

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 27 – 33

LIQUID-PHASE HYDROGENATION OF MIXTURES ISOPHTHALO-, TEREPHTHALONITRILES ON PROMOTED CATALYSTS^{1,2}T.S. Abildin, ²K.A. Zhubanov, ^{1,2}E.A. Aubakirov,
^{1,2}G.K. Vasilina, ^{1,2}K.E. Burkhanbekov¹Al-Farabi Kazakh National University²Research Institute of New Chemical Technologies and Materials
Almaty, Kazakhstan, E-mail: abildin54@mail.ru

Key words: isophthalo-, terephthalonitriles, m-, p-xylylenediamines, dinitrile, diamine, catalyst, hydrogenation, synthesis, monomer, polymer.

Abstract. There were conducted hydrogenation reactions of isophthalo-, terephthalonitriles with promoted catalysts based on Ni-Raney alloys Ni : Al = 1 : 1 in an alcoholic medium under a hydrogen pressure in the presence of ammonia.

It is established, that the activity of the catalyst Ni-Nb_{sk} was 2-3 times higher than Ni-Ti_{sk} and Ni-Mg_{sk} and 4-5 times higher than the activity of Ni-Raney (Ni_{sk}).

It is shown that in aliphatic alcohols (C₁-C₄) in a ratio of nitrile : ammonia = 1: 3 (g/g), P (H₂) = 4.0 MPa and T = 80 °C output of m-, p-xylylenediamine is on Ni-Nb_{sk} catalyst 95-97 % . With increasing molecular weight of the alcohol the hydrogenation rate of isophthalo-, terephthalonitriles in a solvent decrease.

УДК 541.128:547.239:661.18:661.717.3

ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ СМЕСЕЙ ИЗОФТАЛО-, ТЕРЕФТАЛОНИТРИЛОВ НА ПРОМОТИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ^{1,2}Т.С. Абильдин, ²К.А. Жубанов, ^{1,2}Е.А.Аубакиров,
^{1,2}Г.К.Василина, ^{1,2}К.Е. Бурханбеков¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби²НИИ новых химических технологий и материалов Алматы, Казахстан

Ключевые слова: изофтало-, терефталонитрилы, m-, p-ксилилендиамины, динитрилы, диамины, катализатор, гидрирование, синтез, мономеры, полимеры.

Аннотация. Проведены исследования реакции гидрирования изофтало-, терефталонитрилов на промотированных катализаторах на основе Ni-Ренея из сплава Ni:Al = 1:1 (Ni-Ti_{ск}, Ni-Nb_{ск}) в спиртовой среде под давлением водорода в присутствии аммиака.

Установлено, что активность Ni-Nb_{ск} катализатора в 2-3 раза выше, чем Ni-Ti_{ск} и в 4-5 раза выше активности Ni_{ск}.

Показано, что в алифатических спиртах (C₁-C₄) при соотношении нитрил:аммиак = 1:3 (г/г), 4,0 МПаH₂ и 80°C выход m-, p-ксилилендиаминов составляет на Ni-Nb_{ск} катализаторе 95- 97 %. По мере увеличения молекулярной массы спирта скорость гидрирования изофтало-, терефталонитрилов в растворителе уменьшается.

Введение. В настоящее время внимание исследователей все больше привлекают вопросы использования жирноароматических диаминов для синтеза термостойких полимеров, так как введение ароматических колец в цепь полимеров резко повышает жесткость макромолекулы, температуры размягчения и плавления [1]. Основным исходным продуктом для термостойких полимеров будут служить м-, п-ксилилендиамины, синтезированные путем каталитического гидрирования изофтало-, терефталонитрилов, получаемые окислительным аммонолизом м-, п-ксилолов [1, 2]. Поэтому вопрос синтеза м-, п-ксилилендиаминов представляет особый интерес для исследования.

Наиболее рациональный способ получения м-, п-ксилилендиаминов является каталитическое гидрирование изофтало-, терефталонитрилов, полученных окислительным аммонолизом нефтяных м-, п-ксилолов.

