

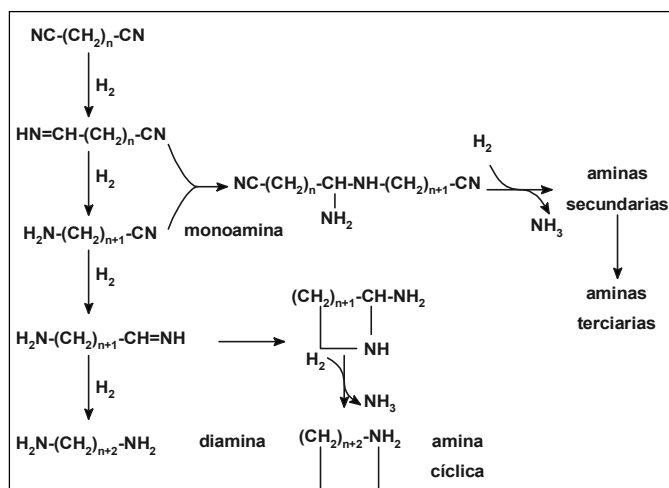
I. INTRODUCCIÓN.

I.1 La hidrogenación catalítica de nitrilos y dinitrilos.

La hidrogenación de nitrilos y dinitrilos es uno de los métodos industriales más utilizados para la síntesis de una gran variedad de aminas [1,2]. Industrialmente, la reacción se realiza en fase líquida, a elevadas presiones de hidrógeno y en presencia de catalizadores metálicos.

En la hidrogenación de nitrilos generalmente se forma una mezcla de aminas primarias, secundarias y terciarias. Esta mezcla de aminas es debida a la formación de intermedios de reacción de tipo imina. Estas iminas además de hidrogenarse a aminas, pueden originar aminas más substituidas mediante reacciones de condensación por interacción ácido-base.

Estudios realizados por Mares et al [3] con dinitrilos a elevadas presiones de hidrógeno y en fase líquida han permitido proponer un mecanismo así como los posibles productos que se obtienen de dicha hidrogenación (esquema I.1.1).



Esquema I.1.1 Mecanismo en la hidrogenación de dinitrilos.

El hecho de que se puedan dar reacciones de hidrogenación y de condensación, hace de la hidrogenación de nitrilos un proceso relativamente complejo. Ambas reacciones se dan sobre la superficie de la fase metálica del catalizador de forma que serán sus respectivas velocidades las que determinarán la relación de productos obtenidos. En definitiva, la composición de los productos de reacción dependerá del catalizador utilizado, de las propiedades del nitrilo de partida y de las condiciones de reacción.

No obstante, el catalizador es un factor determinante en la selectividad de la reacción de hidrogenación de nitrilos [4]. Se puede hacer una clasificación de catalizadores metálicos dependiendo de su selectividad respecto a la obtención de aminas primarias, secundarias y terciarias, obteniendo la siguiente serie [5,6].

Co, Ni, Ru, Cu, Rh, Pd, Pt.

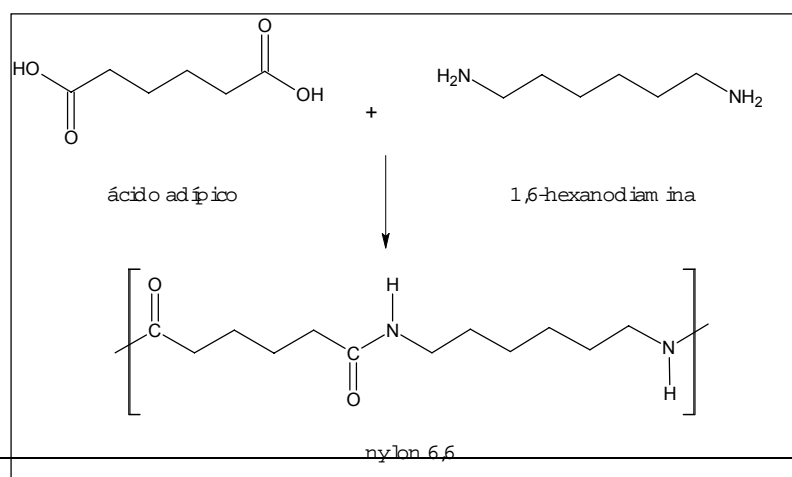
Al desplazarnos hacia la derecha de la serie se favorece la formación de aminas secundarias y terciarias. Por consiguiente, los catalizadores metálicos basados en cobalto, níquel y rutenio son los más eficaces para obtener aminas primarias. Cobre y rodio se emplean para obtener aminas secundarias y con paladio y platino se suelen conseguir elevadas selectividades en aminas terciarias.

