

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 423 (2017), 29 – 36

**T.S. Abildin^{1,2}, G.K. Vasilina¹, M.A. Elubay²,
M.A. Suleymenov², K. Mukhitov¹, M. Kazhbaeva², D. Zharkenova²**¹Al-Farabi Kazakh National University;²S. Toraighyrov Pavlodar State University

Kazakhstan, E-mail: abildin54@mail.ru

**HYDROGENATION OF AROMATIC MONO-, DINITRILES ON
PROMOTED NIKEL CATALYSTS UNDER HYDROGEN PRESSURE**

Abstract. Comparative results of hydrogenation of aromatic mono- and dinitriles in alcohol under the pressure of hydrogen on promoted nickel catalyst in the presence of ammonia are given.

It is established, that the increase in the molecular weight and the change in the structure of nitrile result in the decrease of their hydrogenation rate. The nitriles under study are arranged by the decrease in the initial rate of hydrogenation as follows: benzonitrile > isophthalonitrile > terephthalonitrile > isophthalonitrile: terephthalonitrile = 50:50.

It is shown that in methanol in a ratio of nitrile: ammonia = 1:3 (g/g), P(H₂) = 4.0 MPa and T = 333 K output of benzylamine is on Ni-Nb_{ск} catalyst 95-97 %, output of mixtures m-, p-xylylenediamines - 95-96 %.

Key words: benzonitrile, isophthalonitrile, terephthalonitriles, benzylamine, m-, p-xylylenediamines, mono-, dinitrile, mono-, diamine, catalyst, hydrogenation.

УДК 541.128:547.239:661.18:661.717.3

**^{1,2}Т.С. Абильдин, ¹Г.К. Василина, ²М.А. Елубай,
²М.А. Сулейменов, ¹К. Мухитов, ²М. Кажыбаева, ²Д. Жаркенова**¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби²Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова

Казахстан, E-mail: abildin54@mail.ru

**ГИДРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ МОНО-, ДИНИТРИЛОВ
НА ПРОМОТИРОВАННЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ
ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА**

Аннотация. Приведены сравнительные результаты гидрирования ароматических моно-, динитрилов в спирте под давлением водорода на промотированных никелевых катализаторах в присутствии аммиака.

Установлено, что по мере увеличения молекулярного веса и усложнения строения нитрилов скорость гидрирования их снижается. Исследуемые нитрилы по уменьшению скорости гидрирования располагаются в ряд: бензонитрил > изофталонитрил > терефталонитрил > изофталонитрил:терефталонитрил = 50:50.

Показано, что в метаноле при соотношении нитрил:аммиак = 1:3 (г/г), 4,0 МПа(H₂) и 333 К на Ni-Nb_{ск} катализаторе выход бензиламина составляет 98-99 %, выход смеси м-, п-ксилилендиаминов - 95-96 %.

Ключевые слова: бензонитрил, изофталонитрил, терефталонитрилы, бензиламин, м-, п-ксилилендиамины, моно-, динитрилы, моно-, диамины, катализатор, гидрирование.

Введение. Гидрирование нитрилов и динитрилов алифатического, ароматического ряда приобретает в настоящее время важное значение, так как образующиеся при этом алифатические и ароматические амины и диамины находят себе широкое применение в синтезе различных веществ,

используемых в народном хозяйстве [1,2]. Республика Казахстан традиционно считается экспортером сырья, в первую очередь - нефти и газа. Чтобы изменить ситуацию, необходим ряд решений в разных сферах, в частности, в технологической. В Казахстане ощущается острый дефицит в аминах различного строения. Разработанная в нашей стране реакция окислительного аммонолиза открывает широкие возможности для синтеза нитрилов различного строения [3]. Перспективным и доступным методом синтеза алифатических и ароматических моно-, диаминов является гидрогенизация соответствующих моно-, динитрилов [1, 2, 4-7], для этой цели в качестве основного вида сырья могут быть использованы продукты глубокой переработки нефти и угля [2,4]. Исследование кинетики и механизма гидрирования нитрилов представляет значительный теоретический и практический интерес в связи с постоянно возрастающим использованием аминов в промышленности. Эта реакция считается одной из наиболее сложных и изучается многими исследователями в странах СНГ и дальнего зарубежья.

