

Diss. ETH Nr. 9351

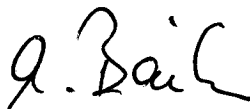
**Catalytic amination of 1-methoxy-2-propanol:
Reaction pathway and kinetic modelling**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH
for the degree of Doctor of Technical Sciences

Presented by
Victor Antoine Bassili
Dipl. Chem.-Ing. ETH
born March 3, 1964
citizen of Lebanon and Egypt

accepted on recommendation of

Prof. Dr. A. Baiker, referee
Prof. Dr. W. Richarz, co-referee



1991

Summary

The amination of 1-methoxy-2-propanol (MPOL) by ammonia on nickel and copper based hydrogenation-dehydrogenation catalysts has been studied in a continuous fixed-bed reactor at atmospheric pressure.

The main reaction product, 2-amino-1-methoxypropane, could be produced with a selectivity exceeding 90 % with both types of catalysts. The major by-products were methoxyacetone and dialkylated compounds (N-(methoxy-2-propylidene)-1-methoxy-2-propylamine and N,N-di(1-methoxy-2-propyl)amine). At higher temperatures (> 190°C) compounds originating from the cleavage of the methoxy group (methanol, 2-propanol, acetone, 2-aminopropane, methylamines and methane) were formed in significant amounts. The product distribution varied with the catalyst used: with copper based catalysts, less cleavage of the methoxy group occurred and more methoxyacetone and dialkylated compounds were formed.

Temperature, space time and molar reactant ratio were found to be the most significant reaction parameters for achieving high 2-amino-1-methoxypropane yields. In the case of nickel-on-silica, the temperature had to be kept below 190°C in order to achieve high selectivities. Excess ammonia and longer space times favored the desired reaction and influenced the product distribution. The influence of water and hydrogen was studied only for nickel-on-silica: they did not affect greatly the activity and selectivity. In the absence of ammonia, dehydrogenation was the main reaction.

Based on the reaction products, on the response of activity and selectivity to changes in the reaction parameters, and on the knowledge gained from other amination reactions, a reaction pathway which includes the consecutive steps of i) catalytic dehydrogenation, ii) ammonolysis and iii) catalytic hydrogenation, is proposed.

Nickel-on-silica showed a good long term behavior for both the amination and

dehydrogenation reaction. The catalyst deactivated in the absence of hydrogen but regained its initial activity and selectivity when re-exposed to a hydrogen-containing feed. When methoxyacetone was added to the feed, the catalyst deactivated irreversibly. All copper based catalysts tended to deactivate during amination. They showed however a good long term behavior for the dehydrogenation reaction. The higher relative amount of methoxyacetone formed (compared to nickel-on-silica) may be the cause.

The kinetics of the amination of 1-methoxy-2-propanol with ammonia to 2-amino-1-methoxypropane over nickel-on-silica have been described by a four parameter Langmuir-Hinshelwood model based on the reaction pathway described above. The dehydrogenation was considered to be the rate limiting step of the overall amination reaction. Side reactions were not taken into account since high selectivities (> 87.5 %) were achieved over almost the entire range studied. The model indicates that temperature, space time and ammonia-to-MPOL ratio are the most significant factors influencing the 2-amino-1-methoxypropane yield.

Zusammenfassung

Die Aminierung von 1-Methoxy-2-propanol (MPOL) mit Ammoniak über Nickel- und Kupfer-Hydrierungs-/Dehydrierungskatalysatoren wurde in einem kontinuierlichen Festbettreaktor bei Atmosphärendruck untersucht.

Das Hauptreaktionsprodukt 2-Amino-1-methoxypropan konnte mit sehr hoher Selektivität (> 90 %) mit beiden Katalysatortypen hergestellt werden. Methoxyaceton und dialkylierte Verbindungen (N-(Methoxy-2-propyliden)-1-methoxy-2-propylamin und N,N-Di(1-methoxy-2-propyl)amin) waren die wichtigsten Nebenprodukte. Bei höheren Temperaturen (> 190°C) entstanden weitere Nebenprodukte durch die Abspaltung der Methoxy-Gruppe (Spaltprodukte: Methanol, 2-Propanol, Aceton, 2-Aminopropan, Methylamine und Methan). Die Produktverteilung änderte sich mit dem eingesetzten Katalysator: merklich weniger Spaltprodukte und mehr Methoxyaceton und dialkylierte Verbindungen wurden mit Kupfer-Katalysatoren erzeugt.

Temperatur, Verweilzeit und molares Reaktandenverhältnis erwiesen sich als die entscheidenden Reaktionsparameter, um hohe Ausbeuten an 2-Amino-1-methoxypropan zu erzielen. Um hohe Selektivitäten mit dem Nickel-Katalysator zu erreichen, musste jedoch der Temperaturbereich eingeschränkt werden (< 190°C). Höhere Ammoniaküberschüsse und längere Verweilzeiten beeinflussten die Produktverteilung und begünstigten die gewünschte Reaktion. Der Einfluss von Wasser und Wasserstoff wurde nur für den Nickel-Katalysator untersucht, wobei sich weder die Aktivität noch die Selektivität stark änderten. In Abwesenheit von Ammoniak war die Dehydrierung die wichtigste Reaktion.

Gestützt auf die identifizierten Reaktionsprodukte, auf das Verhalten der Aktivität und Selektivität bei Änderungen der Reaktionsparameter und auf die von anderen Aminierungsreaktionen gewonnenen Erkenntnisse, wurde ein Reaktionsablauf vorgeschlagen, der folgende Schritte beinhaltet: 1) katalytische Dehydrierung,

2) Ammonolyse und 3) katalytische Hydrierung.

Der Nickel-Katalysator wies ein gutes Langzeitverhalten für die Aminierungs- und Dehydrierungsreaktionen auf. Der Katalysator desaktivierte in Abwesenheit von Wasserstoff, konnte aber seine anfängliche Aktivität und Selektivität wieder erreichen, wenn er einem wasserstoffhaltigen Eduktstrom ausgesetzt wurde. Der Katalysator desaktivierte hingegen irreversibel, wenn Methoxyaceton dem Eduktstrom beigemischt wurde. Alle Kupfer-Katalysatoren neigten bei der Aminierung zur Desaktivierung, wiesen aber ein gutes Langzeitverhalten für die Dehydrierung auf. Die Ursache der Desaktivierung könnte die im Vergleich zum Nickel-Katalysator grössere Menge an produziertem Methoxyaceton sein.

Die Kinetik der Aminierung von 1-Methoxy-2-propanol mit Ammoniak zu 2-Amino-1-methoxypropan mit dem Nickel-Katalysator konnte mit einem vierparametrischen Langmuir-Hinshelwood-Modell beschrieben werden, welches auf den oben beschriebenen Reaktionsablauf gestützt ist. Die Dehydrierung wurde dabei als geschwindigkeitslimitierender Schritt angenommen. Nebenreaktionen wurden im Modell nicht mitberücksichtigt, da hohe Selektivitäten (> 87.5 %) über fast den gesamten untersuchten Bereich erreicht wurden. Mit Hilfe des Modells konnte gezeigt werden, dass die Temperatur, die Verweilzeit und das Ammoniak/MPOL Verhältnis die wichtigsten Reaktionsparameter bezüglich der Ausbeute an 2-Amino-1-methoxypropan sind.