . Ambos subproductos son posiblemente resultado de

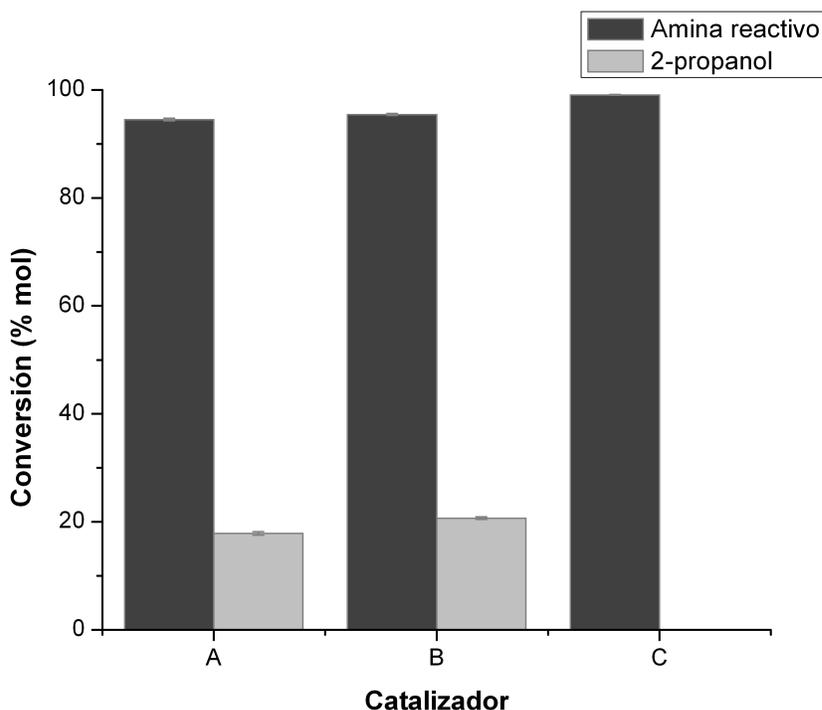


Figura 4.2: Conversión promedio de la amina reactivo (gris) y del 2-propanol (gris claro) en el reactor industrial en función del catalizador comercial utilizado (A, B y C).

reacciones de desproporción de la amina reactivo (ver reacciones (1.4)-(1.6)), y que pueden participar a su vez en la reacción de aminación con el 2-propanol. La Fig. 4.6 propone una posible ruta para la generación de estos compuestos. No poseemos la composición detallada de la corriente de subproductos “pesados” a la salida del reactor, pero podrían ser también derivados de reacciones secundarias del producto principal, como se observó en la reacción a escala laboratorio. La interacción de dichas especies con el alcohol o con la amina reactivo pueden disminuir la selectividad hacia el producto principal.

La temperatura promedio registrada en cada termopar del reactor industrial durante su operación con los distintos catalizadores se muestran en la Fig. 4.7. El perfil de temperatura se aproxima al que esperaríamos durante una operación adiabática para una reacción exotérmica, es decir, la temperatura más alta se registra a la salida del reactor. Sin embargo, un aspecto notable del perfil real es que entre la entrada y la mitad del primer lecho (T1 a T2), y entre la mitad del último lecho y la salida (T5 a T6), el aumento de temperatura es significativamente

