

Т.С. ӘБІЛДИН

(Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті

Жаңа химиялық технологиялар және материалдар ғылыми зерттеу институты,
Алматы)

**ТЕРЕФТАЛОНИТРИЛДІ ГИДРЛЕУДЕГІ КАТАЛИЗАТОР,
ЕРІТКІШ ТАБИҒАТЫНЫҢ, СУТЕК ҚЫСЫМЫНЫҢ
ЖӘНЕ ТЕМПЕРАТУРАНЫҢ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ**

Аннотация

Терефталонитрилдің спиртте сутек қысымында Ni-Nb (5% Nb) катализаторындағы гидрлену кинетикасын зерттеуде, бұл катализатордың белсенділігі Ni-Ti (3 % Ti) катализаторына қарағанда 1,5-2 есе, ал никель-Реней (Ni-қаңқасы) белсенділігінен 3-5 есе жоғары екендігі анықталды. Қолайлы қысым мен біріншілік аминдердің шығымы катализатор, еріткіш табиғатына, температураға және ортаның рН-на (NH_3 концентрациясына) байланысты. Терефталонитрилді 4,0 МПа және 333 К гидрлеу көрсеткендей, зерттелген еріткіштер гидрлену жылдамдықтарының төмендеуі бойынша келесі қатарды түзейді: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NH}_3 > \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{NH}_3 > \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{NH}_3 > 25\% \text{NH}_4\text{OH}$. п-Ксилилендиаминнің (п-ҚДА-ның) шығымы бойынша да еріткіштердің осы орналасу реттілігі сақталады. Нитрил:аммиак = 1:3 (г/г) ара қатынасында спиртте п-ҚДА-ның шығымы Ni-қаңқ. - 73-75 %, Ni-Ti, Ni-Nb катализаторларында 90-92 % және 97-98 % сәйкес. Алифатты спирттерді (C_1 - C_4) аммиактың сулы ерітіндісімен алмастыруға болатындығы (п-ҚДА ~80 % - бен алынады) көрсетілді.

Кілт сөздер: нитрилдер, аминдер, катализаторлар, синтез, полимер, гидрлену.

Ключевые слова: нитрилы, амины, катализаторы, синтез, полимер, гидрирование.

Keywords: nitril, amini, catalysts, synthesis, polymer, hydrogenation.

Ароматты моно-, динитрилдердің каталитикалық гидрлену реакциясы алифатты моно-, динитрилдердікіне ұқсас жүреді [1-3].

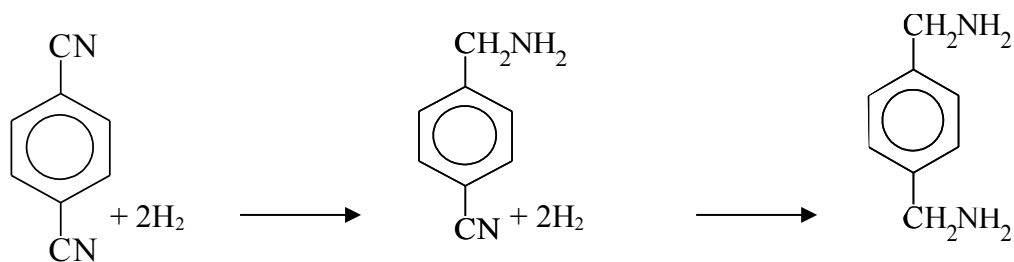
Қаңқалы никелдік катализаторлар нитрилдерді гидрлеуде айтарлықтай белсенділікті көрсетеді, бірақ олардың белсенділіктігі мен тұрақтылығы жеткілікті жоғары емес. Сапаның осы жағын көтеру үшін никельдік катализаторларды әртүрлі металдармен үстемелейді [3]. Ароматты және алифатты нитрилдерді және динитрилдерді гидрлеуде

шамалы мөлшерде Ti, Cr, Mo, Co, Cu, Fe үстемелері қосылған қаңқалы никелдің белсенділігі, талғамдылығы және тұрақтылығы артады [2-7]. Табиғаты әртүрлі нитрилдерді гидрлеуде Ni-Ti, Ni-Nb катализаторларының белсенділігі қаңқалы Ni-ге қарағанда 3-5 есе жоғары және де сәйкес біріншілік аминдердің шығымы да айтарлықтай көтеріңкі /3,4/. Қаңқалы никельдік катализаторлардың белсенділігінің өсуін авторлар [3,9,10] NiAl₃ және Ni₂Al₃ алюминидтерінің ара қатынасының өзгеріп, NiAl₃ фазасының өсуімен байланыстырады, бұл Ni-дің кристалдық торы параметрлерінің ұлғаюына апарды. Ti және Nb металдарымен түрленген қаңқалы никельдің каталитикалық қасиеттерінің жоғарылауы олардың сәйкес құймаларын негізбен шаймалауда пайда болған металл тотықтарының құрылуымен байланыстылығы. Тотықтар, өз кезегінде, катализатордағы мықты байланыстағы сутегінің үлесін арттырады [3, 9-11]. Олар, оған қоса катализатор кеуектерінің саңылауларына және катализатор түйіршіктерінің аралығында локализацияланып, оның қайта кристалдануын тежейді. Мына жұмыстарда [12, 13], жаңа замандық физикалық және физика-химиялық әдістерді қолданып зерртеу арқасында Ni-Al-Ti және Ni-Al-Nb құймаларында NiAl₃, Ni₂Al₃ интерметалдық қосылыстардан басқа TiAl₃, NbAl₃, Ni₃Ti қосылыстары бар екендігі дәлелденді. Электрондық және рентген- электрондық спектроскопия әдістерімен қаңқалы никель катализаторларының беттік құрылымы мен фазалық құрамын зерттеу нәтижелері мынаны көрсетеді, құймаға өтпелі d-металдарының үстемелерін енгізуде, олар катализаторлардың құрамында және бетінде сақталуымен бірге, көп жағдайда қатты ерітінділерді түзеді. Демек, катализатор торының ақаулары, яғни, кедір-бұдырлары көбейіп, кластертәріздес беттік аумақтардың құрылу мүмкіндіктерін жоғарылатады. d-металдарының сәйкес тотықтары, гидрототықтары және жартылай гидратталған алюминий тотығы болуы себебінен беттің қышқылдық-негіздік қасиеттері өзгереді. Бұлардың барлығы металдар атомдарының арасындағы байланыс энергиясы мен олардың координациялық сандарының өзгеруіне апарды, никельдің микрокристалдарының өсуін төмендетеді, сонымен бірге гидриттік және күрделі көпатомдық осал байланыстағы кешендердің түзілуін оңайлатады [13].