Цель работы заключается в разработке эффективного способа получения м-, п-ксилилендиаминов, мономеров для термостойких полимеров путем гидрирования изофтало-, терефталонитрилов.

До сегодняшнего дня кинетика и механизм гидрирования изофтало-, терефталонитрилов в м-, п-ксилилендиамины малоизучены.

Поэтому вопрос синтеза м-, п-ксилилендиаминов представляет особый интерес для исследования.

Ранее исследования, посвященные непосредственному гидрированию изофтало-, терефталонитрилов, проводились в статических условиях и расход водорода контролировался по падению давления водорода в системе. К этим исследованиям относятся работы академика А.А. Баландина, Л.Х. Фрейндлина, Т.А. Сладковой и др. [3, 4] и академика Д.В. Сокольского, Ф.Б. Бижанова [5]. К недостаткам этих работ можно отнести малую изученность кинетики гидрирования нитрильной группы, жесткие условия проведения процесса и недостаточно высокий выход целевого продукта ($P_{H_2} = 10,0-20,0$ МПаН₂, $T = 120-150^\circ\text{C}$, выход м-, п-ксилилендиаминов 80-90 %).

В работе [6] описан каталитический способ получения м-ксилилендиамина из изофталонитрила на Ni / кизельгур при 80-100⁰С, 8,0 МПаН₂ в присутствии органического растворителя и аммиака (мольное соотношение изофталонитрил: диоксан:аммиак = 1:3:2). Выход м-ксилилендиамина 80-85 %).

В авторском свидетельстве [7] описан каталитический способ получения м-, п-ксилилендиаминов из изофтало-, терефталонитрилов на Pt-Ni / Al₂O₃ или Pd-Ni / Al₂O₃ при 120-130⁰С, 22,0 МПаН₂ в присутствии органического растворителя (ксилол, толуол, пропанол) и аммиака (мольное соотношение изофталонитрил: аммиак = 1:50-100). Выход м-, п-ксилилендиаминов 90-95 %. К недостаткам этого способа можно отнести жесткие условия проведения процесса на благородных металлах в присутствии большого количества аммиака.

В промышленности м-ксилилендиамин получают электрохимическим восстановлением изофталонитрила, каталитическое гидрирование его на Ni-Ренея, Pt или Pd / Al₂O₃ (60-100⁰С, 10,0-13,0 МПаН₂) в органических растворителях приводит к цианбензиламину.

Экспериментальная часть

С целью интенсификации процесса каталитического синтеза м-, п-ксилилендиаминов из изофтало-, терефталонитрилов были проведены исследования в присутствии различных сплавных катализаторов на основе Ni-Ренея. Каталитическое гидрирование изофтало-, терефталонитрилов проводилось в жидкой фазе в изобарно-изотермическом режиме на кинетической установке высокого давления (КУВД), позволяющей контролировать расход водорода в единицу времени [8]. Реактор представляет собой каталитическую "утку" из нержавеющей стали. Объем реакционного сосуда - 0,15 л, число односторонних качаний 600-700 в мин. Растворитель – спирт + NH₃.

Гидрирование осуществляют до прекращения поглощения водорода из газовой фазы. Для анализа продуктов гидрирования были применены потенциометрическое титрование, ИКС, Фурье-спектроскопия и элементный анализ. Аппаратура и методика эксперимента описана нами ранее [9], катализаторы готовились по известной методике [5].

Обсуждение результатов

При исследовании каталитического гидрирования терефтало-, изофталонитрилов мы целенаправленно пытались подобрать такие условия проведения процесса – катализатор, растворитель, температура, давление водорода и соотношение аммиак:динитрил, которые могли бы обеспечить высокий выход и качество целевого продукта при сокращении продолжительности эксперимента.