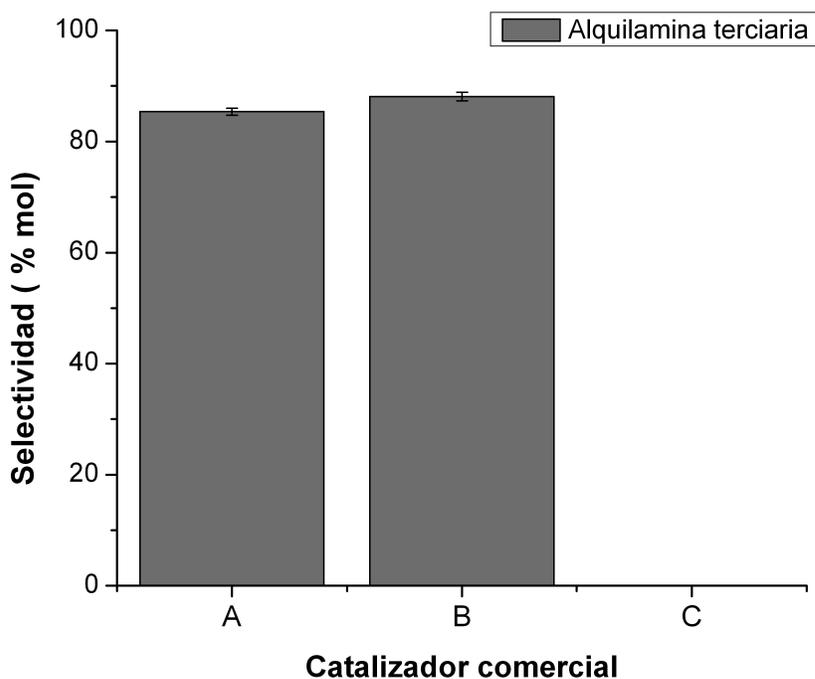


Figura 4.3: Selectividad global hacia el producto principal ( $\% \bar{S}_p$ ) en el reactor industrial en función del catalizador comercial utilizado (A, B y C).

menor comparado con el de las otras secciones del reactor. Estas observaciones nos permiten inferir que en las zonas mencionadas la conversión de la amina reactivo debida a la reacción principal es pequeña. Como hemos visto, la conversión de la amina reactivo a la salida es prácticamente total (ver Figura 4.2), así que la escasa variación de temperatura a la salida es debido a que probablemente queda muy poca amina por reaccionar. Mediante un razonamiento similar, el perfil de temperatura casi plano observado entre la región de entrada y la primera mitad del lecho catalítico indica que esta zona del lecho estaba parcialmente desactivada. Los argumentos anteriores no excluyen la posibilidad de que en estas regiones del reactor continúen ocurriendo reacciones secundarias como la deshidrogenación del 2-propanol hacia acetona (reacción endotérmica). Esta idea se ve reforzada al observar la Figura 4.3, donde el catalizador B tiene la mayor selectividad global con respecto al A. La probable desactivación del catalizador hasta casi la mitad del segundo lecho sería la causa de la menor proporción de subproductos en la corriente de salida durante la operación del reactor con el catalizador B.

La diferencia entre las temperaturas de entrada en cada campaña es significativa, por

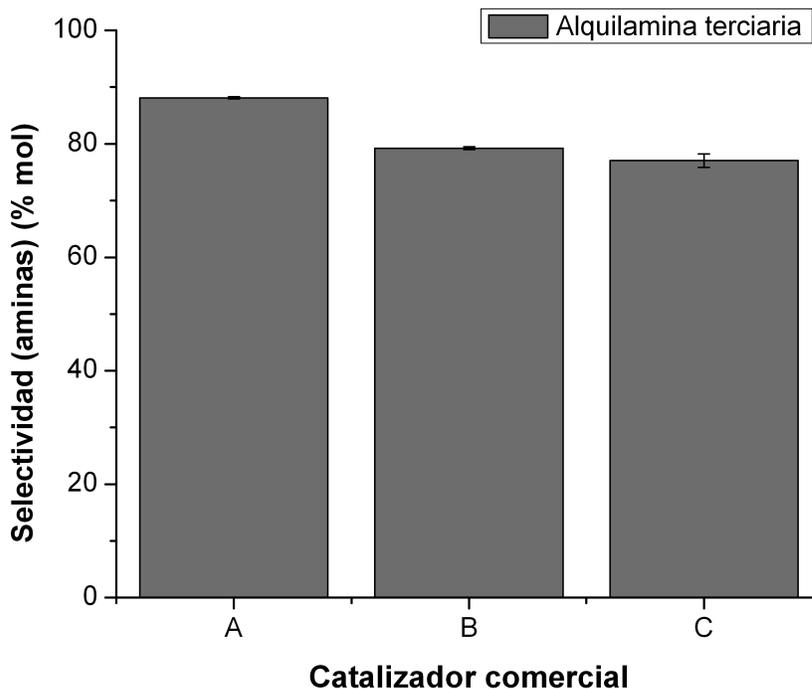


Figura 4.4: Selectividad hacia el producto principal (compuestos aminados) ( $%S_P$ ) en el reactor industrial en función del catalizador comercial utilizado (A, B y C).