Сонымен, ароматты және алифатты нитрилдерді гидрлеуде пәрменділікті арттыру үшін және ең жоғары шығыммен мақсатты өнім – біріншілік аминдерді алу үшін қаңқалы никельді жоғарыда көрсетілген металдармен үстемелеп, гидрогендеу үдерісін сутек қысымында еріткіштерде және аммиактың қатысында жүргізу керек [1-8].

Нитрилдерді гидрогендеу жұмыстарын біз жоғарғы қысымдық кинетикалық қондырғыда іске асырып [3], катализатор есебінде Ni:Al=50:50 негізіндегі металл құймаларын (Ni_{50-x} - Me_x - 50%Al) қолдандық. Гидрлену өнімдерін талдау газды-сұйықты хроматографиялық және потенциометрлік тирлеу әдістерімен жүргізілді. Катализаттың құрамындағы функционалдық топтардың бар-жоқтығын айқындау үшін гидрлеу өнімдерінің ИҚ-спектрлері түсірілуімен бірге элементтік талдау да жасалынды.

Терефтал қышқылы динитрилінің (терефталонитрилдің) гидрлену кинетикасын зерттеуге тікелей арналған жұмыстар әдебиет көздерінде тым аз, ал жасалынған зерттеулер айналмалы автоклавта жүргізіліп, сутектің жұмсалуды жүйедегі қысымның төмендеуімен қадағаланады [2, 5, 8]. Терефталонитрилді гидрлеуде аминонитрилдің (NC-C₆H₄CH₂NH₂) түзілуі, сөз жоқ, нитрилдік топтардың бір мезгілде қанықтанбайтығын көрсетеді [3, 5, 8, 14, 15]:



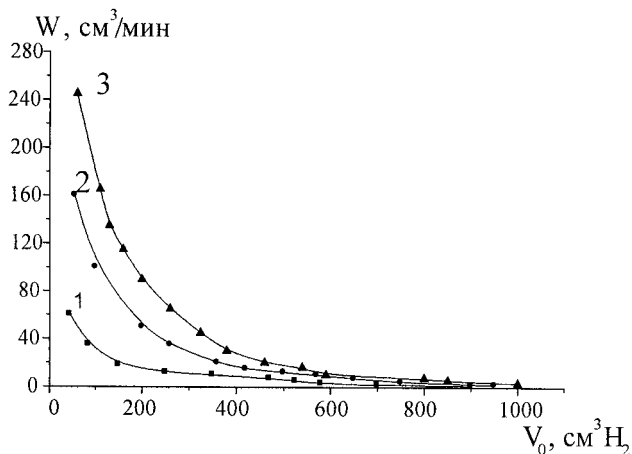
Терефталонитрилдің толық гидрлену өнімі п-ксилилендиамин (п - ҚДА - $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) термотұрақты пластмассаларды, полиамидтік талшықтарды алуда жартылай өнім болып табылады [8, 16]. Қазақстандағы шикізат негізінде (мұнай ксилолдарын қолданып) мына өндірісті құруға болады – полимерлер (полиуретан, полиамидтер, полиимидтер) алу [3, 16, 17, 18].

п-Ксилилендиаминді катализдік синтездеу үдерісін қарқынлату мақсатымен эксперименттер $\text{Ni}:\text{Al}=1:1$ құймасы Ni-Реней негізіндегі Ni-Ti және Ni-Nb қаңқалы катализаторларында жүргізілді [3, 15, 16].

Терефталонитрилдің ($A_{\text{H}_2}=1000\text{см}^3 \text{H}_2$), 4,0 МПа, 333 К, метанолда Ni-қаңқ., Ni-Ti (3% Ti) және Ni-Nb (5% Nb) катализаторларындағы (0,5 г) гидрлену кинетикалық қисықтары 1-суретте келтірілген.

Терефталонитрилдің барлық катализаторлардағы гидрлену кинетикалық қисықтарының ерекше сипаты, реакцияның бастапқы жылдамдығының жоғары болып және оның керекті сутектің $\frac{1}{4}$ (25%) жұтылған мезгілінде қатты төмендеуінде: Ni- қаңқ. – 60-тан 10 дейін, Ni-Ti (3% Ti) – 160-тан 35 дейін, Ni-Nb (5% Nb) – 243-тан 63 $\text{см}^3/\text{мин}$ дейін. Ni-Nb (5% Nb) катализаторы Ni-қаңқасынан 4 есе белсендірек.

Реакция жылдамдығының қатты төмендеуінің себебі реакция барысында катализатор бетіндегі сутек нитрилдік топпен тез арада жұтылып, реакция өнімдері түзіледі де және олардың адсорбциялануы бастапқы нитрилмен салыстырғанда жоғары болуы салдарынан сутектің бетке қайталануын қиындатады [3, 15, 16].



1 – Ni-Реней (Ni-қаңқасы);

2 – Ni-Ti (3% Ti, А-3);

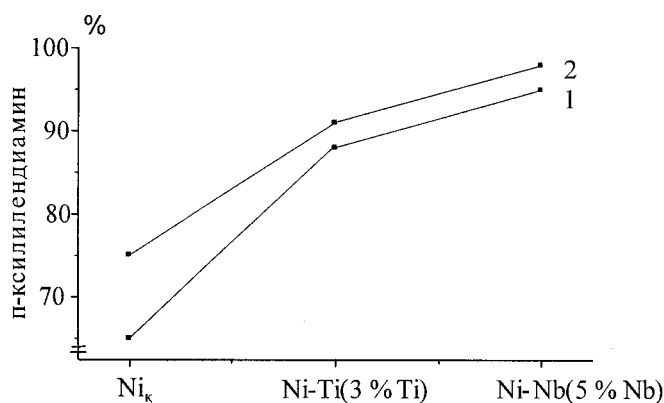
3 – Ni-Nb (5% Nb, Н-5)

1-сурет – Терифталонитрилді метанолда (нитрил:NH₃=1:1, г/г) әртүрлі

катализаторларда гидрлеу

Жоғарыда көрсетілгендей, п-КДА-ның ең жоғары шығымына, реакцияның үлкен жылдамдығында жету үшін оңтайлы жағдайларды таңдау қажет: катализатор, еріткіш, аммиак мөлшері, температура, сутек қысымы және т.б.