Сравнительные результаты гидрирования терефтало-, изофталонитрилов на Ni-Ренея из сплава Ni:Al = 50:50 и модифицированных с добавками Ti, Nb катализаторах в спирте при давлении 4,0 МПаН₂ и 80 °С показывают, что характерной особенностью кинетики гидрирования терефтало-, изофталонитрилов является постоянное снижение скорости реакции в течение всего опыта [1, 10].

На Ni-Ренея (Ni_{ск}) наблюдается достаточно резкое уменьшение скорости гидрирования, и к моменту полугидрирования (после поглощения 2,0 моля (50%) необходимого водорода) она становится нулевой, т.е. реакция затухает, видимо, в результате образования побочных продуктов.

На катализаторах Ni-Ti_{ск} и Ni-Nb_{ск} скорость гидрирования изофтало-, терефталонитрилов к моменту полугидрирования становится на порядок ниже первоначальной; опыт заканчивается поглощением рассчитанного количества водорода. По активности катализатор Ni-Nb_{ск} оказался в 5 раз активнее Ni_{ск}, а Ni-Ti_{ск} – почти в 2-3 раза (Таблица 1). Из данных табл. 1 видно, что катализаторы Ni-Ti_{ск} и Ni-Nb_{ск} являются более активными и селективными по сравнению с Ni-скелетным. Выход целевого продукта на Ni-Ti_{ск} составляет 89-90 %, на катализаторе Ni-Nb_{ск} - 95-97 %.

Таблица 1 - Гидрирование смесей изофтало-, терефталонитрилов (50:50, г/г) на скелетных никелевых катализаторах в метаноле

Катализатор (Состав исходного сплава перед выщелачиванием, масс.%)	Продолжительность процесса, τ, мин	Выход м-, п-ксилилендиаминов, масс.%
Ni _{ск} (Ni:Al=50:50)	100	68-69
Ni-Ti _{ск} (Ni:Ti:Al=47:3:50)	55	89-90
Ni-Nb _{ск} (Ni:Nb:Al=45:5:50)	22	95-97

Условия: $P_{H_2} = 4.0 \text{ МПаН}_2$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, соотношение динитрил:аммиак = 1:3 (г/г)

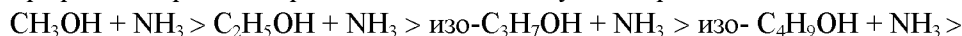
Установлено, что на катализаторах Ni-Ti_{ск} и Ni-Nb_{ск} гидрирование изофтало-, терефталонитрилов протекает с уменьшающейся во времени скоростью, поглощается рассчитанное количество водорода. Гидрирование начинается с очень большой скоростью до поглощения двух молей водорода на моль динитрила, после чего скорость поглощения водорода несколько падает, два последующих моля водорода присоединяются медленно.

При гидрировании изофтало-, терефталонитрилов до м-, п-ксилилендиаминов в жидкой фазе под давлением водорода в изобарно-изотермическом режиме исследованные катализаторы по уменьшению активности располагаются в ряд:



Ранее нами показано, что при гидрировании терефталонитрила значительное влияние на данный процесс оказывает природа растворителя, причем лучшие результаты достигаются в случае использования спиртов в присутствии аммиака [1,10]. Мы в своих исследованиях при гидрировании изофтало-, терефталонитрилов до м-, п-ксилилендиаминов на катализаторе Ni-Nb_{ск} в жидкой фазе под давлением водорода в изобарно-изотермическом режиме (4,0 МПаН₂, при 80 °С) использовали в качестве растворителей метанол, этанол, изопропанол, предварительно насыщенного аммиаком при охлаждении (нитрил : аммиак = 1:1 и 1:3, отношение в г).