Цель работы заключается в разработке эффективного способа получения ароматических моно-, диаминов путем гидрирования соответствующих моно-, динитрилов на промотированных никелевых катализаторах.

Экспериментальная часть

С целью интенсификации процесса каталитического синтеза бензиламина, м-, п-ксилилендиаминов из бензонитрила, изофтало-, терефталонитрилов были проведены исследования в присутствии различных сплавных катализаторов на основе Ni-Ренея. Каталитическое гидрирование бензонитрила, 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 [6].

Обсуждение результатов

При исследовании каталитического гидрирования бензонитрила, 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.

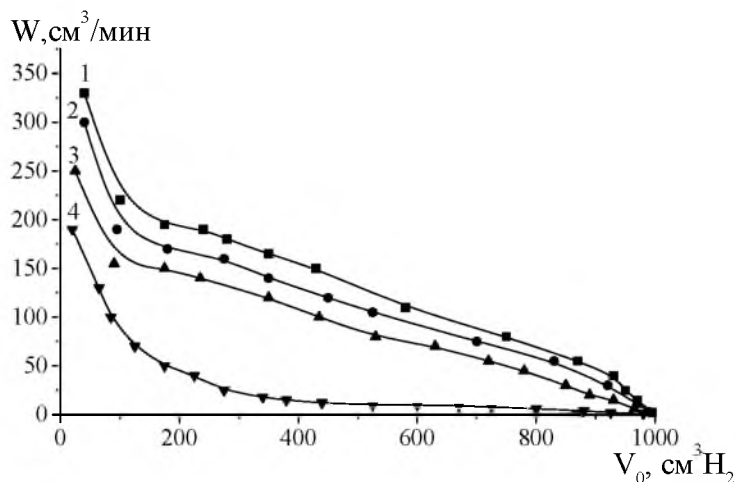
Ранее нами показано, что при гидрировании бензонитрила и терефталонитрила значительное влияние на данный процесс оказывает природа растворителя, причем лучшие результаты достигаются в случае использования спиртов в присутствии аммиака [1, 10, 11]. Мы в своих исследованиях при гидрировании ароматических моно-, динитрилов (бензонитрила и терефталонитрила) на катализаторе Ni-Nb_{ср} в жидкой фазе под давлением водорода в изобарно-изотермическом режиме (3,0 МПаН₂, при 333 К) использовали в качестве растворителей метанол, этанол, бутанол (рис. 1), предварительно насыщенного аммиаком при охлаждении (нитрил : аммиак = 1:1, соотношение в г).

Из рис. 1 видно, что при гидрировании бензонитрил в метаноле начальная скорость гидрирования составляет 328 см³/мин (рис. 1, кр.1), а в этанол и бутанол 300 и 250 см³/мин, соответственно (рис. 1, кр. 2 и кр. 3). В идентичных условиях начальная скорость гидрирования бензонитрил в 1,5-2 раза выше начальной скорости гидрирования терефталонитрил.

Установлено, что на катализаторе и Ni-Nb_{ср} гидрирование бензонитрила протекает с монотонно убывающей во времени скоростью, поглощается рассчитанное количество водорода. На всех изученных растворителях характер кинетических кривых не меняется (отмечено более резкое снижение скорости в начале опыта).

В отличие от бензонитрила при гидрировании терефталонитрил наблюдается сложный ход кинетических кривых. Характерной особенностью кинетики гидрирования изофталонитрила является постоянное и довольно значительное (при больших начальных скоростях) снижение скорости реакции в течение всего опыта [2, 4, 10].