La diferencia más importante entre catalizadores de níquel y cobalto respecto los catalizadores de paladio y platino, radica en la diferente relación de las velocidades de hidrogenación y condensación. Las velocidades de hidrogenación y condensación son comparables para los catalizadores de níquel y cobalto, mientras que, para los catalizadores de paladio y platino las velocidades de las reacciones de condensación son mayores que las velocidades de las reacciones de

hidrogenación. Por eso, prácticamente solo se obtienen aminas terciarias con estos catalizadores. Los catalizadores de cobre, en comparación con los de níquel, cobalto, paladio y platino, generalmente exhiben una baja actividad de hidrogenación y tendencia a la condensación. La combinación de estos dos comportamientos lleva a que con estos catalizadores se obtenga principalmente aminas secundarias.

Desde el punto de vista económico, los productos de mayor interés en la hidrogenación catalítica de nitrilos son las aminas primarias. La importancia de este proceso justifica que prácticamente toda la bibliografía que existe sobre este tema está publicada como patentes.

Uno de los procesos industriales de mayor importancia desde la mitad del siglo XX, es la hidrogenación de nitrilos alifáticos, y entre ellos cabe destacar la hidrogenación catalítica de 1,6-hexanodinitrilo (adiponitrilo), para obtener 1,6-hexanodiamina (utilizada como comonomero en la fabricación del Nylon 6,6) [2, 7, 8]. Los nylons o poliamidas son unos de los polímeros más comunes usados como fibras.



Esquema I.1.2 Síntesis de Nylon 6,6.

En la hidrogenación industrial de adiponitrilo, se han utilizado catalizadores de cobre, cobalto o hierro a elevadas presiones (300-650 bar) y temperaturas entre 373-453 K. No obstante, los catalizadores de níquel constituyen una buena alternativa y se pueden utilizar a presiones y temperaturas más bajas (30 bar, 348 K), aunque en algunos estudios es esencial un exceso de amoníaco para eliminar la formación de aminas secundarias y terciarias [9,10].

En la actualidad los catalizadores más utilizados para la hidrogenación de 1,6-hexanodinitrilo a escala industrial son catalizadores del tipo Ni-Raney y Co-Raney [11,12]. Sin embargo, sigue habiendo dificultades para obtener altas selectividades con elevadas conversiones sin que haya una desactivación del catalizador [13-15].

En trabajos realizados sobre la hidrogenación de adiponitrilo en fase vapor y presión de una atmósfera, se probaron varios catalizadores de níquel, que se detallan a continuación:

1.- Catalizadores de Ni másicos:

- Preparados a partir de una sal de níquel, mediante descomposición térmica y posterior reducción con hidrógeno [6-10]
- Tipo níquel-Raney. Aleaciones de níquel y aluminio, las cuales mediante tratamientos generalmente básicos a temperaturas elevadas se elimina total o parcialmente el aluminio, generando áreas superficiales elevadas entre 60-140 m²g⁻¹ [16].

2.- Catalizadores de Ni dopados con óxidos básicos:

- Agente dopante utilizado es el K_2O [17,18].
- Agente dopante utilizado es el SrO [19].
- Agente dopante utilizado es el La_2O_3 [19].
- Agente dopante utilizado es el Cs_2O [20].