ejemplo, la temperatura de entrada durante la operación con el catalizador C es 17 % mayor a la del A (ver Fig. 4.7). Diversos autores han reportado un aumento en la conversión y cambios en la selectividad durante la reacción de aminación de alcoholes sobre catalizadores metálicos al aumentar la temperatura [4-7]. Baiker y Richarz [4] durante la aminación de dodecanol con dimetilamina en fase líquida observaron que al incrementar la temperatura de reacción disminuía la selectividad hacia la amina terciaria (dimetildodecilamina). Shin et al. [5] reportaron que en la reacción de aminación de 2-propanol con  $\text{NH}_3$  al incrementar la temperatura de reacción se disminuía la selectividad hacia monoisopropilamina y se favorecía la producción de acetona. Sewell et al. [7] también observaron un aumento en la selectividad hacia otros compuestos al incrementar la temperatura durante una aminación de etanol con  $\text{NH}_3$ . Es posible que la conversión elevada de la amina reactivo y su menor selectividad hacia el producto principal durante la operación con el catalizador C se deban también a la mayor temperatura de alimentación. No podemos establecer una relación directa debido a la

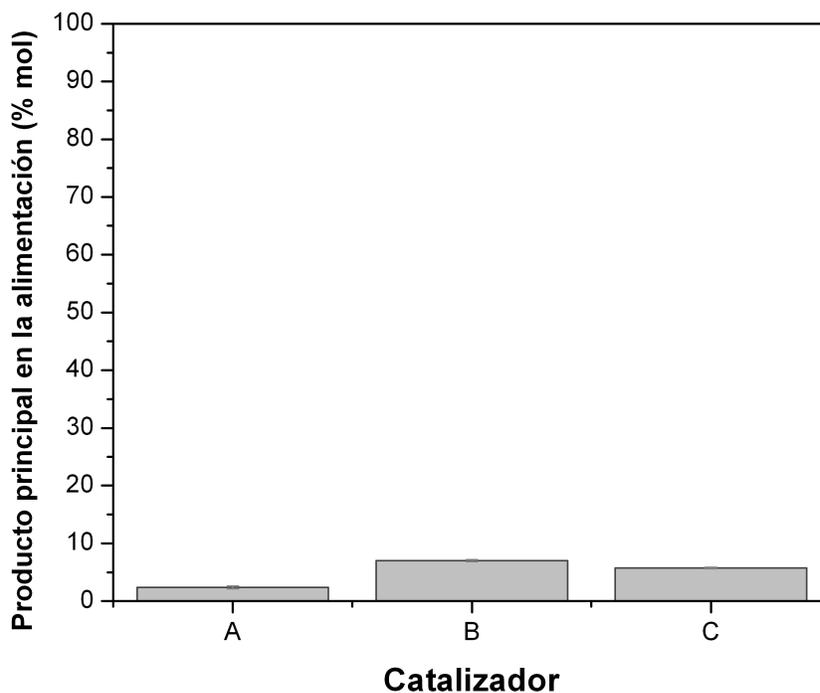


Figura 4.5: Fracción mol del producto principal en la corriente de alimentación al reactor industrial durante la operación con los catalizadores A, B y C.