Нитрил:NH₃=1:1(г/г) ара қатынасында спиртте п-КДА-ның шығымы Ni-қаңқ. – 66 %, Ni-Nb катализаторында – 94 %. Ал нитрил:NH₃=1:3 ара қатынасында п-КДА-ның шығымы 73-75 % және 97-98 % сәйкес, Ni-Ti катализаторында п-КДА-ның шығымы 90-92 % құрайды (2-сурет).



1 – нитрил:аммиак = 1:1;

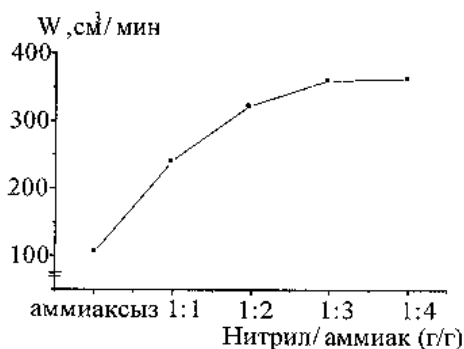
2 – нитрил:аммиак = 1:3

2-сурет – п-ксилилендиамин шығымының катализатор табиғатына тәуелділігі (4,0 МПа, 333 К, метанол)

Нитрилдердің гидрлену барысында катализатордың бетінде әрекеттесуші молекулалардың ара қатынасы өзгереді. Оны катализатор әлеуетінің өзгеруі жақсы сипаттайды. Терифталонитрилді аммиаксыз ортада гидрлеуде алғашқы минуттарда әлеует 300 мВ-ке ығысады, яғни реакцияның бастапқы кезінде нитрил катализатордың бетін сутексіздендіреді, бірақ әлеует реакция барысында өзінің бастапқы қанығу шамасына оралуымен қатар, сутегінің гидрлеуге керекті мөлшері жұтылғаннан кейін катализатордың әлеуеті өзінің бастапқы шамасынан катодтық аймаққа қарай 100 мВ-ке жуық артық

ығысады, демек, түзілген аминдердің себебінен ортаның негіздігі өседі. Реакциялық ортада аммиактың болуы басқаша көріністі береді. Спиртті-негіздік ортада әлеуетінің анодтық аймаққа ығысуы 60-70 мВ ғана, одан кейін біртіндеп бастапқы шамасына келеді. Потенциометрлік қисықтарды салыстырудан шығатыны, реакциялық ортаға аммиак қатысқанда катализатордың бетіндегі сутегі мықты байланысқа түсетіндігі. Бұл аммиактың қатысында мақсатты өнім шығымының жоғары болуының бір себебі (97-98%) [3].

Терефталонитрилді ($A_{4H_2} = 1000 \text{ см}^3 \text{ H}_2$) метанолда, 4,0 МПа, 333 К Ni-Nb (5% Nb) катализаторында (0,5г), аммиактың қатысында гидрлеуде реакция жылдамдығы мен аммиак мөлшерінің арасында нитрил÷NH₃=1:1÷1:3 (г/г) ара қатынасы аралығында сызықты тәуелділік көрінеді (3-сурет), осыған сәйкес тәжірибе ұзақтығы 3-4 есеге қысқарады және п-КДА шығымы жоғарылайды, ал нитрил:NH₃ ара қатынасын одан әрі 1:4 дейін өсіргенімен реакция жылдамдығына және п-КДА шығымына іс жүзінде әсер етпейді.



3-сурет – Терефталонитрилді Ni-Nb (5% Nb) қатысында метанолда гидрлену жылдамдығының аммиак мөлшеріне тәуелділігі

Демек, динитрилдерді гидрлеуде аммиакты қолдану шифф негіздерінің құрылуын тежейді де, екіншілік және үшіншілік аминдер түзілмейді [1-6].

Еріткіш табиғатының терефталонитрилдің гидрлену кинетикасы мен механизміне әсері турасындағы мәселе әдебиетте тым аз жарияланған. Бізбен терефталонитрилдің гидрлену кинетикасы мен мақсаты өнімнің шығымына еріткіш табиғатының әсерін зерттеуде еріткіштер ретінде – алифаттық спирттер (метанол, этанол, пропанол, бутанол) және аммиакты су (~ 25 % NH₃) қолданылды.

Еріткіштерде нитрилдерді гидрлеуде реакция жылдамдығына және бағытына еріткіш табиғаты мен сутек қысымы айтарлықтай әсер етеді. Еріткіш жылу қайтаруда және бастапқы компоненттер мен реакция өнімдерінің адсорбциялануын реттеу үшін қызмет етумен қатар, олардың белсенді түрлерінің бетке үнемі өндірілу жылдамдығына әсер етеді [1-4, 19, 20].

Нитрилдерді катализдік қанықтандыру үдерісінде сутек қысымын пайдалану кезінде де реакцияаралық өнімдердің өзара әрекеттесуі бірге жүруі мүмкін. Аралық сатылардың және аралық өнімдердің сипаты, талғамдық және гидрлену тереңділігі гидрлену реакциясы мен аралық қосылыстардың әрекеттесу жылдамдықтарының ара қатынасына

байланысты. Ароматты динитрилдердің гидрленуі бойынша әдебиет мәліметтері көрсеткендей, жақсы нәтижелерге алифаттық спирттерде аммиактың қатысында жетуге болады [1-5]. Майлыароматты және алифатты динитрилдер, потоциометрлік өлшемдер көрсеткендей, кез келген бейтарап еріткіштерде беттен сутекті мейлінше тез алады [2, 3]. Дегенмен, сутектің жаңару жылдамдығы үлкен дәрежеде еріткіштің табиғатына және сутек қысымына байланысты [3, 2, 12]. Майлыароматты динитрилдер спирттерде өте аз ериді және суда тіптен ерімейді. Бірақ, мына фактіге жүгінсек, фталонитрилдердің ерігіштігі, мысалы, метанолда 298 К температурада аммиактың қатынасында біршама артады, таза метанолмен салыстырғанда [5], ал температураны 328 К дейін көтергенде тағы екі есеге артады. Біздің зерттеу жұмыстарымызда еріткіштер ретінде аммиак қатысында метанол, этанол, пропанол және бутанол пайдаланылады.

