

Diss. ETH No. 14085

# **Hydrodenitrogenation of o-Toluidine and Cyclohexylamines over Sulfided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst**

A dissertation submitted to the  
**SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH**

for the degree of  
DOCTOR OF TECHNICAL SCIENCES

Presented by

**Fabio Rota**

Dipl. Chem. Eng. ETH Zürich  
born 19<sup>th</sup> January 1972  
from Vezia (TI), Switzerland

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Roel Prins, examiner  
Prof. Dr. Alfons Baiker, co-examiner

Zürich, 2001

## Abstract

The hydrodenitrogenation (HDN) of *o*-toluidine and 2-methylcyclohexylamine has been studied in a continuous microflow reactor over sulfided NiMo catalysts supported on alumina. Reaction temperatures and pressures were chosen in the range of 250-375°C and 5 MPa.

Diffusion effects in the hydrodenitrogenation of *o*-toluidine and 2-methylcyclohexylamine were studied and it was found that the intermediates could not diffuse out of the pores fast enough to be detected. To avoid diffusion limitation, the particle sizes of the catalysts were reduced. The major part of the C-N cleavage of *o*-toluidine takes place via ring hydrogenation and  $\beta$ -Hofmann elimination. Direct conversion from *o*-toluidine to toluene and from 2-methylcyclohexylamine to methylcyclohexane were observed as well. Experiments with small catalyst particles at low conversions demonstrated that, even in the absence of diffusion limitation, direct C(sp<sup>3</sup>)-N bond cleavage takes place. Therefore, the hydrodenitrogenation (HDN) of 2-methylcyclohexylamine was studied because it is an intermediate in the HDN of *o*-toluidine, that can be detected in addition to the main products methylcyclohexene and methylcyclohexane when a high quantity of cyclohexene was added to *o*-toluidine during its HDN. 2-Methylcyclohexylamine is not observed in the HDN of *o*-toluidine alone, because of its strong adsorption constant and high rate constant for reacting further to methylcyclohexene and methylcyclohexane. Adding cyclohexene decreases the adsorption of 2-methylcyclohexylamine, thus enabling its detection.

The selectivity of methylcyclohexane in the HDN of 2-methylcyclohexylamine was about 20% at low conversion. The detection of 2-methylcyclohexanethiol in the HDN of 2-methylcyclohexylamine explains the C(sp<sup>3</sup>)-N bond cleavage showing that methylcyclohexane is formed via nucleophilic substitution of the amine group of 2-methylcyclohexylamine, giving 2-methylcyclohexanethiol, followed by C-S bond

hydrogenolysis. Moreover, it was proved that the mechanism of the pathway from o-toluidine to toluene [C(sp<sup>2</sup>)-N] is different than the pathway from 2-methylcyclohexylamine to methylcyclohexane [direct C(sp<sup>3</sup>)-N].

The qualitative data obtained for the selectivity of cyclohexene and cyclohexane formed from cyclohexanethiol are not in contrast with the results obtained during this thesis. The results of the cyclohexanethiol reactions showed that it is impossible that the direct C(sp<sup>3</sup>)-N bond breaking of 2-methylcyclohexylamine goes via nucleophilic substitution only. Therefore, direct C(sp<sup>3</sup>)-N bond breaking of 2-methylcyclohexylamine leading to methylcyclohexane can be explained only by two mechanism together, hydrogenolysis and nucleophilic substitution.

By variation of initial partial pressures of the reactants and weight times a kinetic study was performed at the determination of adsorption and rate constants. The investigation at different H<sub>2</sub>S partial pressures showed that H<sub>2</sub>S increases the rate of nucleophilic substitution but leaves the rate of the β-Hofmann elimination of ammonia from 2-methylcyclohexylamine unchanged. The rate and adsorption constants of 2-methylcyclohexylamine and cyclohexene in the HDN of 2-methylcyclohexylamine were calculated by fitting the kinetic data to a Langmuir-Hinshelwood equation. A two-site model was used to describe the surface reactions, with one site for the 2-methylcyclohexylamine reactions and the other for the cyclohexene reaction.

The selectivity of methylcyclohexene in the HDN of 2-methylcyclohexylamine was about 80% at low conversion. Therefore, the removal of the amino group from cyclohexylamines occurs primarily by means of a β-elimination mechanism. Elimination of a β hydrogen atom attached to a tertiary carbon atom is faster than that of a β hydrogen atom attached to a secondary carbon atom. It was found that the rate of elimination also depended on the stereochemical configuration of the amino group with respect to the β hydrogen atoms. Elimination was more rapid when the configuration of the amino group was *anti* periplanar to the β hydrogen atom (in a chair conformation) than when it was *syn* periplanar (in a boat conformation). This is consistent with an E2 elimination mechanism. The relative elimination rates of all the diastereomers of the substituted cyclohexylamines were rationalized in terms of the stereochemical relation between the amino group and a β hydrogen atom, the number and the type of β

hydrogen atoms, and the energy required to attain the required chair/boat conformation(s). It was shown that an *anti* elimination mechanism is possible on the surface of heterogeneous catalysts if SH groups protrude from the catalyst surface. Therefore, with this study was possible to suggest a new surface mechanism for the elimination reaction over sulfided catalysts.