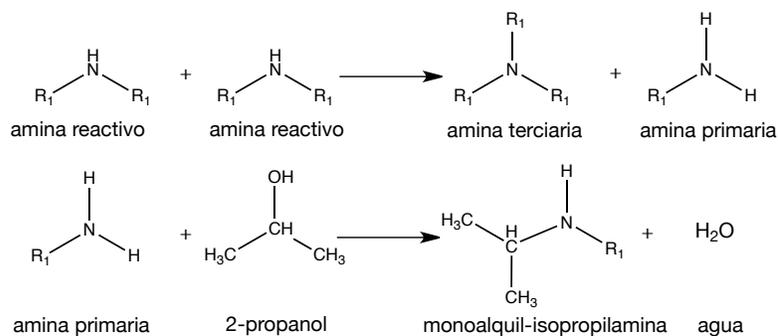


Figura 4.6: Ruta propuesta para la producción de los subproductos nitrogenados observados en la corriente de salida del reactor industrial.

composición distinta entre los catalizadores y las diferencias mostradas en la composición de la corriente de alimentación al reactor.

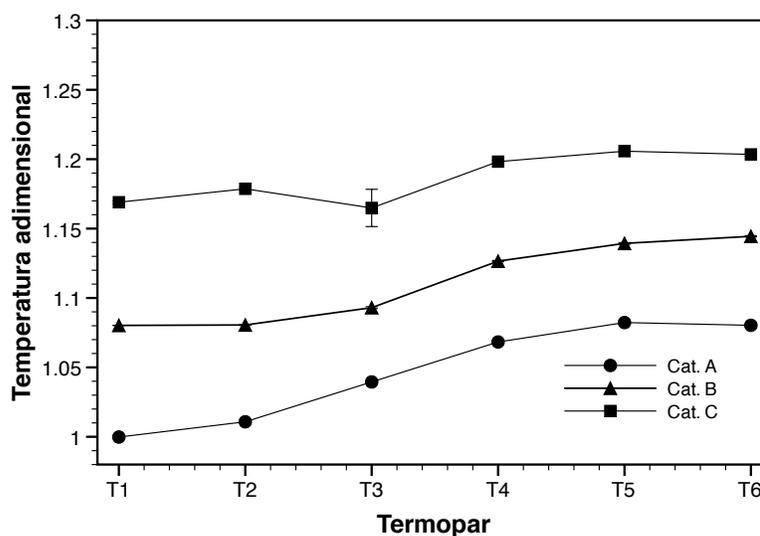


Figura 4.7: Perfil de temperatura de la operación del reactor industrial usando diferentes catalizadores comerciales: A (●), B (▲), C (■).

#### 4.3.1. Modelo del reactor

El análisis de los balances de materia y el perfil de temperatura del reactor industrial permitió plantear un modelo simplificado considerando que idealmente ocurre únicamente la reacción de aminación del 2-propanol hacia la amina terciaria (ver reacción 4.1). Para ello se utilizó un modelo básico pseudo-homogéneo unidimensional para el reactor industrial [8]. En este modelo consideramos que tanto la dispersión axial como los efectos difusionales en la interfase partícula-fluido y al interior del catalizador no son de una magnitud importante. De esta forma los balances de materia y energía para el reactor en estado estacionario pueden expresarse como:

$$\frac{dX}{dW} = -\frac{\mathbf{r}_A}{F_{A0}} \quad (4.14)$$

$$\frac{dT}{dW} = \frac{(4U/\rho_b D)(T_a - T) + \mathbf{r}_A(\Delta H_R)}{F_{A0} \sum \Theta_i \tilde{C}_p i} \quad (4.15)$$

Con las condiciones iniciales:

$$\text{en } W = 0 \begin{cases} X = 0 \\ T = T_0 \end{cases} \quad (4.16)$$

Donde:

- $X$  = Conversión de la amina secundaria
- $W$  = Masa de catalizador
- $r_A$  = Tasa de velocidad de reacción de la amina secundaria
- $F_{A0}$  = Flujo molar de alimentación de la amina secundaria
- $T$  = Temperatura del lecho
- $U$  = Coeficiente global de transferencia de calor
- $\rho_b$  = Densidad volumétrica del catalizador
- $D$  = Diámetro del reactor
- $T_a$  = Temperatura del medio ambiente
- $\Delta H_R$  = Entalpía de reacción
- $\tilde{C}_{pi}$  = Capacidad calorífica promedio de la especie  $i$
- $\Theta_i$  = Relación entre los flujos molares de reactivos y productos con respecto al de la amina secundaria,  $F_{i0}/F_{A0}$