Впервые показано, что исследованные растворители по уменьшению скорости гидрирования изофтало-, терефталонитрилов на располагаются в следующий ряд:



По выходу м-,п-ксилилендиаминов последовательность расположения растворителей сохраняется. Форма кинетических кривых не меняется. Благоприятное соотношение реагирующих компонентов на поверхности катализатора в спирте в наших опытах наблюдается при соотношении нитрил: аммиак = 1:3. В спирте при соотношении нитрил:аммиак = 1:3 (г/г) выход м-,п-ксилилендиаминов составляет на Ni_{ск} 68-69 %, Ni-Ti_{ск} и Ni-Nb_{ск} катализаторах 89-90 и 95- 97 %, соответственно (Таблица 1).

Из этой последовательности следует, что по мере увеличения молекулярной массы спирта скорость гидрирования изофталонитрила в растворителе уменьшается.

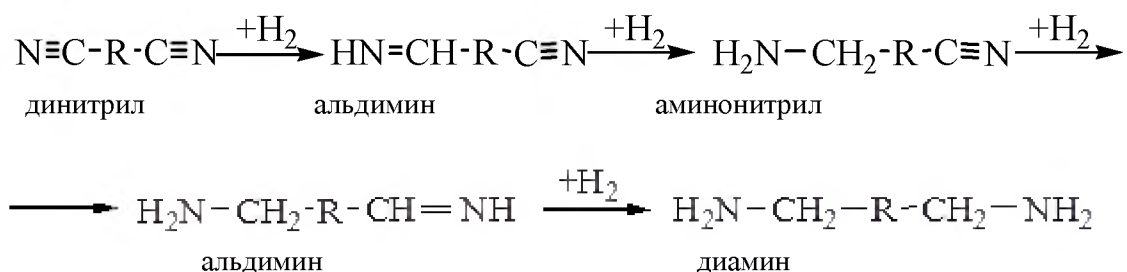
Увеличение скорости гидрирования и высокий выход м-, п-ксилилендиаминов (95-97 %) в спиртово-аммиачных растворах говорит в пользу альдиминового механизма [1, 3, 5, 9-14].

Для подтверждения полноту протекания реакции гидрирования гидрировании изофтало-, терефталонитрилов до м-, п-ксилилендиаминов, нами исследованы ИК-спектры конечного продукта каталитического восстановления изофтало-, терефталонитрилов на промотированном скелетном катализаторе Ni-Nb_{ск}.

В конечном продукте (после поглощения 4,0 моля необходимого водорода) в ИК- спектре полностью исчезают полосы поглощения, соответствующие С≡N группе (валент. колеб. 2240-2230 см⁻¹), а в области 3400-3290 см⁻¹ проявляются интенсивные полосы поглощения валентных колебаний NH₂ – группы [9, 10, 15].

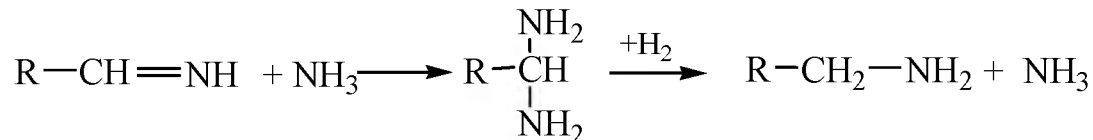
ИК-Фурье и Раман спектры исходных веществ и продуктов реакции были записаны на ИК-Фурье спектрометре IFS-66, с Раман приставкой FRA-106.

Образование аминонитрила при каталитическом гидрировании ароматических динитрилов свидетельствует о последовательном восстановлении нитрильных групп [1, 5, 10, 12]. Первым промежуточным соединением, образующимся на поверхности катализатора при гидрировании нитрилов и динитрилов является альдимин [1, 3, 5, 9-14]:



Классическим способом получения первичных моно- и диаминов остается способ гидрогенизации нитрилов и динитрилов в присутствии аммиака [1, 3-7, 9-12]. Аммиак препятствует реакционно-способному альдиминому реагировать с первичным амином, при взаимодействии которых образуются шиффово основание и при дальнейшем взаимодействии с