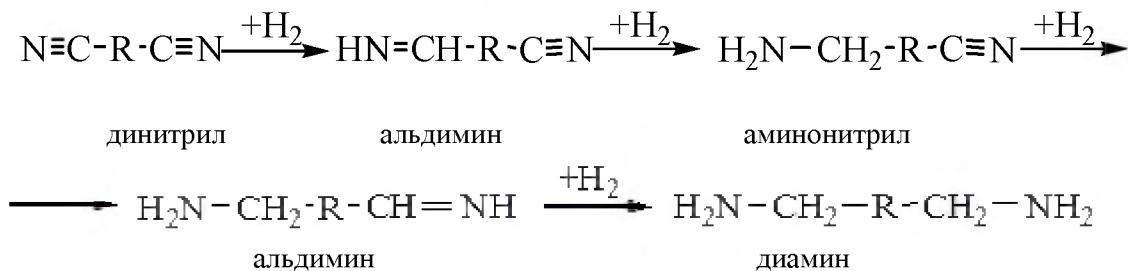
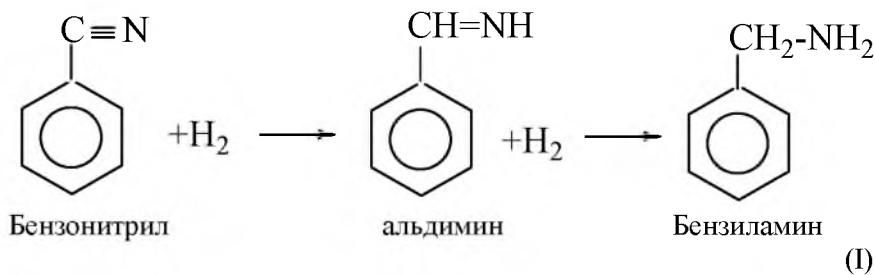
Сравнительные результаты гидрирования бензонитрила и терефталонитрила на Н-5 показывают (рис. 1), что в течение всего опыта скорость гидрирования бензонитрила значительно выше скорости гидрирования терефталонитрила, особенно, к моменту полугидрирования (после поглощения 50% необходимого водорода) скорость гидрирования бензонитрила составляет 125 см³/мин, а скорость гидрирования терефталонитрила - 12,5 см³/мин, т.е. снижается 10-12 раз по сравнению со скоростью гидрирования бензонитрила.



1 – метанол + NH₃; 2 – этанол + NH₃; 3 – бутанол + NH₃;
4 – этанол + NH₃ (терефталонитрил)

Рисунок 1 - Гидрирование бензонитрила ($A_{2H_2} = 1000 \text{ см}^3 \text{ H}_2$) на катализаторе (0,5 г) Ni-Nb_{ок} (5 % Nb) в алифатических спиртах при 3,0 МПа и 333 К (нитрил:аммиак = 1:1, г/г)

При гидрировании моно-, динитрилов первым промежуточным соединением, образующимся на поверхности катализатора, является альдимин [1, 2, 4-7, 9-14]:



При гидрировании динитрилов ароматического ряда в отсутствие аммиака резкая разница наблюдается в выходе диаминов в зависимости от природы растворителя [6, 10, 12, 15]. Высокий выход первичных аминов наблюдается в спиртах в присутствии аммиака.

Исследована гидрогенизация бензонитрила на промотированных скелетных катализаторах на основе никеля-Ренея из сплава Ni :Al = 1:1 в низших алифатических спиртах в присутствии аммиака (C₁-C₄, P = 3,0 МПа, T = 333 К).

Как уже отмечалось добавки аммиака в реакционную смесь при гидрировании нитрилов и динитрилов значительно повышают выход первичных аминов и диаминов.

С этой целью нами изучалось влияние добавки аммиака в отношении нитрил (бензонитрил):аммиак = 1:1 и 1:3 при 3,0 МПа, 333 К в алифатических спиртах, предварительно насыщенном аммиаком при охлаждении. В качестве растворителей использовали метанол, этанол, изопропанол и изобутанол. Результаты гидрирования бензонитрила при различных количествах аммиака на трех катализаторах представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Гидрирование бензонитрила на скелетных никелевых катализаторах в различных растворителях