## Riassunto

Le reazioni di idrodenitrogenazione dell'*o*-toluidina e dell'2-metilcicloesilamina catalizzate da nichel e molibdeno supportati su allumina sono state studiate in un microreattore a flusso continuo. Le reazioni sono state condotte a temperature comprese tra 250° e 375°C, e ad una pressione di idrogeno di circa 5 MPa.

In particolare, sono stati studiati gli effetti della diffusione dei reagenti all'interno dei pori del catalizzatore durante le due reazioni. E' stato osservato in entrambi casi che i prodotti intermedi di reazione non riescono a diffondere al di fuori dei pori del catalizzatore ad una velocità abbastanza elevata per essere rivelati prima di venire ulteriormente convertiti nel prodotto finale, influenzando così le selettività delle due reazioni. Per evitare questi problemi di diffusione, sono stati anche testati catalizzatori di dimensioni ridotte. La rottura del legame C-N della *o*-toluidina avviene per lo più attraverso l'idrogenazione dell'anello aromatico, seguita da una reazione di  $\beta$ -eliminazione. Le conversioni dirette della *o*-toluidina a toluene [C(sp<sup>2</sup>)-N], e della 2-metilcicloesilamina a metilcicloesano [C(sp<sup>3</sup>)-N], sono state osservate anche in assenza di limitazioni provocate da problemi diffusivi. I meccanismi della reazione d'idrodenitrogenazione della 2-metilcicloesilamina sono stati studiati (eliminazione e sostituzione) in quanto l'2-metilcicloesilamina è un importante intermedio della reazione d'idrodenitrogenazione della *o*-toluidina.

L'2-metilcicloesilamina può essere rivelata assieme ai prodotti principali (metilcicloesano e metilcicloesene) quando una quantità sufficiente di cicloesene viene aggiunta all'*o*-toluidina durante la reazione. L'assenza dell'2-metilcicloesilamina

durante la reazione della *o*-toluidina in assenza di altri reagenti é legata al fatto che l'2-metilcicloesilamina si adsorbe fortemente sulla superficie del catalizzatore, reagendo cosí molto velocemente per dare metilcicloesene e metilcicloesano. Facendo avvenire la reazione d'idrodenitrogenazione dell'*o*-toluidina in presenza di cicloesene è possibile inibire l'adsorbimento dell'2-metilcicloesilamina rendendone cosí possibile la sua misurazione.

La selettività della reazione di formazione del metilcicloesano durante l'idrodenitrogenazione della 2-metilcicloesilamina è di circa 20%, a basse conversioni. La presenza di 2-metilcicloesiltiolo suggerisce che la rottura diretta del legame  $C(sp^3)-N$  avviene attraverso una reazione di sostituzione nucleofila del gruppo  $-NH_2$  da parte di gruppi  $-SH$ , presenti sia in fase gassosa come  $H_2S$  sia sul catalizzatore. Il metilcicloesiltiolo puo' quindi formare metilcicloesano attraverso un'idrogenolisi del legame C-S. E' stato inoltre verificato che il meccanismo di conversione dell'*o*-toluidina a toluene  $[C(sp^2)-N]$  e quello dell'2-metilcicloesilamina a metilcicloesano  $[C(sp^3)-N]$  sono differenti.

La variazione della pressione iniziale dei reagenti e dei tempi di contatto ha permesso di studiare la cinetica di queste reazioni e determinare le costanti di assorbimento e di reattività dei diversi reagenti. Variando la pressione di  $H_2S$ , si é determinato che la velocità della sostituzione nucleofila aumenta con l'aumentare della pressione di  $H_2S$ , mentre la velocità della reazione di eliminazione rimane costante durante l'idrodenitrogenazione della 2-metilcicloesilamina. Le costanti sono state calcolate utilizzando i modelli matematici di Langmuir-Hinshelwood, generalmente utilizzati per descrivere le reazioni su superfici solide. In particolare, é stato considerato un modello che prevede l'esistenza di due siti diversi e distinti: sul primo avviene la reazione di eliminazione del gruppo  $-NH_2$ ; sul secondo quella di idrogenazione dei doppi legami.

L'idrodenitrogenazione della 2-metilcicloesilamina avviene per lo piú attraverso una reazione di  $\beta$ -eliminazione con conseguente formazione di metilcicloesene. La selettività di questo prodotto durante la reazione della 2-metilcicloesilamina è di circa 80%, a basse conversioni. Uno studio piú approfondito della reazione di  $\beta$ -eliminazione è stato compiuto utilizzando cicloesilamine variamente sostituite. L'eliminazione di un atomo di idrogeno legato ad un atomo di carbonio terziario é risultata piú veloce

dell'eliminazione di un atomo di idrogeno legato ad un atomo di carbonio secondario. Si é concluso quindi che anche la posizione dell'atomo di idrogeno puó fortemente influenzare la reattività delle amine. È stato inoltre provato che l'eliminazione del gruppo  $-NH_2$  che avviene deprotonando un  $\beta$ -idrogeno in posizione trans (anti-periplanare) è molto piú rapida dell'eliminazione attraverso la deprotonazione di un  $\beta$ -idrogeno in posizione cis (syn-periplanare). Questo risultato indica che la reazione di eliminazione avviene attraverso un meccanismo di tipo E2. L'eliminazione anti-periplanare è possibile su un catalizzatore solido grazie alla presenza di gruppi  $-SH$  che formano delle protuberanze rispetto ai siti metallici (vacanze) permettendo cosí la reazione dell'amina su due siti confinanti.