Baiker et al. han propuesto un par de modelos cinéticos para la aminación de alcoholes utilizando catalizadores con Cu [9]. Los autores proponen que la diferencia entre las ecuaciones cinéticas para la reacción en fase líquida y vapor se debe a la distinta relación en la concentración del alcohol adsorbido en la superficie del catalizador. Debido al exceso del 2-propanol con respecto a la amina secundaria en el reactor puede proponerse que en estas condiciones la tasa de reacción no depende de la concentración del alcohol. Ya que en el modelo propuesto la resistencia interfacial es despreciable ( $C_{As} = C_A$ ), podemos suponer además que la concentración de la amina sobre la superficie responde a una relación aproximadamente lineal. Por lo tanto, el modelo cinético utilizado para la solución de las ecuaciones (4.14) y

(4.15) fue uno de primer orden con respecto a la concentración de la amina reactivo:

$$r_A = k_A C_A \quad (4.17)$$

La dependencia de  $k_A$  con respecto a la temperatura se representó de acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

$$k_A = k_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m}\right)\right)$$

Los valores para  $k_0$ ,  $E_{act}$  y  $T_m$  fueron adaptados de Baiker et al. [9].

En una primera aproximación a la solución del modelo se evaluó el supuesto de la operación adiabática del reactor industrial ( $U = 0$ ). Los flujos de alimentación y la temperatura de entrada fueron los utilizados comúnmente durante la operación con el catalizador A y el resultado se muestra en la Fig. 4.8. La masa adimensional de catalizador ( $W^*$ ) usada en el eje horizontal de la Fig. 4.8 está definida con respecto a la masa total utilizada en el reactor ( $W_T$ ):

$$W^* = \frac{W}{W_T}$$

La temperatura adimensional es la definida por la Ec. (4.10).

El aumento de temperatura observado en la Fig. 4.8 es mayor al que se registra durante la operación del reactor industrial, lo que indica que la suposición de operación adiabática no es adecuada. La diferencia entre las temperaturas,  $T_{adiab}=1.2$  vs.  $T_{real}=1.08$ , puede explicarse por la transferencia de energía hacia el medio ambiente en regiones del reactor industrial con aislamiento deficiente, y también por la contribución de algunas de las reacciones secundarias. Las reacciones que generan a los subproductos identificados en la Fig. 4.6 son ligeramente exotérmicas y su contribución sería menor. Por otro lado, la producción de acetona en el reactor debida a la reacción endotérmica de deshidrogenación del 2-propanol no es despreciable, como se verá más adelante.

Durante una visita a la planta industrial medimos las temperaturas de las secciones del reactor industrial que no cuentan con aislamiento. Esto nos permitió estimar las pérdidas de

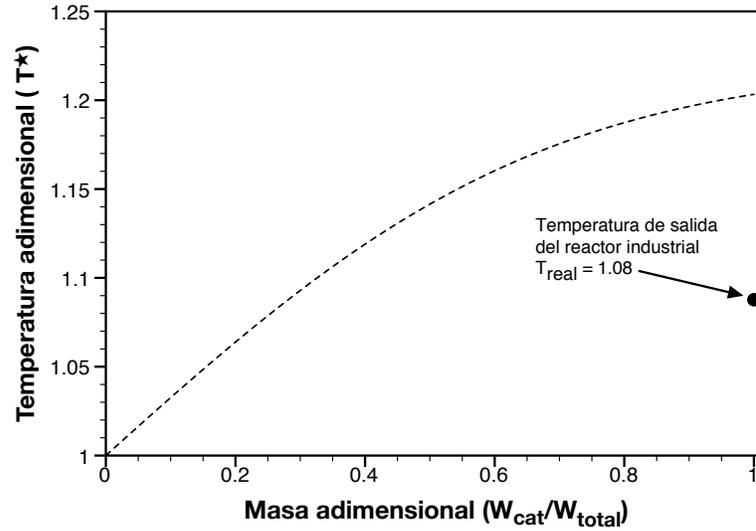


Figura 4.8: Perfil de temperatura adimensional de la operación del reactor industrial suponiendo una operación adiabática y  $r_A = k_A C_A$ .