3.- Catalizadores de Ni soportados:

- Níquel sobre sílice [21,22].
- Níquel sobre grafito [23].
- Níquel sobre α -alúmina [24].
- Níquel sobre γ -alúmina [25,26].

4.- Catalizadores de Ni soportados y dopados.

- Níquel sobre γ - Fe_2O_3 dopado con K_2O [27, 28].
- Níquel sobre grafito dopado con K_2O [23].
- Níquel sobre α -alúmina dopado con K_2O [29].
- Níquel sobre γ -alúmina dopado con K_2O [25].

Dentro de los catalizadores másicos, los obtenidos a partir de la descomposición de nitrato de níquel hexahidrato y posterior reducción, mostraron una cierta selectividad intrínseca para obtener compuestos monohidrogenados, que se relacionó con la presencia de partículas metálicas de morfología octaédrica no muy bien definida. Este comportamiento es coherente con el hecho que la reacción de

hidrogenación de nitrilos es una reacción sensible a la estructura y por lo tanto hay diferentes requisitos estructurales para los centros activos.

La utilización de sistemas soportados debe implicar, en general, un aumento de la conversión dado que se favorece la generación de área metálica, no obstante, dependerá de las propiedades del soporte. Respecto a la selectividad a monoamina (6-aminohexanonitrilo), dependerá de la influencia del soporte sobre las partículas metálicas. Los catalizadores con grafito y sílice no mostraron prácticamente variaciones en conversión y selectividad con respecto a los máscos, mientras que la utilización de γ -alúmina indujo una buena selectividad hacia la formación de azacicloheptano. Cuando el soporte es α -alúmina se obtuvo una buena selectividad a 6-aminohexanonitrilo, hecho que se relaciona con la presencia aquí también de morfología octaédrica.

De todos los catalizadores dopados con óxidos básicos se observó que la presencia de SrO, La₂O₃ y Cs₂O, no modifica apreciablemente el comportamiento catalítico del níquel, a pesar de observarse variaciones en su reducibilidad. En contraposición para los catalizadores dopados con K₂O se obtuvo una morfología octaédrica bien definida y, por tanto, un incremento importante en la selectividad hacia 6-aminohexanonitrilo. Asimismo al aumentar el contenido de óxido de potasio se aumentó la energía de activación del proceso de reducción inhibiéndose la reducción del NiO.

Asimismo, experimentos de desorción a temperatura programada de diferente aminas (TPD) mostraron que los catalizadores con K₂O presentan una menor interacción con estos compuestos. Los productos de reacción en la hidrogenación de nitrilos (aminas primarias, secundarias y terciarias) así como sus intermedios de reacción (iminas), son especies básicas que interaccionan más

fuertemente con catalizadores ácidos que básicos. Estudios realizados con nitrilos modelo como el acetonitrilo y butironitrilo corroboran este hecho [30,31].

Según los trabajos de Verhaak et al [21] y Tichit et al [32], la utilización de hidrotalcitas de Al/Mg/Ni hace posible la obtención de catalizadores de níquel de acidez controlada, los cuales permiten mejorar la selectividad hacia la obtención de aminas primarias [21,32]. Según estos autores, este hecho está relacionado con una disminución de la interacción entre el catalizador y los productos de reacción, por consiguiente, se favorece la eliminación de las aminas primarias formadas y se evita la formación de sus derivados (aminas secundarias y terciarias).

Dado que tanto las reacciones de hidrogenación como las de condensación se producen sobre la superficie metálica, la dificultad de eliminar los productos de condensación más pesados, conduce generalmente a una progresiva pasivación de los centros activos del catalizador [33-35].

I.2 Perspectivas en el proceso de hidrogenación de dinitrilos.

Desde finales de 1990, la industria ha empezado a considerar los criterios del “desarrollo sostenible”, definido este como: “el desarrollo que satisface las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de generaciones futuras en cubrir sus propias necesidades”.