Растворитель: спирт+аммиак	Ni _{ск} (Ni:Al=50:50)		Ni-Ti _{ск} (А-3) (Ni:Ti:Al=47:3:50)3		Ni-Nb _{ск} (Н-5) (Ni: Nb:Al=45:5:50)	
	τ, мин	Бензиламин, %	τ, мин	Бензиламин, %	τ, мин	Бензиламин, %
Нитрил:NH ₃ = 1:1 г/г						
CH ₃ OH+ NH ₃	39	86-87	12	95-96	5	96-97
C ₂ H ₅ OH+ NH ₃	43	85-86	14	93-95	5,7	95-96
изо-C ₃ H ₇ OH+ NH ₃	55	83-84	18	92-94	7,5	94-95
изо-C ₄ H ₉ OH+ NH ₃	70	82-83	23	91-93	9,5	93-94
Нитрил:NH ₃ = 1:3 г/г						
CH ₃ OH+ NH ₃	32	87-89	10	96-97	4,1	97-99
C ₂ H ₅ OH+ NH ₃	35	86-88	11	95-96	4,7	96-98
изо-C ₃ H ₇ OH+ NH ₃	46	84-85	15	94-95	6,3	94-96
изо-C ₄ H ₉ OH+ NH ₃	58	83-84	19	93-94	7,9	93-95
<i>Примечание:</i> τ – продолжительность процесса, P _{H₂} = 3,0 МПа, T = 333К, q _{кат} – 0,5г						

Сравнительные результаты гидрирования бензонитрила на Ni-Ренея из сплава Ni:Al = 50:50 и модифицированных с добавками Ti, Nb катализаторах в низших алифатических спиртах в присутствии аммиака спирте при давлении 3,0 МПаH₂ и 333 К показывают, что характерной особенностью кинетики гидрирования бензонитрила является постоянное снижение скорости реакции в течение всего опыта (рис. 1) [10, 11].

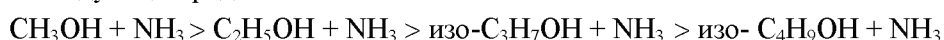
Из данных табл. 1 видно, что выход бензиламина и скорость гидрирования бензонитрила растет с увеличением концентрации аммиака. Максимальный выход целевого продукта (бензиламина) 97-99 % соответствует весовому соотношению нитрил:аммиак, равном 1:3.

По активности катализатор Ni-Nb_{ск} оказался в 7-8 раз активнее Ni_{ск}, а Ni-Ti_{ск} – почти в 2-3 раза (табл. 1). Из данных табл. 1 явствуют, что катализаторы Ni-Ti_{ск} и Ni-Nb_{ск} являются более активными и селективными по сравнению с Ni-скелетным. Выход бензиламина в присутствии аммиака (нитрил: аммиак = 1:3, г/г) на Ni_{ск} катализаторе составляет 87-89 %, на катализаторах Ni-Ti_{ск} и Ni-Nb_{ск} - 96-97 и 97-99 %, соответственно.

При гидрировании бензонитрила до бензиламина в жидкой фазе под давлением водорода в изобарно-изотермическом режиме исследованные катализаторы по уменьшению активности располагаются в ряд:



Исследованные растворители по уменьшению скорости гидрирования бензонитрила располагаются в следующий ряд:



По выходу бензиламина последовательность расположения растворителей сохраняется. Форма кинетических кривых не меняется. Из этой последовательности следует, что по мере увеличения молекулярной массы спирта скорость гидрирования бензонитрила в растворителе уменьшается.

Нами для изучения процесса гидрирования смесей изофтало-, терефталонитрилов проведены опыты при соотношении изофталонитрила к терефталонитрилу 50:50 (г/г, по весу). Сравнительные результаты гидрирования бензонитрила, изофталонитрила, терефталонитрила и смесей изофтало-, терефталонитрилов на Н-5 катализаторе приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Гидрирование бензонитрила, изофталонитрила, терефталонитрила и смесей изофтало-, терефталонитрилов на Н-5 катализаторе в метаноле