energía al ambiente y calcular así el balance de energía del reactor. El balance neto de energía puede expresarse como:

$$\dot{Q} = \sum_{j=1} \dot{\xi}_j \Delta H_{Rj}^0 + \sum_{i=1}^{NC} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_{i=1}^{NC} \dot{n}_{i0} \hat{H}_{i0} \quad (4.18)$$

Las contribuciones debidas a la reacción de aminación ( $\dot{\xi}_A \Delta H_{RA}^0$ ) y deshidrogenación ( $\dot{\xi}_D \Delta H_{RD}^0$ ) son de  $-43.3$  y  $5.3$  kW, respectivamente. Utilizando los datos de composición y temperatura de las corrientes de entrada y salida del reactor industrial, el balance de energía de acuerdo a la Ec. (4.18) es:

$$\dot{Q} = -43.3 \text{ kW} + 5.3 \text{ kW} + 16.8 \text{ kW} = -21.2 \text{ kW} \quad (4.19)$$

Las pérdidas de energía estimadas mediante la Ec. (4.13) son de una magnitud comparable:

$$\dot{q}_t = \sum (\dot{q}_{tapa} + \dot{q}_{tubo})_i = -22.8 \text{ kW} \quad (4.20)$$

$$\dot{Q} \approx \dot{q}_t$$

Utilizando esta pérdida de energía al medio ambiente es posible calcular la temperatura de salida ( $T_s$ ):

$$-22.8 \text{ kW} = \sum_{j=1} \xi_j \Delta H_{Rj}^0 + \sum_{i=1}^{NC} \left( \dot{n}_i \int_{T_R}^{T_s} C p_i(T) dT \right) - \sum_{i=1}^{NC} \dot{n}_{i0} \hat{H}_{i0}$$

Al resolver la ecuación anterior tenemos que  $T_s = 1.072$ , es decir, ya que  $T_{real} \approx T_s$ , la pérdida de calor hacia el medio ambiente puede explicar la diferencia entre la temperatura de salida real y la estimada adiabáticamente.

## 4.4. Conclusiones

- La conversión alcanzada de la amina reactivo con los catalizadores **A**, **B**, y **C** es equivalente y mayor al 95 %. El orden de selectividad hacia la amina terciaria de interés con respecto a las otras aminas ( $\%S_p$ ) es **A>B>C**. La mayor selectividad del catalizador **A** puede atribuirse a que durante la operación del reactor industrial con este catalizador la proporción del producto principal en la corriente de alimentación y la temperatura de entrada fueron menores en comparación con la operación con los **B** y **C**).
- Los resultados de planta piloto y escala laboratorio muestra que la relación  $F_A/W_{cat}$  del reactor industrial está por encima de la necesaria para la conversión total de la amina. Diversas reacciones secundarias pueden ocurrir sobre el “exceso” de catalizador disminuyendo así la selectividad. Esta observación también es válida al estudiar los perfiles de temperatura del reactor. Ya que se trata de una reacción exotérmica podemos relacionar la temperatura con el consumo de la amina reactivo a lo largo del reactor. La conversión de la amina reactivo es casi completa en todos los catalizadores a pesar de que los perfiles de temperatura sugieren cierta desactivación del catalizador a la entrada del reactor.

- El cálculo teórico de la temperatura de salida suponiendo la operación adiabática del reactor es mayor a la temperatura de salida real de la mezcla de reacción ( $T_{adiab} > T_{real}$ ). Al utilizar el balance de energía en el reactor considerando las pérdidas de calor estimadas es posible calcular una temperatura de salida ( $T_S$ ) cercana a la registrada en el reactor industrial:  $T_{real} \approx T_S \approx 1.03$ . Sin embargo, en el análisis del reactor piloto observamos que existe resistencia a la difusión de masa en la interfase gas-catalizador. Es de esperarse que en el reactor industrial ocurren también problemas difusionales de energía y masa.
- Es necesario hacer un análisis detallado sobre la composición de los compuestos pesados detectados por cromatografía de gases a la salida del reactor para identificar las posibles reacciones secundarias que los generan. En este reporte proponemos que dos de los subproductos identificados en la corriente de salida posiblemente provienen de la reacción del 2-propanol con aminas producidas durante la desproporción de la amina reactivo. La presencia de estas reacciones disminuye la selectividad hacia el producto principal.