Реакция жылдамдығы мен мақсатты өнімнің шығымы өз шындырына жеткен кезде, әрекет-тесуші заттар катализатор бетінде стехиометрлік ара қатынасқа жақын болатыны белгілі [3, 4, 19]. Терефталонитрилдің төменгі алифаттық спирттерде 3 катализатор қатысында гидрленуінің эксперименттік мәліметтері 1-кестеде келтірілген [3].

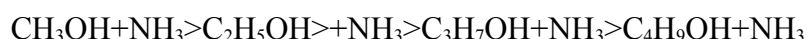
Кесте 1 – Терефталонитрилді қаңқалы никель катализаторларында әртүрлі еріткіштерде гидрлеу

| Еріткіш: спирт+аммиак | Ni-қаңқ. | | Ni-Ti(3 % Ti) | | Ni-Nb(5% Nb) | |
|---|----------|---------|---------------|---------|--------------|----------|
| | τ, мин | п-КДА,% | τ, мин | п-КДА,% | τ, мин | п-КДА, % |
| Нитрил:NH ₃ =1:1 г/г | | | | | | |
| CH ₃ OH+ NH ₃ | 185 | 65-67 | 60 | 88-89 | 37 | 94-95 |
| C ₂ H ₅ OH+ NH ₃ | 201 | 64-65 | 71 | 87-88 | 50 | 93-94 |
| C ₃ H ₇ OH+ NH ₃ | 225 | 63-64 | 80 | 86-87 | 58 | 92-93 |
| C ₄ H ₉ OH+ NH ₃ | 227 | 63-64 | 92 | 86-87 | 63 | 92-93 |
| Нитрил:NH ₃ =1:3 г/г | | | | | | |
| CH ₃ OH+ NH ₃ | 140 | 73-75 | 50 | 90-92 | 32 | 97-98 |
| C ₂ H ₅ OH+ NH ₃ | 165 | 71-73 | 62 | 90-91 | 41 | 96-97 |
| C ₃ H ₇ OH+ NH ₃ | 186 | 69-71 | 69 | 90-91 | 48 | 96-97 |
| C ₄ H ₉ OH+ NH ₃ | 205 | 69-71 | 71 | 90-91 | 53 | 96-97 |
| Е с к е р т у – τ- үдеріс ұзақтығы $P_{H_2} = 4,0$ МПа, $T = 333$ К, $q_{кат} = 0,5$ г. | | | | | | |

1-кестеден көретініміз, жоғарыда айтылғандай әрекеттесетін заттардың катализатор бетіндегі қолайлы ара қатынасы біздің тәжірибелерде спирттік ортада нитрил:аммиак =1:3 ара қатынасында байқалады. Реакция барысында катализатор бетінде динамикалық тепе-

теңдік орнайды да, ол үдерістің шектілу сатысын анықтайды. Аммиакты-спирттік ерітінділерде гидрлену жылдамдығының өсуі және п-ксилилендиаминнің шығымының көбеюі (97-98 %) реакцияның альдиминдік механизммен өтетіндігін айтады [2-6, 12, 15, 16].

Зерттелген спирттерде қаңқалы Ni-Ti (3%Ti) және Ni-Nb (5%Nb) катализаторларының белсенділігі және талғамдықтығы да әлде қайда көтеріңкі. Ni-қаңқ. қарағанда 3-5 есе жоғары (1-кесте). Теревталонитрилдің әртүрлі алифаттық спирттерде 4,0 МПа және 333 К гидрлену жылдамдықтарын салыстырудан көретініміз, зерттелген еріткіштер реакция жылдамдығының төмендеуі бойынша келесі қатарға орналасады [3]:



Демек, қолданылған спирттердің молекулалық массаларының жоғарылауымен теревталонитрилдің гидрлену жылдамдығы стереолық фактордың әсерінен төмендейді [3, 4]. Мақсаты өнімнің шығымы бойынша осы жүйелілік сақталады, яғни қолданылған спирттердің молекулалық массаларының жоғарылауымен п-ксилилендиаминнің (п-КДА) шығымы, осы берілген жағдайларда, аз болсада төмендейді және барлық зерттелген спирттік ерітінділерде (C₁-C₄) теревталонитрилдің гидрленуі уақыт бойынша төмендейтін жылдамдықпен өтеді [3, 15]. Кинетикалық қисықтардың түрі реакция өнімдерінің катализатор бетіне үлкен шамада адсорбцияланатын үдеріске тән [19].

Көптеген жағдайларда ерітінділердегі гидрлену жылдамдығы сутек қысымына тек белгілі шекке дейін пропорционалды болады. Сутек қысымының жоғарылауымен оның газ-сұйық бөліну шекарасынан өту жылдамдығы мен сұйықта сутектің ерігіштігі артады. Қысымды одан әрі көтергенімен жылдамдықты өзгертпейтін қысымның шекті шамасы гидрленетін қосылыс пен еріткіш табиғатына және температураға байланысты [1-6, 15, 16].

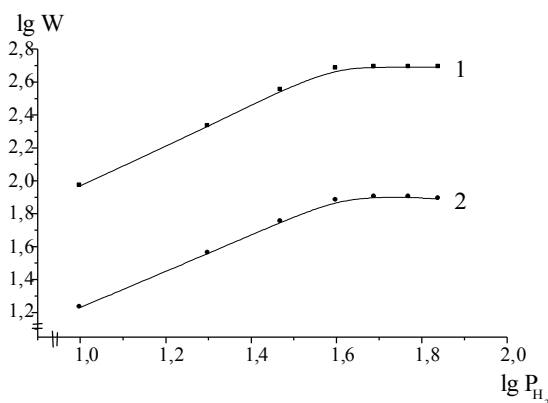
Сутек қысымының гидрлену жылдамдығына әсері жөніндегі мәселелерді Д.В. Сокольский мектебінде Ф.Б. Бижанов және Қ.А. Жұбанов әріптестерімен толық жете зерттеді [2-6, 15, 16].