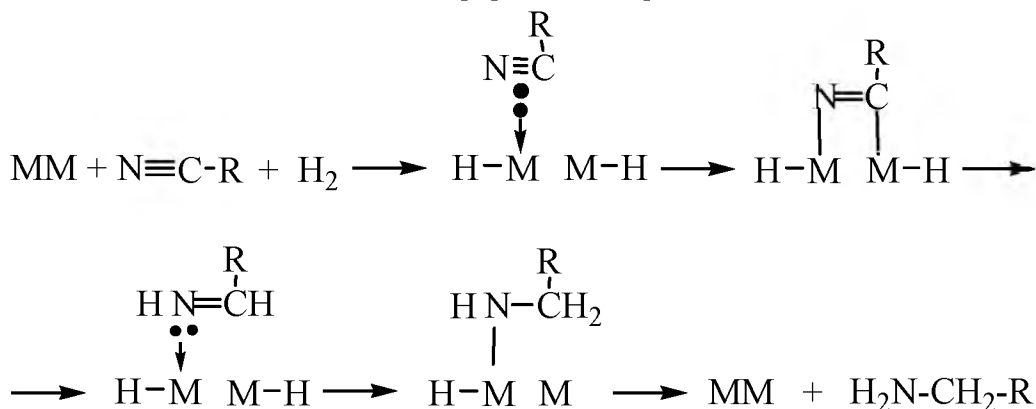
водородом переходит во вторичный амин. Возможно также взаимодействие вторичного амина с альдимином [5, 9-13]. Реакционно-активный альдимин, взаимодействуя с аммиаком, образует неустойчивое соединение, которое легко переходит в первичный амин, взаимодействуя с водородом и отщепляя аммиак [1, 5, 9,10, 12]:



Для направления реакции в сторону образования первичных моно- и диаминов необходимо увеличить концентрацию водорода на поверхности катализатора, например, используя повышенное давление водорода и укрепить адсорбционную связь водорода с поверхностью путем промотирования скелетного никеля или подбором растворителя, в частности, введением его в состав аммиака или добавок основного характера [1, 3-7, 9-12, 16, 17].

Увеличение активности скелетных Ni-Ti_{ск} и Ni-Nb_{ск} катализаторов многие авторы связывают с изменением соотношения алюминидов NiAl₃ и Ni₂Al₃ в сплаве в сторону увеличения фазы NiAl₃, что приводит к изменению параметров решетки Ni. Наблюдаемая деформация решетки никеля служит дополнительным указанием в объяснении более высокой активности катализатора. Активность и селективность исследуемых катализаторов при каталитическом синтезе первичных аминов, можно связать с высокой степенью обогащения катализатора прочно связанным адсорбированным водородом, количество которого в 2-3 раза больше по сравнению с Ni_{ск}, а также наличие окислов d-металлов, окисные прослойки в скелетных катализаторах приводят к повышению доли микропор, увеличению удельной поверхности катализатора, оказывают влияние на адсорбционные свойства, селективность, избирательность и стабильность. Введение в Ni-Al-сплав легко выщелачивающихся и окисляющихся добавок (до 10 вес. %) приводит к росту фактора эффективности [1, 10, 16, 17].

Таким образом, каталитический процесс гидрирования нитрилов, состоит из реакций диссоциации H₂ и последовательного гидрирования нитрила до имина и амина [1, 3, 5, 9-14, 18-20]:



Заключение. Жидкофазное гидрирование изофтало-, терефталонитрилов на промотированных катализаторах на основе Ni-Ренея из сплава Ni:Al = 1:1 (Ni-Ti_{ск}, Ni-Nb_{ск}) в спиртовой среде под давлением водорода в присутствии аммиака протекает с уменьшающейся во времени скоростью. Гидрирование начинается с очень большой скоростью до поглощения двух молей водорода на моль динитрила, после чего скорость поглощения водорода несколько падает, два последующих моля водорода присоединяются медленно.

