



Doctoral Thesis

## Hydrogenation of aliphatic nitriles over nickel catalysts modified by formaldehyde

**Author(s):**

Novi, Roc

**Publication Date:**

2004

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004877494> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 15708

# **Hydrogenation of Aliphatic Nitriles over Nickel Catalysts Modified by Formaldehyde**

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

Doctor of natural sciences

presented by

**ROC NOVI**

Dipl. Chem. ETH  
born on 15. October 1977  
citizen of Vignogn GR

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. P. Rys, examiner  
Prof. Dr. M. Morbidelli, co-examiner

Zürich 2004

---

# Chapter 1

## Abstract

In the present work the liquid phase hydrogenation of aliphatic nitriles as well as an industrially applicable modification procedure for hydrogenation catalysts [1] producing higher yields of primary amines were investigated.

In a first part, by using *Raney* nickel as catalyst and butyronitrile as a model substance the influence of the gas-liquid hydrogen transfer limitation and several reaction parameters, such as the temperature, the hydrogen pressure, the ratio of catalyst to substrate, the recyclability of the catalyst and various additives on the hydrogenation selectivity were investigated. The influence of these parameters is discussed with a semi-quantitative macro-kinetic model presented within this thesis. Furthermore, the reversibility of the reaction steps that characterise the hydrogenation system was investigated with an intermediate product as starting material.

A new, economically interesting and easily applicable method to rise the selectivity towards primary amines is the modification of nickel catalysts by formaldehyde. Several parameters of this modification process were investigated, because the desired higher selectivity is also accompanied by an undesired loss of activity during the hydrogenation. In particular the amount of formaldehyde used to treat the catalyst and the amount of catalyst at a constant formaldehyde concentration were explored. The nickel leaching during the modification as well as during the hydrogenation was shown to be also an economically relevant factor, if a modified catalyst is used in an industrial process.

The effect of the modified catalysts on other chemical systems was screened by employing the following hydrogenation systems: the hydrogenation of an  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehyde, the hydrogenation of a halogenated nitroarene and the enantioselective hydrogenation of a cyclic

---

dione. The modification by formaldehyde was not beneficial in the tested cases as the selectivities were not enhanced. On the contrary, a decrease in activity was observed with the modified catalysts.

## Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Hydrierung von aliphatischen Nitrilen in flüssiger Phase sowie ein industriell anwendbarer Prozess zur Modifizierung von Hydrierkatalysatoren [1], welcher höhere Ausbeuten an primären Aminen liefert, untersucht.

Anhand der Hydrierung von Butyronitril mit *Raney* Nickel wurde neben dem Gas-Flüssig-Stofftransport für Wasserstoff auch der Einfluss der Temperatur, des Wasserstoffdrucks, des Verhältnisses von Katalysator zu Substrat, der Rezyklierbarkeit des Katalysators und von Zusatzstoffen auf die Selektivität untersucht und mit Hilfe eines semi-quantitativen makrokinetischen Modells diskutiert. Ferner wurde die Reversibilität der Reaktionsstufen des Hydriersystems untersucht, indem ein Zwischenprodukt als Substrat verwendet wurde.

Die Hydrierung mit Katalysatoren, die mit Formaldehyd modifiziert wurden, ist eine neue, ökonomisch interessante Möglichkeit zur Steigerung der Selektivität bezüglich primären Aminen. Zur Implementierung der modifizierten Katalysatoren sind jedoch mehrere Parameter zu untersuchen, da die erwünschte Selektivitätssteigerung von einem unerwünschten Aktivitätsverlust begleitet wird. Insbesondere die Formaldehydkonzentration, aber auch das Katalysator-Substrat-Verhältnis sowie deren Auswirkungen auf eine gegebene Nitrilhydrierung wurden untersucht. Es wurde festgestellt, dass für eine industrielle Anwendung der Katalysatoren das Herauslösen von Nickel in die Modifizierlösung wie auch in die Hydrierlösung ein wichtiger Kosten bestimmender Faktor ist.

Die Einwirkung der modifizierten Katalysatoren auf andere chemische Systeme wurde ebenfalls evaluiert. Hierbei wurden die modifizierten

---

Katalysatoren auch bei der Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden, halogenierten Nitroaromaten und Dialdehyden getestet. Es stellte sich heraus, dass die Formaldehyd-Modifizierung für diese Systeme keinen Vorteil in Form einer Selektivitätssteigerung bringt: Es konnte lediglich ein Aktivitätsverlust beobachtet werden.