Ni-Nb (5% Nb) катализаторының қатысында әртүрлі спирттердегі сутек қысымының реакция жылдамдығы мен мақсатты өнімнің шығымына әсерін көрсету мақсатында мысал ретінде теревталонитрилдің ($A_{4\text{H}_2} = 1000 \text{ см}^3 \text{ Н}_2$) метанолдағы (нитрил: $\text{NH}_3 = 1:3$, г/г) гидрлену үдерісін қарастырамыз.

Кинетикалық қисықтардың түрі 1-суреттегі қисықтарға ұқсас. Сутек қысымын 4,0 МПа дейін көтеру барысында реакция жылдамдығы сәйкес өседі, алайда қысымды бұл шамадан тыс көтергенде реакция жылдамдығы іс жүзінде өзгермейді. Жылдамдықтың сутек қысымына логарифмдік тәуелділігі (4-сурет) сынық қисықпен кескінделеді, жылдамдықтың сутек қысымына тәуелділігі тура сызықты кесінді де, сутек бойынша реакция реті – бірге жуық. 4,0 МПа сутек қысымынан әріде реакция реті нөлдікке өтеді, реакцияны шектілеуші саты – субстратты белсендіру.

Қысымға байланысты эксперименттік мәліметтердің негізінде анықтағанымыз, біріншіден, сутек қысымын 1,0-ден 4,0-5,0 МПа-ға дейін жоғарылатқанда п-

ксилилендиаминнің (п-КДА) шығымы 80-нен 97-98 %-ға дейін өсетіндігі, екіншіден, сутектің шекті қысымының шамасы ($P_{H_2}^0$) спирттің молекулалық салмағының өсуімен 1,0 МПа-ға көтерілетіндігі ($P_{H_2}^0$ метанолдікі 4,0 МПа, $P_{H_2}^0$ бутанолдікі – 5,0 МПа), үшіншіден, реакцияның бастапқы жылдамдығының анағұрлым көтерілетіндігі (1,5-2,0 есеге) 1,0 – 2,0 МПа аралығында байқалатындығы, ал реакцияның жалпы жылдамдығы қысым шекті мәніне жеткенше 3-4 есеге жоғарылайды.



1 – бастапқы гидрлену жылдамдығы бойынша;

2 – жартылай гидрлену жылдамдығы бойынша

4-сурет – Теревталонитрилді Ni-Nb (5 % Nb) қатысында (0,5 г), 333 К, метанолда әртүрлі сутек қысымында (1,0-7,0 МПа) гидрлеудегі lgW-lgP тәуелділігі

Нитрилдерді гидрогендеуде температуралық режим маңызды рөл атқарады.

Теревталонитрилді Ni-Nb (5% Nb) катализаторының қатысында метанолда әртүрлі температураларда гидрлеуде көретініміз (2-кесте), температураның көтерілуімен реакция жылдамдығы жоғарылап, үдеріс өту уақыты қысқарады.

2-кесте – Теревталонитрилді Ni-Nb (5% Nb) катализаторларында спиртте және 25 % NH₄OH қатысында әртүрлі температураларда гидрлеу

| Т, К | τ, мин | п-КДА, % | E*, кДж/моль |
|--|--------|----------|--------------|
| Спирт (H-л : NH ₃ = 1: 3 г/г) | | | |
| 293 | 81 | 90-92 | 32,5-35,48 |
| 313 | 49 | 94-96 | |
| 333 | 32 | 97-98 | |
| 353 | 18 | 96-97 | |
| 373 | 13 | 94-95 | 50,1-55,3 |

| 25 % NH ₄ OH | | | |
|---|----|-------|------|
| 313 | 35 | 76-78 | 43,2 |
| 333 | 21 | 78-80 | |
| 353 | 10 | 78-79 | |
| Ескерту: E* - байқалмалы белсендіру энергиясы, $A_{4H_2} = 1000 \text{ см}^3 \text{ H}_2$, $P_{H_2} = 4,0 \text{ МПа}$, $q_{\text{кат}} - 0,5 \text{ г}$, τ - үдеріс ұзақтығы | | | |

Бізбен терефталонитрилді Ni-Nb катализаторының қатысында метанолда (нитрил:аммиак = 1:3, $P_{H_2} = 4,0 \text{ МПа}$) әртүрлі температураларда (293-373 К аралықтарында) гидрлеуде көретініміз (2-кесте), динитрил әжептәуір тез жылдамдықпен тіпті жұмсақ жағдайларда (тәжірибе температурасы 293 - 313 К) да гидрленеді [3, 21].

Температураның 293-313 К аралығындағы байқалмалы белсендіру энергиясы – 32,5-35,48 кДж /моль тең, ал 353-373 К аралығындағы байқалмалы белсендіру энергиясының шамасы 50,10-55,30 кДж/моль көрсетеді. Белсендіру энергиясының бұндай мәндері мынаны көрсетеді, реакцияның жылдамдығы негізінен катализатор бетіндегі сутек молекуласының белсендірілуімен шектелінеді [3, 5, 19].

Бұл температурадан төменде динитрилдің ерігіштігі өте аз, оның гидрлену жылдамдығы ерудің тездігімен шектелінеді, сондықтан үдеріс бірсыпыра баяу өтеді. 2-кестеден байқайтынымыз, температураның 293 тен 353 К дейін көтерілуімен п-ксилилендиаминнің шығымы 90-92 ден 97-98 %-ға дейін артатындығы. Үдерістің гидрлену ұзақтығы 4,5 есеге қысқарады. Температураны одан арғы 373 К дейін көтергенде, біріншілік амминнің шығымы біраз төмендейді. Тым жоғары температурада екіншілік аминдер түзіледі.