# Referencias

1. Mallat, T., Baiker, A., Kleist, W. y Köhler, K. en *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (eds. Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F. y Weitkamp, J.) 3548-3564 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008).
2. Hayes, K. S. Industrial processes for manufacturing amines. *Applied Catalysis A: General* **221**, 187-195 (2001).
3. Levenspiel, O. *Ingeniería de las reacciones químicas* 3.<sup>a</sup> ed. (Limusa Wiley, México, 2013).
4. Baiker, A. y Richarz, W. Catalytic amination of long chain aliphatic alcohols. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **16**, 261-266 (1977).
5. Cho, J. H., Park, J. H., Chang, T.-S., Seo, G. y Shin, C.-H. Reductive amination of 2-propanol to monoisopropylamine over Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General* **417-418**, 313-319 (2012).
6. Dume, C. y Hölderich, W. F. Amination of 1-octanol. *Applied Catalysis A: General* **183**, 167-176.
7. Sewell, G. S., O'Connor, C. T. y van Steen, E. Reductive amination of ethanol with silica-supported cobalt and nickel catalysts. *Applied Catalysis A: General* **125**, 99-112 (1995).
8. Froment, G. F., Bischoff, K. B. y De Wilde, J. *Chemical Reactor Analysis and Design* 3.<sup>a</sup> ed. (John Wiley & Sons Inc., 2011).
9. Baiker, A., Caprez, W. y Holstein, W. L. Catalytic amination of aliphatic alcohols in the gas and liquid phases: kinetics and reaction pathways. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **22**, 217-225 (1983).

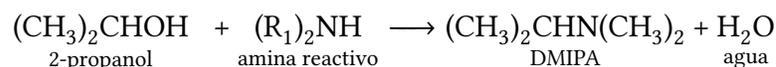
## Conclusiones generales

- El catalizador comercial **A** es un material altamente selectivo para la producción de la amina terciaria en la reacción de aminación del 2-propanol con una amina alifática secundaria. Los resultados de los experimentos a escala laboratorio muestran que es posible aumentar la selectividad al cambiar la relación amina reactivo/masa de catalizador ( $F_A/W_{cat}$ ). En particular, observamos que la activación de reacciones secundarias es favorecida al utilizar una relación  $F_A/W_{cat}$  equivalente a la del reactor industrial. El análisis de los datos de reacción a escala laboratorio y piloto señalan que al usar la relación  $F_A/W_{cat}$  usada en la planta industrial se opera con una cantidad de catalizador por encima de la necesaria para la conversión total de la amina reactivo. Por lo tanto, es probable que las reacciones secundarias que disminuyen la selectividad hacia las alquilaminas terciarias, como la deshidrogenación del alcohol y la formación de otros subproductos por la desproporción de aminas, ocurra sobre el exceso de catalizador. Sin embargo, también es notable la desactivación del catalizador **A** en los experimentos de laboratorios. En ellos el tiempo de reacción no sobrepasó las 6 horas.
- Las distintas técnicas de caracterización muestran que los catalizadores comerciales **A**, **B** y **C** son materiales compuestos por distintas fases de Cu y Cr. Su composición es típica de otros catalizadores comerciales utilizados para la aminación directa de alcoholes. Debido a la complejidad de su composición no es sencillo establecer relaciones generales