Гидрируемое вещество	Продолжительность процесса, τ, мин	Скорость полугидрирования, W см ³ Н ₂ /мин	Выход моно-,ксилилендиаминов, масс. %
333 К			
Бензонитрил	4	230	98-99
Изофталонитрил	29	80	97-98*
Терефталонитрил	32	65	97-98**
м-динитрил:п-динитрил (50:50, г/г)	33	50	95-96
<i>Примечание:</i> - $q_{кат} = 0,5$ г., $A = 1000$ см ³ Н ₂ , $P = 4,0$ МПа Н ₂ , динитрил:аммиак = 1:3 (г/г), *м-КДА, **п-КДА			

Как видно из табл. 2 в идентичных условиях с наибольшей скоростью гидрируется бензонитрил с 98-99 % выходом соответствующего бензиламина, а с наименьшей скоростью смесей изофталонитрила с терефталонитрилом при соотношении изофталонитрил: терефталонитрил (м-динитрил : п-динитрил) = 50:50 (г/г) с выходом смесей м-, п-ксилилендиаминов 95-96 %. В данном случае подтверждается положение: чем больше молекулярной массы (М.М.) гидрируемого соединения и с усложнением строения нитрилов, тем ниже скорость реакции гидрирования [10, 16].

Исследованные моно-, динитрилы и их смеси по уменьшению скорости реакции гидрирования располагаются в следующий ряд:

бензонитрил > изофталонитрил > терефталонитрил > изофталонитрил:терефталонитрил = 50:50

По выходу соответствующих аминов, диаминов последовательность расположения сохраняется.

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 (рис. 1, кр.4).

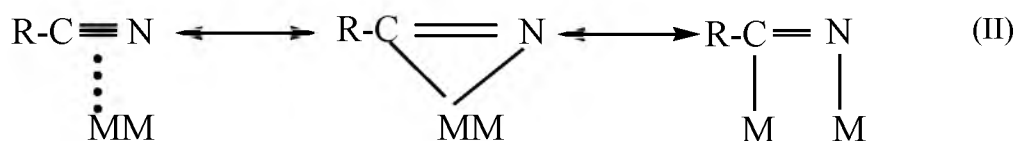
Благоприятное соотношение реагирующих компонентов на поверхности катализатора в спирте в наших опытах наблюдается при соотношении нитрил : аммиак = 1:3 (г/г).

Классическим способом получения первичных моно- и диаминов остается способ гидрогенизации нитрилов и динитрилов в присутствии аммиака [1, 4-7, 9-16]. 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 [1, 6, 9, 10, 13-17].

Активность и селективность катализатора Н-5 в данном случае можно связать с высокой степенью обогащения его прочносвязанным адсорбированным водородом, 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, 2, 4, 12, 18-20].

Из литературы [1, 2, 4-7, 9-17, 21] и схемы реакции изображенной выше (схема (I)) следует, что первым промежуточным соединением, образующимся на поверхности катализатора при гидрировании нитрилов, является альдимин.

Если при адсорбции на поверхности катализаторов нитрил координируется с катализатором π -связью, тогда электроны металла локализуются на разрыхляющих π^* -орбиталях группы CN [10, 17, 22]:



Если на катализаторе образуется одна из структур (II), то при присоединении водорода разрывается одна или две связи нитрил-металл. После присоединения двух атомов водорода промежуточным соединением при гидрировании нитрила является реакционноактивный альдимин $\text{R}-\text{CH}=\text{NH}$, который затем превращается в первичный амин. Нуклеофильная реакция альдимины с амином дает шиффово основание с выделением аммиака. Шиффово основание гидрируется до вторичного амина [17].

Заключение. Результаты гидрирования бензонитрила, изофталонитрила, терефталонитрила и смесей изофтало-, терефталонитрилов на $\text{Ni-Nb}_{\text{ок}}$ показывают, что характерной особенностью кинетики гидрирования ароматических моно-, динитрилов является постоянное снижение скорости реакции в течение всего опыта, в случае гидрирования фталодинитрилов довольно значительное к моменту полугидрирования, после поглощения 2,0 моля (50%) необходимого водорода, при больших начальных скоростях.