Установлено, что активность Ni-Nb_{ск} катализатора в 2-3 раза выше, чем Ni-Ti_{ск} и в 4-5 раза выше активности Ni-Ренея (Ni_{ск}).

Показано, что в изученных условиях проведения эксперимента (4,0 МПаН₂ и 80 °С) по мере увеличения молекулярной массы спирта скорость гидрирования изофтало-, терефталонитрилов изофталонитрила в растворителе уменьшается. Форма кинетических кривых не меняется. В алифатических спиртах (С₁-С₄) при соотношении нитрил:аммиак = 1:3 (г/г) выход м-ксилилендиамина составляет на Ni-Nb_{ср} катализаторе 95- 97 %.

Общая линейная технологическая схема получения полимеров может быть представлена следующим образом: сырье - нефть → ароматические соединения нефти → п-, м-ксилолы → терефтало-, изофталонитрилы → п-, м-ксилилендиаминамины → полимеры.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Жубанов К.А., Абильдин Т.С., Бижанова Н.Б., Жубанов Б.А., Кравцова В.Д. п-Ксилилендиамин и новые полиимиды на его основе // Журн. приклад. химии. - 2003. - Т.76, вып. 8. - С. 1341-1345.
- [2] Суворов Б.В., Букейханов Н.Р. Окислительные реакции в органическом синтезе. - М.:Химия, 1978. - 200 с.
- [3] Фрейдлин Л.Х., Баландин А.А., Сладкова Т.А. Получение п-ксилилендиамина каталитическим восстановлением динитрила терефталевой кислоты // Докл. АН СССР. - 1957. - Т. 112, № 5. - С.880-881.
- [4] А.С. № 183764 СССР, Кл.12q. 3. МПК С07с. Способ получения м- и п- ксилилендиамина / Якушкин М.И., Хитров А.П., Гальперин Л.Б., Левин С.З., Динер И.С., Тукай О.П. - Оpubл. 09.07.1966; №14.
- [5] Бижанов Ф.Б. Гидрирование фталонитрилов на скелетном кобальтовом катализаторе: дис. ... канд. хим. наук. - Алма-Ата, 1962. - 155 с.
- [6] А.С. № 891638 СССР, М.Кл³ С07 С87/50. Способ получения ксилилендиамина / Алиев В.С., Сулейманов Г.Н., Новрузова А.Ш., Абдуллаев А.Я.Г., Ниязова С.Г., Мехтиева Н.А., Алиев Р.Г., Нагиев Н.Г. - Оpubл. 23.12.1981; №47.
- [7] А.С. № 427925 СССР, М.Кл. С 07с 87/48. Способ получения ксилилендиамина и цианбензиламина / Ханс Балтц, Курт Бекер, Берид Липперт, Херман Оберендер, Дитер Тимм - Оpubл. 15.05.1974; №18.
- [8] Чеголя А.С. Исследование в области гидрирования органических соединений на рутения.: автореф. ... докт. хим. наук:02.00.03 - М:МГУ, 1968. - 43 с.
- [9] Абильдин Т.С., Жубанов К.А., Бижан Н.Б. Механизм гидрирования β-децилоксипропионитрила // Журн. физичес. химии. - 2004. - Т. 78, № 10. - С. 1758-1763.
- [10] Абильдин Т.С. Каталитическое восстановление динитрила терефталевой кислоты // Промышленность Казахстана. - 2006. - №3(36). - С. 68-70.
- [11] Ключев М.В., Савватеев О.П., Ерыкалов Ю.Г. Катализаторы гидрогенизации нитрилов // Вопросы кинетики и катализа: межвуз. сб. науч. тр./ Хим. техн. ин-т. - Иваново, 1983. - С. 67-72.
- [12] Фрейдлин Л.Х., Сладкова Т.А. Каталитическое восстановление динитрилов // Успехи химии. - 1964. - Т. 33, № 6. - С. 664-686.
- [13] Павленко Н.В., Трипольский А.М., Прохоренко. Е.В. Голодец Г.И. Механизм и кинетика селективного гидрирования ацетонитрила на некоторых переходных металлах // Кинетика и катализ. - 1987. - Т.28, Вып.6. - С. 1382-1388.
- [14] Hochard F., Jobic H., Massardier J., Renouprez. A. G. Gas phase hydrogenation of acetonitrile on Reney nicel catalysis reactive hydrogen // J. of Molecular Catalysis A: Chemical 95. - 1995. - P. 165-172.
- [15] Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. - М.: Мир. - 1977. - 590 с.
- [16] Швец И.С. Исследование промотированных скелетных никелевых катализаторов в реакциях гидрирования: автореф. дисс. ... канд. хим. наук. - Алма-Ата, 1973. - 27 с.
- [17] Гостикин В.П., Нищенкова Л.Г., Голубкова Г.В., Козлова Л.В. Активность скелетных катализаторов из Ni-Al-Ti-сплавов, полученных пирометаллургическим и механохимическим сплавлением, в процессах гидрирования // Кинетика и катализ. - 1995. - Т.36, №1. - С.117-120.
- [18] Зильберман Е.Н. Реакции нитрилов. - М.: Химия, 1972. - 345 с.
- [19] Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. - Алма-Ата: Наука, 1979. - 360 с.
- [20] Дорфман Я.А. Катализаторы и механизмы гидрирования и окисления. - Алма-Ата: Наука, 1984. - 352 с.