entre la caracterización de los materiales y su actividad catalítica en el reactor industrial. Todos los catalizadores alcanzan una conversión de la amina reactivo mayor al 95 % en el reactor industrial. Sin embargo, tienen selectividades distintas hacia la amina terciaria de interés con respecto a la producción total de aminas. El **A**, un catalizador probablemente soportado, es el más selectivo ( $\%S_p = 88$ ). La composición no puede ser la única explicación de este desempeño pues al caracterizarlos encontramos que los catalizadores **A** y **B** nuevos son equivalentes. La mayor selectividad observada puede ser resultado de i) la menor temperatura de entrada de la alimentación en la campaña de producción con el catalizador **A** con respecto a la usada con el **B** (aproximadamente 7.5 % menor) y ii) una mayor proporción del producto principal en la corriente de alimentación al reactor durante la operación con el catalizador **B**. Hemos mostrado que es posible que la alquilamina terciaria de interés presente en la corriente de alimentación participe en reacciones secundarias que favorecen la aparición de subproductos con mayor peso molecular. Por lo tanto, las condiciones de reacción son también importantes para entender la distribución de productos en las reacciones de aminación de alcoholes.

## Análisis termodinámico de la reacción de aminación

La reacción de aminación estudiada del 2-propanol es:



Se utilizó la entalpía ( $\Delta H_{f,i}^0$ ) y la energía libre de Gibbs estándar de formación ( $\Delta G_{f,i}^0$ ) de los reactivos y productos para el cálculo de la entalpía y la energía libre de reacción de acuerdo con las ecuaciones:

$$\Delta H_{Rxn}^0 = \sum_i^n v_i \Delta H_{f,i}^0 \quad (\text{A.1})$$

$$\Delta G_{Rxn}^0 = \sum_i^n v_i \Delta G_{f,i}^0 \quad (\text{A.2})$$

Donde  $v_i$  son los coeficientes estequiométricos de la reacción. Para un sistema en equilibrio  $\Delta G = 0$ , por lo tanto el cálculo de la constante de equilibrio termodinámica ( $K_a$ ) es:

$$\Delta G_{Rxn}^0 = -RT \ln K_a \quad (\text{A.3})$$

Con los datos y las ecuaciones anteriores se encontró que  $\Delta G_{Rxn}^0 < 0$  y  $\Delta H_{Rxn}^0 < 0$ . Además la constante de equilibrio a temperatura estándar es  $K_a^{298} = 6.2 \times 10^3$ . La dependencia de  $K_a$  se calculó con la ecuación:

$$\left( \frac{\partial \ln K_a}{\partial (1/T)} \right)_P = -\frac{\Delta H_{Rxn}^0}{R} \quad (\text{A.4})$$

Encontramos que la dependencia de  $\Delta H_{Rxn}^0$  en el rango de temperatura estudiado no es importante. La Figura A1 muestra la dependencia de la constante de equilibrio de la reacción de aminación con respecto a la temperatura.

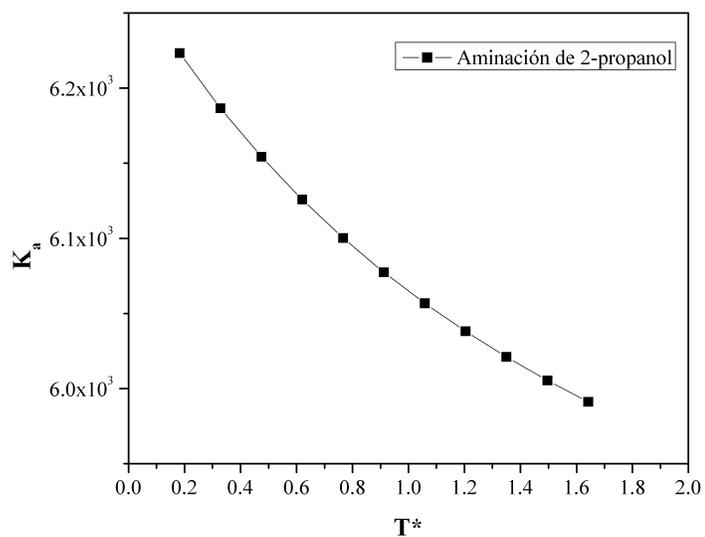


Figura A.1: Efecto de la temperatura en el equilibrio de la reacción de aminación de 2-propanol.