Установлено, что при гидрировании бензонитрила активность $\text{Ni-Nb}_{\text{ок}}$ катализатора в 7-8 раза выше, чем $\text{Ni}_{\text{ок}}$ и в 2-3 раза выше активности $\text{Ni-Ti}_{\text{ок}}$, а при гидрировании смесей изофтало-, терефталонитрилов $\text{Ni-Nb}_{\text{ок}}$ оказался в 4-5 раз активнее $\text{Ni}_{\text{ок}}$.

Показано, что в изученных условиях проведения эксперимента (4,0 МПа H_2 и 333 К) по мере увеличения молекулярной массы спирта скорость гидрирования бензонитрила, изофтало-, терефталонитрилов в растворителе уменьшается. В метаноле при соотношении нитрил:аммиак = 1:3 (г/г) на катализаторе $\text{Ni-Nb}_{\text{ок}}$ выход бензиламина составляет 98-99 %, выход смеси м-, п-ксилилендиаминов - 95- 96 %.

С усложнением строения нитрилов, динитрилов скорость реакции гидрирования уменьшается и по своей реакционной способности изученные моно-, динитрилы располагаются в следующей последовательности: бензонитрил > изофталонитрил > терефталонитрил > изофталонитрил: терефталонитрил = 50:50.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Абильдин Т.С. Жидкофазная гидрогенизация нитрилов на промотированных никелевых катализаторах Ренея (сообщение 1) // Узбек. хим. журн. -2008. -№2. - С. 40-44.
- [2] Абильдин Т.С., Жубанов К.А., Аубакиров Е.А., Василина Г.К., Бурханбеков К.Е. Жидкофазное гидрирование смесей изофтало-, терефталонитрилов на промотированных катализаторах // Изв. НАН РК. Серия химии и технологии – 2016. – № 3 (417). – С. 27-33.
- [3] Суворов Б.В., Букейханов Н.Р. Окислительные реакции в органическом синтезе. - М.:Химия, 1978.- 200 с.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] Бижанов Ф.Б. Гидрирование фталонитрилов на скелетном кобальтовом катализаторе: дис. ... канд. хим. наук. – Алма-Ата, 1962. - 155 с.
- [7] 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.
- [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. Каталитический синтез алифатических и ароматических аминов под давлением водорода: дисс. ... докт. хим. наук: 02.00.15 – Алматы: КазНУ, 2010. - 239 с.

- [11] Абильтин Т.С. Гидрогенизация бензонитрила на Ni-Nb катализаторе под давлением водорода // Вестник КазНУ. - 2011. - №1 (61). - С.476-479.
- [12] Абильтин Т.С. Каталитическое восстановление динитрила терефталевой кислоты // Промышленность Казахстана. - 2006. - №3(36). - С. 68-70.
- [13] Клюев 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.
- [14] Фрейдлин Л.Х., Сладкова Т.А. Каталитическое восстановление динитрилов // Успехи химии. - 1964. - Т. 33, № 6. - С. 664-686. [15]
- [15] Абильтин Т.С., Аубакиров Е.А., Тапмухамбетова Ж.Х., Жакирова Н.К. Гидрирование терефталонитрила в различных по природе растворителях под давлением водорода // Изв. НАН РК. Серия химии и технологии – 2014. – № 6 (406). – С. 53-61.
- [16] Кусепов А.К. Гидрогенизация алифатических нитрилов под давлением водорода: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.15. – Алма-Ата: ИОКЭ, 1983. - 114 с.
- [17] 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.
- [18] Швеиц И.С. Исследование промотированных скелетных никелевых катализаторов в реакциях гидрирования: автореф. дисс. ...канд. хим. наук. – Алма-Ата, 1973. - 27 с.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] Дорфман Я.А. Катализаторы и механизмы гидрирования и окисления. - Алма-Ата: Наука, 1984. - 352 с.