REFERENCES

- [1] Zhubanov K. A., Abildin T. S., Bizhanova N. B., Zhubanov B. A., Kravtsova V. D., p-xylylenediamine and new polyimides based on it // Journal of applied chemistry. - 2003, - V. 76, № 8. - P. 1341-1345.
- [2] Suvorov B. V., Bukeikhanov N. R. Oxidation reactions in organic synthesis. - Moscow: Chemistry, 1978. - 200 p.
- [3] Freidlin L. H., Balandin A.A., Sladkova T. A. Preparation of p- xylylenediamine by catalytic reduction of the dinitrile of terephthalic acid // Report. USSR Academy of Sciences. - 1957. - V.112, № 5. - P. 880-881.
- [4] A. S. № 183764 USSR, Kl.12q. 3MPK CO7s. A method for producing m- and p-xylylenediamine / Yakushkin M.I., Hitrov A.P., Galperin L.B/, Levin S.Z., Diner I.S., Tukai O.P. - Publ. 07/09/1966; № 14.
- [5] Bizhanov F. B. Hydrogenation of phthalonitriles on skeletal cobalt catalyst: dis. ... PhD. - Alma-Ata, 1962. - 155 p.
- [6] A. S. № 891638 USSR, M.Kl³ C07 C87/50. A method for producing xylylenediamine / Aliev V. S., Suleymanov G. N., Novruzova A. Sh., Abdullayev A. G., Niyazova S. G., Mekhtiyeva N. A., Aliev R. G., Nagiyev N. G. - Publ. 12/23/1981; № 47.