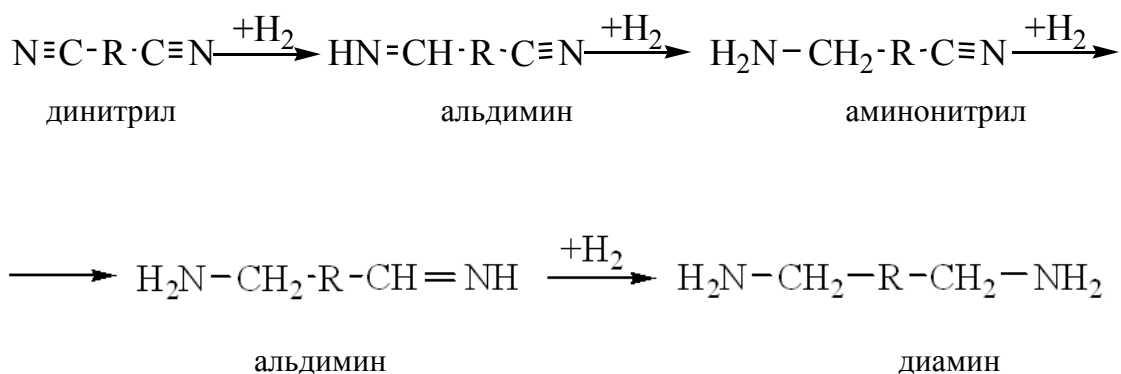
Арзан да оңай қол жететін еріткіш табу мақсатымен біз терефталонитрилді гидрлеуді ~25 % NH₄OH қатысында жүргіздік (2-кесте). Жүргізу жағдайлары спирттегімен ұқсас [3, 21].

Аммиакты судағы реакция жылдамдығына температураның әсері 313, 333 және 353 К және 3,0 МПа сутек қысымында зерттелді (2-кесте). Температураның 313 тен 333 К дейін көтерілуімен үдерістің жылдамдығы 3 есеге жоғарылап, үдерістің өту уақыты 1,66 есеге қысқарады, ал температураны 353 К дейін көтеріп үдерістің жылдамдығын 6 есе өсіруге болады, тәжірибе ұзақтығы 10-12 минутқа дейін 3 есе қысқарады.

Реакция жылдамдығының температураға қатысты өсуі, бір жағынан, динитрил мен сутектің белсенді молекулаларының мөлшеріне байланысты болуы мүмкін болса, екінші жағынан, реакция өнімдерінің десорбциялану жылдамдығының артуымен де байланысты. Аррениус теңдігімен есептелінген байқалмалы белсендіру энергиясы 313-333 К аралығында 43,20 кДж/моль болса, ал 333-353 К аралығында 35,15 кДж/моль-ға тең, яғни реакция сутек пен қанықпаған қосылыстың белсендірілуімен шектелінеді (2-кесте) [3, 21].

Аррениус теңдігімен есептелінген байқалмалы белсендіру энергиясының шамалары мынаны айтады: жоғары температурада аммиакты-спиртті ерітіндіде реакциясының жылдамдығы негізінен катализатор бетіндегі сутек молекуласының белсендірілуімен шектелінсе, аммиакталған суда реакцияның шектеліну сатысы – сутек пен қанықпаған қосылысты белсендіру [3, 19].

Әдебиеттерден [1-8, 14-16] белгілі, динитрилдерді гидрлеуде, моноснитрилдердегі сияқты, катализатор бетінде өнетін бірінші аралық қосылыс альдимин болады:



Динитрилдерді гидрлеуде нитрилдік топтар бір мезгілде қанықтанбайтындығы себепті реакция барысында алғашқы өнім аминонитрил ($\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{CN}$) түзіледі және де аминонитрилдер диаминдерге қарағанда тым жұмсақтау жағдайларда алынады [1-3, 5, 8, 14-16]. Аминонитрилдерді сәйкес динитрилдерден синтездеуде тым талғамды катализаторлар алюминий тотықтарындағы немесе белсендірілген көмірдегі палладий, платина және магний тотығына қондырылған родий болып табылады [14, 23]. Көрсетілген катализаторлардың аминонитрилді түзу талғамдылығы 94 – 97 %. Бұл катализаторларда динитрилдің нитрилдік топтарының тек біреуі гидрленіп болғаннан кейін сутектің жұтылуы өздігінен тоқтайды, яғни, аминонитрил ($\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{CN}$) түзіліп болысымен. Олай болса, нитрилдік топтар кезекті қанықтандырылады.

Сонымен, нитрилдердің катализдік гидрлену үдерісі нитрил мен сутектің адсорбцияланған күйінде ғана жүзеге асатын болғандықтан [2-4], катализатор бетінде нитрилдер біртіндеп иминге, альдиминге және біріншілік аминге өтеді [3, 22], динитрилдердің гидрленуі аралық өнім аминонитрил түзе жүреді [1-5, 8, 14-16, 23].

Нитрилдерді, динитрилдерді гидрлеп, олардың сәйкес аминдерін катализдік синтездеу жұмыстары жарияланған әдебиеттерді сараптау және біздің зерттеу жұмыстарымыз бойынша біріншілік аминдердің ең жоғары сандық шығымына катализаторды, еріткішті және эксперимент жағдайларын (сутек қысымы, температура, аммиак мөлшері, реакциялық қоспаны араластыру қарқындылығы және т.б.) таңдап сұрыптау арқылы жетуге болатындығын көреміз [1-8, 15, 16, 21].

ӘДЕБИЕТ

1 Фрейдлин Л.Х., Сладкова Т.А. Каталитическое восстановление динитрилов // Успехи химии. - 1964. - Т. 33. № 6. - С. 664-686.

2 Бижанов Ф.Б. Гидрирование фталонитрилов на скелетном кобальтовом катализаторе: дис. ... канд. хим. наук: 02.035. – Алма-Ата: ИХН, 1962. - 155 с.

3 Әбілдин Т.С. Алифатты және ароматты аминдерді сутек қысымында катализдік синтездеу: хим. ғыл-ның док-ры ... дисс.: 02.00.15 – Алматы: ҚазҰУ, 2010. - 239 с.

4 Абильдин Т.С., Кусепов А.К., Жубанов К.А. О некоторых закономерностях реакции гидрирования нитрилов под давлением водорода // Изв. МОН РК, НАН РК. Сер. хим. - 2002. -№2. - С. 43-63.

5 Щеглов Н.И., Сокольский Д.В., Андреева А.А., Куйдина В.П., Ельчищев П.Н. Получение диаминов и полиаминов каталитическим восстановлением циан-групп // Катализаторы жидкофазной гидрогенизации: сб. науч. тр. / Ин-т хим. наук АН КазССР. – Алма-Ата: Наука, 1966. - Т.14. - С. 167-191.