Simultáneamente dentro del mundo científico apareció “la Química Verde”, el objetivo de la cual es buscar un desarrollo racional de la química a todos los niveles: medioambiental, salud, seguridad,

etc. Sus premisas principales implican el uso eficiente de subproductos de otros procesos como materias primas, eliminar la formación de residuos, evitar el uso de reactivos tóxicos y/o peligrosos así como disolventes en la fabricación y aplicación de productos químicos [36, 37]. Esto supone un reto importante en el desarrollo de nuevos procesos catalíticos.

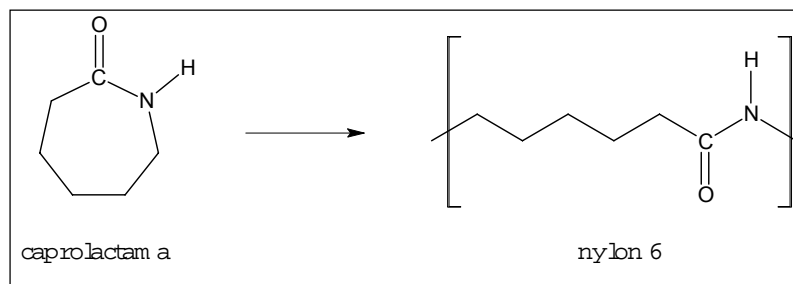
La hidrogenación de nitrilos tal como ya se ha comentado es una importante ruta industrial, para la manufactura de aminas y especialmente para obtener 1,6-hexanodiamina y 6-aminohexanonitrilo. El interés actual de estos procesos queda claramente confirmado por el gran número de patentes para la obtención de diaminas y monoaminas a partir de dinitrilos, registradas en los últimos años, algunas a nivel europeo y americano [38-53], y otras de ámbito mundial [11-12, 54-63]. Todas ellas pertenecen a grandes industrias químicas como: BASF, Rhodia, Du Pont, DSM, etc.

Asimismo la utilización de la hidrogenación catalítica de dinitrilos se muestra como una reacción potencialmente aplicable a nuevos procesos catalíticos que tienen en cuenta las premisas que define la química verde.

Entre estos posibles procesos cabe destacar:

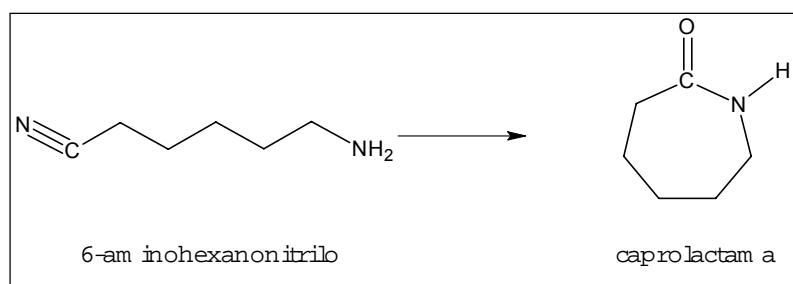
A) Monohidrogenación de dinitrilos para la posterior obtención de lactamas.

La caprolactama es un producto utilizado entre otras cosas para la fabricación del Nylon 6. Actualmente se sintetiza principalmente a partir de la ciclohexanona, por una oximación y una posterior reacción de Beckman de la oxima. Este proceso genera 4,5 Kg de sulfato amónico por Kg de caprolactama.



Esquema I.2.1 Síntesis de Nylon 6.

Un proceso alternativo sería prepararla en dos etapas a partir de adiponitrilo. En primer lugar se sintetizaría el 6-aminohexanonitrilo por hidrogenación selectiva [12, 50, 58, 63], y posteriormente mediante una hidrólisis/ciclación catalizada por alúmina se formaría la caprolactama (CPL) [36, 64-65].



Esquema I.2.2 Síntesis de la caprolactama.