- [7] A. S. № 427925 USSR, M.Kl. C07 C87/48. A method for producing xylylenediamine and cyanobenzylamine / Hans Balts, Kurt Becker, Berid Lippert, Herman Oberender, Dieter Timm – Publ. 05/15/1974; № 18.
- [8] Chegolya A. S. Research on the hydrogenation of organic compounds of ruthenium. Autoref. ... Doctor of chemical sciences: 02.00.03 – Moscow: Moscow State University, 1968, – 43 p.
- [9] Abildin T. S., Zhubanov K. A., Bizhan N. B. The mechanism of the hydrogenation of β -decyloxy propionitrile // Journal of physical chemistry. – 2004. – V. 78, № 10. – P. 1758-1763.
- [10] Abildina T. S. The catalytic reduction of the dinitrile of terephthalic acid // Industry of Kazakhstan. – 2006. – № 3 (36). – P. 68-70.
- [11] Klyuev M. V. Savvateev O. P., Erykalov Y. G. Nitrile hydrogenation catalysts // Questions of Kinetics and Catalysis: Interuniversity collection of scientific papers / Chem. tehn. Institute – Ivanovo, 1983. – P. 67-72.
- [12] Freidlin L. H., Sladkova T. A. The catalytic reduction of nitriles // Russian Chemical. – 1964. – V. 33, № 6. – P. 664-686.
- [13] Pavlenko N.V., Tripolski A.M., Prokhorenko E.V., Golodets G.I. The mechanism and kinetics of the selective hydrogenation of acetonitrile in some transition metals // Kinetics and Catalysis. - 1987. – V.28, ad.6. - P. 1382-1388.
- [14] Hochard F., Jobic H., Massardier J., Renouprez. A. G. Gas phase hydrogenation of acetonitrile on Reney nicel catalysis reactive hydrogen // J. of Molecular Catalysis A: Chemical 95. - 1995. - P. 165-172.
- [15] Syalversteyn P., Bassler G., Morrill T. Spectrometric identification of organic compounds. – M.: Mir. – 1977. – 590 p.
- [16] Shvets I. S. The research promoted skeletal nickel catalysts in hydrogenation reactions: Aut. diss. ... PhD. – Alma-Ata, 1973. – 27 p.
- [17] Gostikin V.P., Nischenkova L.G., Golubkov G.V. Kozlov L.V. The activity of skeletal catalysts Ni-Al-Ti-alloys obtained by pyrometallurgical and mechanochemical alloying, in hydrogenation processes // Kinetics and Catalysis. - 1995. – V.36, № 1. - P. 117-120.
- [18] Zilberman E.N. Reactions of nitriles Moscow: Chemistry, 1972. – 345 p.
- [19] Sokolsky D.V. Hydrogenation in solutions – Alma-Ata: Nauka, 1979. -360 p.
- [20] Dorfman Ya.A. Catalysis and mechanisms of hydrogenation and Oxydation– Alma-Ata: Nauka, 1984. -352 p.

**ИЗОФТАЛО-, ТЕРЕФТАЛОНИТРИЛДЕР ҚОСПАСЫН
ПРОМОТОРЛАНҒАН КАТАЛИЗАТОРЛАРДА СҰЙЫҚФАЗАЛЫҚ ГИДРЛЕУ**

^{1,2}Т.С. Әбділин, ²Қ.А. Жұбанов, ^{1,2}Е.А. Әубәкіров,
^{1,2}Г.Қ. Василина, ^{1,2}Қ.Е. Бурханбеков

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті;

²Жаңа химиялық технологиялар және материалдар ғылыми зерттеу институты
Қазақстан, Алматы қ.

Түйін сөздер: изофтало-, терефталонитрилдер, м-, п-ксилилендиаминдер, динитрил, диамин, катализатор, гидрирование, синтез, мономер, полимер.

Аннотация. Изофтало-, терефталонитрилдерді Ni:Al=1:1 құймасы Ni-Реней негізіндегі түрленген катализаторларында (Ni-Ti_{ск}, Ni-Nb_{ск}) спиртті ортада аммиактың қатысында сутек қысымында гидрлеу реакциянын зерттеуі жүргізілді.

Ni-Nb (5% Nb) катализаторының белсенділігі Ni-Ti_{ск} караганда 2-3 есе жоғары, ал Ni_{ск} белсенділігінен 4-5 есе жоғары екендігі анықталды.

Алифатты спирттерде (C₁-C₄) нитрил:аммиак =1:3 (г/г) ара қатынасында, 4,0 МПаН₂ және 80⁰С-да м-, п-ксилилендиаминдердің пығымы Ni-Nb_{ск} катализаторында 95- 97 % құрайтындығы көрсетілді. Спирттің молекулалық массасының жоғарылауымен изофтало-, терефталонитрилдердің еріткіште гидрлену жылдамдығы төмендейді.

Поступила 23.05.2016 г.