6 Суднеко В.В. Каталитическое гидрирование некоторых алифатических нитрилов: дисс. ...канд. хим. наук: 02.00.15. – Алма-Ата: ИОКЭ, 1985. - 22с.

7 Тютюнников Б.Н., Зеленая Ш.А., Басов А.С., Гуцин Н.В., Коновалов А.Я. Восстановление алифатических нитрилов в присутствии промотированных никелевых катализаторов // Химическая промышленность.- 1971. - №6. - С. 15-17.

8 Фрейдлин Л.Х., Баландин А.А., Сладкова Т.А. Получение n-ксилилендиамина каталитическим восстановлением динитрила терефталевой кислоты // Докл. АН СССР. - 1957. - Т. 112, № 5. - С.880-881.

9 Пушкарева Г.А., Фасман А.Б. Активность и селективность многокомпонентных никелевых катализаторов Ренея // Каталитические и адсорбционные свойства металлов VIII группы: сб. науч. тр./ Ин-т органического катализа и электрохимии-Алма-Ата: Наука, 1980.-Т.20.-С.34-43.

10 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.

11 Швец И.С. Исследование промотированных скелетных никелевых катализаторов в реакциях гидрирования: - Автореф. дисс. ...канд. хим. наук.-Алма-Ата, 1973.-27 с.

12 Бижанов Ф.Б. Исследование процесса гидрирования на никелевых катализаторах под давлением. - Автореф. дисс. ...д-ра хим. наук. -Алма-Ата, 1977.- 51с.

13 Налибаев Т.Н. Структура и физико-химические свойства поверхности скелетных катализаторов никеля Ренея: дисс. ...д-ра хим. наук. – Алматы, 2004.-50 с.

14 Пат. (Англия) №814631. The Production of Cyano Benzylamines/Denis Cheselden Ouin-Complete Specification Published, 1959.

15 Абильдин Т.С. Каталитическое восстановление динитрила терефталевой кислоты // Промышленность Казахстана. - 2006. - №3(36). - С. 68-70.

16 Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Zhubanov K.A., Abildin T.S., Bizhanova N.B. p-Xylylenediamine and Its New Polyimides // Eurasian Chem. Tech. Journal/ al-Farabi Kazakh National University. - 2004. - Vol.6, №1. - P.45-50.

17 Суворов Б.В., Букейханов Н.Р. Окислительные реакции в органическом синтезе. - М.:Химия, 1978. - 200 с.

18 Райт П., Камминг А. Полиуретановые эластомеры. – Л.: Химия, 1973. - 304 с.

19 Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. – Алма-Ата:Наука, 1979. - 360 с.

20 Мурзин Д.Ю., Кулькова Н.В. Кинетика и механизм жидкофазного гидрирования // Кинетика и катализ. - 1995. - Т.36. - №1. - С. 70-76.

21 Патент 12730 Республики Казахстан, МПК⁷С07С209/36, С07С211/51. Способ получения п-ксилилендиамин / Абильдин Т.С, Бижанова Н.Б., Жубанов К.А. - Оpubл. 15.02.2006; Бюл. №2.

22 Дорфман Я.А. Катализаторы и механизмы гидрирования и окисления. – Алма-Ата: Наука, 1984. - 352 с.

23 Mares F., Galle J.E., Diamond D.E., Regina F.J. Preparation and characterization of a novel catalyst for the hydrogenation of dinitriles to aminonitriles // J. Catal. - 1988. - Vol. 112, №1. - P.145-156.

REFERENCES

1 Frejdlin L.H., Sladkova T.A. Kataliticheskoe vosstanovlenie dinitrilov // Uspehi himii. - 1964. - Т. 33, № 6. - S. 664-686.

2 Bizhanov F.B. Gidrirovaniye ftalonitrilov na skeletnom kobal'tovom katalizatore: dis. ... kand. him. nauk: 02.035. – Alma-Ata: IHN, 1962. - 155 s.

3 Әбилдин Т.С. Аليفатты және ароматты аминдерді сутек қысымында катализдік синтездеу: him. ғыл-ның док-ры ... diss.: 02.00.15 – Almaty: ҚазҰУ, 2010. - 239 s.

4 Abil'din T.S., Kusepov A.K., Zhubanov K.A. O nekotoryh zakonomernostjakh reakcii gidrirovaniya nitrilov pod davleniem vodoroda. // Izv. MON RK, NAN RK. Ser. him. - 2002. - №2. - S. 43-63.

5 Shheglov N.I., Sokol'skij D.V., Andreeva A.A., Kujdina V.P., El'chishhev P.N. Poluchenie diaminov i poliaminov kataliticheskim vosstanovleniem cian-grupp // Katalizatory zhidkofaznoj

gidrogenizaciji: sb. nauch. tr. / In-t him. nauk AN KazSSR. – Alma-Ata: Nauka, 1966. - T.14. - S. 167-191.

6 Sudneko V.V. Kataliticheskoe gidrirovanie nekotoryh alifaticeskikh nitrilov: diss. ...kand. him. nauk: 02.00.15. – Alma-Ata: IOKJe, 1985. - 22s.

7 Tjutjunnikov B.N., Zelenaja Sh.A., Basov A.S., Gushhin N.V., Konovalov A.Ja. Vosstanovlenie alifaticeskikh nitrilov v prisutstvii promotirovannyh nikel'nykh katalizatorov // Himicheskaja promyshlennost'. - 1971. - №6. - S. 15-17.

8 Frejdlin L.H., Balandin A.A., Sladkova T.A. Poluchenie n-ksililendiamina kataliticheskim vosstanovleniem dinitrila tereftalevoj kisloty // Dokl. AN SSSR. - 1957. - T. 112, № 5. - S.880-881.

9 Pushkareva G.A., Fasman A.B. Aktivnost' i selektivnost' mnogokomponentnykh nikel'nykh katalizatorov Reneja.// Kataliticheskie i adsorbcionnye svojstva metallov VIII grupy: sb. nauch. tr./ in-t organicheskogo kataliza i jelektrohimii-Alma-Ata: Nauka, 1980.-T.20.-S.34-43.