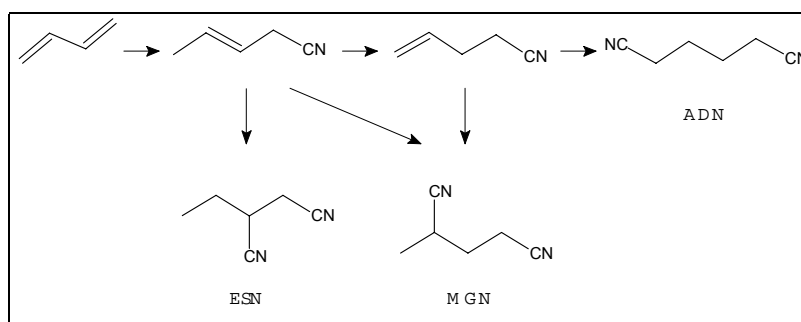
La reducción en la utilización de sales así como la disminución de los costes se muestran como la principal ventaja de la reacción anteriormente descrita. Industrias como Rhodia, tienen como objetivo en el 2003 fabricar en Europa 100000 toneladas de caprolactama mediante esta vía catalítica [36].

B) Hidrogenación-ciclación de dinitrilos para obtener N-heterociclos.

Los compuestos heterocíclicos se sintetizan habitualmente mediante la condensación aldólica. Derivados de la piridina como la β -picolina tienen aplicación en la industria farmacéutica y en agricultura. Prins [66] propone la hidrogenación catalítica de 2-metilglutaronitrilo como un proceso alternativo para obtener la picolina.

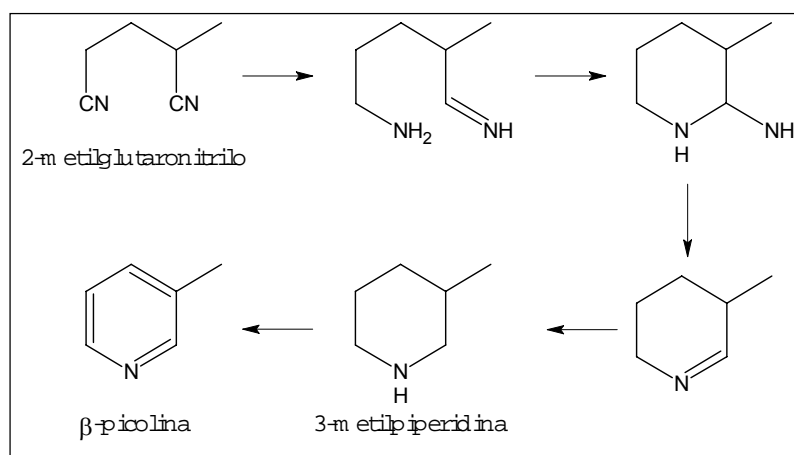
Estudios recientes muestran que la hidrogenación-ciclación de dinitrilos para la obtención de N-heterociclos es una nueva vía de amplio interés. [65].

El 2-metilglutaronitrilo (MGM) es un subproducto en el proceso Du Pont para la obtención de adiponitrilo (ADN) desde el butadieno [64,66], tal y como se muestra en el esquema I.2.3. El adiponitrilo se produce en gran cantidad (850000 ton en 1993) y hasta ahora los subproductos como el 2-etilsuccinonitrilo, (ESN) y el 2-metilglutaronitrilo, (MGN) se están utilizando como combustibles.



Esquema I.2.3 Síntesis de adiponitrilo desde el butadieno.

La β -picolina se puede obtener primero por hidrogenación y ciclación del MGM a 3-metilpiperidina con Ni-Raney a 400 K y 15 MPa en presencia de amoniacio [67] y posteriormente por aromatización de la 3-metilpiperidina a β -picolina con un metal noble a 500 K (esquema I.2.4) [68].



Esquema I.2.4 Síntesis de la β -picolina a partir de 2-metilglutaronitrilo.

Todos estos procesos dan a la hidrogenación catalítica de dinitrilos un interés aún mayor, ya que además de obtener productos con elevada demanda industrial permite utilizar subproductos de otras reacciones como materiales de partida y minimizar residuos. Por consiguiente, se estaría llegando a un cierto y ansiado equilibrio entre medio ambiente y producción, manteniendo la viabilidad económica del proceso.