10 Gostikin V.P., Nishhenkova L.G., Golubkova G.V., Kozlova L.V. Aktivnost' skeletnykh katalizatorov iz Ni-Al-Ti-splavov, poluchennykh pirometallurgicheskim i mehanohimicheskim splavlaniem, v processah gidrirovaniya.// Kinetika i kataliz.-1995.-T.36.-№1.-S.117-120.

11 Shvec I.S. Issledovanie promotirovannykh skeletnykh nikel'nykh katalizatorov v reakcijah gidrirovaniya. - Avtoref. diss. ...kand. him. nauk.-Alma-Ata, 1973.-27 s.

12 Bizhanov F.B. Issledovanie processa gidrirovaniya na nikel'nykh katalizatorah pod davleniem. - Avtoref. diss. ...d-ra him. nauk. -Alma-Ata, 1977.- 51s.

13 Nalibaev T.N. Struktura i fiziko-himicheskie svojstva poverhnosti skeletnykh katalizatorov nikel'ja Reneja: diss. ...d-ra him. nauk. – Almaty, 2004.-50 s.

14 Pat. (Anglija) №814631.The Production of Cyano Benzylamines/Denis Cheselden Quin-Complete Specification Published, 1959.

15 Abil'din T.S. Kataliticheskoe vosstanovlenie dinitrila tereftalevoj kisloty // Promyshlennost' Kazahstana. - 2006. - №3(36). - S. 68-70.

16 Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Zhubanov K.A., Abildin T.S., Bizhanova N.B. p-Xylylenediamine and Its New Polyimides // Eurasian Chem. Tech. Journal/ al-Farabi Kazakh National University. - 2004. - Vol.6, №1. - R.45-50.

17 Suvorov B.V., Bukejhanov N.R. Okislitel'nye reakcii v organicheskom sinteze. - M.:Himija, 1978.- 200 s.

18 Rajt P.,Kamming A. Poliuretanovye jelastamery. – L.: Himija, 1973. - 304 s.

19 Sokol'skij D.V. Gidrirovanie v rastvorah. – Alma-Ata:Nauka, 1979. - 360 s.

20 Murzin D.Ju., Kul'kova N.V. Kinetika i mehanizm zhidkofaznogo gidrirovaniya // Kinetika i kataliz. - 1995. - T.36. - №1. - S. 70-76.

21 Patent 12730 Respubliki Kazahstan, MPK7S07S209/36, S07S211/51. Sposob poluchenija n-ksililendiamina / Abil'din T.S, Bizhanova N.B., Zhubanov K.A. - Opubl. 15.02.2006; Bjul. №2.

22 Dorfman Ja.A. Katalizatory i mehanizmy gidrirovaniya i okisleniya. – Alma-Ata: Nauka, 1984. - 352 s.

23 Mares F., Galle J.E., Diamond D.E., Regina F.J. Rreraration and characterization of a novel catalyst for the hydrogenation of dinitriles to aminonitriles // J. Catal. - 1988. - Vol. 112, №1. - P.145-156.

Резюме

Т.С. Абильдин

(Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы;

Научно-исследовательский институт химических технологий и материалов, г. Алматы)

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ КАТАЛИЗАТОРА, РАСТВОРИТЕЛЯ, ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА

И ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ГИДРИРОВАНИИ ТЕРЕФТАЛОНИТРИЛА

При изучении кинетики гидрирования терефталонитрила в спирте под давлениях водорода на Ni-Nb (5 % Nb) катализаторе установлено, что активность этого катализатора в 1,5-2,0 раза выше, чем Ni-Ti (3 % Ti) и в 3-5 раза выше активности Ni-Ренея (Ni-ск.). Установлено, что оптимальное давление и максимальный выход первичных аминов зависит от природы катализатора, растворителя, температуры и рН среды (концентрации NH₃). Показано, что исследованные растворители по уменьшению скорости гидрирования терефталонитрила на Ni-Nb (5 % Nb) при 4,0 МПа и 333 К располагаются в следующий ряд: CH₃OH + NH₃ > C₂H₅OH + NH₃ > C₃H₇OH + NH₃ > C₄H₉OH + NH₃ > 25% NH₄OH. По выходу п-ксилилендиамина (п-КДА) последовательность расположения растворителей сохраняется. В спирте при соотношении нитрил:аммиак = 1:3 (г/г) выход п-КДА составляет на Ni-ск. 73-75 %, на Ni-Ti, Ni-Nb катализаторах 90-92 и 97- 98 %, соответственно. Показана возможность замены алифатических спиртов (C₁-C₄), водным раствором аммиака с выходом п-КДА ~80 %.

Ключевые слова: нитрилы, амины, катализаторы, синтез, полимер, гидрирование.

Summary

T.S. Abildin

(Al-Farabi Kazakh national university, Almaty)

второй институт на англ

STUDYING OF INFLUENCE OF CATALYST NATURE, SOLVENT, HYDROGEN PRESSURE AND TEMPERATURE BY HYDROGENATION OF TEREPHTALONITRILE

The kinetics of hydrogenation of terephthalonitrile in alcohol under the pressure of hydrogen on Ni-Nb (5% Nb) catalyst was systematically studied for the first time. The activity of Ni-Nb (5% Nb) catalyst is stated to be 1.5-2.0 times higher than that of Ni-Ti (3% Ti) catalyst and to be 3-6 times higher than that of Ni-Raney (Ni-sk.). It is stated that optimum pressure and maximum yield of primary amines depend on the nature of catalyst, solvent, temperature and pH of the medium (concentration of NH_3). It has been shown for the first time that the studied solvents are arranged by the decrease in hydrogenation rate of terephthalonitrile at 4.0 MPa and 333 K in the following series: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NH}_3 > \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{NH}_3 > \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{NH}_3 > 25\% \text{NH}_4\text{OH}$. By the yield of p-xylylendiamine (p-XDA), the sequence in the arrangement of solvents is the same. In alcohol, at the ratio nitril:ammonia=1:3(g/g), the yield of p-XDA on Ni-sk. catalyst make up 73-75% and on Ni-Ti, Ni-Nb catalysts – 90-92 and 97-98%, respectively. The possibility to substitute aliphatic alcohols ($\text{C}_1\text{-C}_4$) for an aqueous solution of ammonium with the yield of p-XDA ~80% has been shown.

Keywords: nitril, amini, catalysts, synthesis, polymer, hydrogenation.

Поступила 26.04.2013 г.