REFERENCES

- [1] Abildin T. S. Liquid phase hydrogenation of nitriles on promoted nickel Reney catalysts. Information // The Uzbek Chemical Journal. - 2008. - №2. - P. 40-44.
- [2] Abildin T.S., Zhubanov K.A., Aubakirov E.A., Vasilina G.K., Burhanbekov K.E. Liquid-phase hydrogenation of mixtures isophthalo-, terephthalonitriles on promoted catalysts // News of the Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. Series chemistry and technology - 2016. - № 3 (417). - P. 27-33.
- [3] Suvorov B. V., Bukeikhanov N. R. Oxidation reactions in organic synthesis. – Moscow: Chemistry, 1978. – 200 p.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] Bizhanov F. B. Hydrogenation of phthalonitriles on skeletal cobalt catalyst: dis. ... candidate of chem. sciences: 02.035. - Alma-Ata: IPC, 1962. - 155 p.
- [7] Abildin T.S., Kusepov A.K., Zhubanov K.A. About some the regularities of the reaction of hydrogenation of nitriles under hydrogen pressure // News of the Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. Series chemistry. 2002. № 2. P. 43-63.
- [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] Abildin T.S. Catalytic synthesis of aliphatic and aromatic amines under hydrogen pressure: dis. ... doctor of chem. science.: 02.00.15 - Almaty: KazNU, 2010. -239 p.
- [11] Abildin T. S. Hydrogenation of benzonitrile on a Ni-Nb catalyst under hydrogen pressure// KazNU bulletin. Chem. series – 2011. – N1(61). - p.476-479.
- [12] Abildina T. S. The catalytic reduction of the dinitrile of terephthalic acid // Industry of Kazakhstan. – 2006. – № 3 (36). – P. 68-70.
- [13] 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.
- [14] Freidlin L. H., Sladkova T. A. The catalytic reduction of nitriles // Russian Chemical. 1964. V. 33, № 6. – P. 664-686.
- [15] Abildin T.S., Aubakirov E.A., Tashmuhambetova J.Kh., Zhakirova N.K. Hydrogenation of terephthalonitrile in the solvents with different nature under the hydrogen pressure // News of the Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. Series chemistry and technology - 2014. - № 6 (406). - P. 53-61.
- [16] Kusepov A.K. Hydrogenation of aliphatic nitriles under hydrogen pressure: dis. ... cand. chem. sciences: 02.00.15. - Alma-Ata: IOEK, 1983. - 114 p
- [17] 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.

[18] Cshvets I.S. The research promoted Raney nickel catalyst for hydrogenation reactions: aut. diss. ... cand. chem. science: 02.00.15. – Alm-Ata: IOKE, 1973. – 27 p.

[19] 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.

[20] Pushkarev G.A., Fasman A.B. The activity and selectivity of multicomponent Raney nickel catalysts. [Aktivnost i selektivnost mnogokomponentnyh nikel'nykh katalizatorov Reneya]. // Catalytic and adsorption properties of the metals of Group VIII: collection of scientific papers. / Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry. – Alm-Atay: Nauka, 1980. – T.20. - P. 34-43.

[21] Hochard F., Jobic H., Massardier J., Renouprez. A. G. Gas phase hydrogenation of acetonitrile on Raney nickel catalysts reactive hydrogen // J. of Molecular Catalysis A: Chemical 95. - 1995. - P. 165-172.

[22] Dorfman Ya.A. Catalysis and mechanisms of hydrogenation and Oxydation– Alma-Ata: Nauka, 1984. -352 p.

ӘОЖ: 541.128:547.239:661.18:661.717.3

^{1,2}Т.С. Әбілдин, ¹Г.Қ. Василина, ²М.А. Елубай,
²М.А. Сулейменов, ¹Қ. Мұхитов, ²М. Қажыбаева, ²Д. Жаркенова

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан;
²С. Торайғыров атындағы Павлодар мемлекеттік университеті, Павлодар қ., Қазақстан

АРОМАТТЫ МОНО-, ДИНИТРИЛДЕРДІ ТҮРЛЕНГЕН НИКЕЛЬ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДА СУТЕК ҚЫСЫМЫНДА ГИДРЛЕУ

Аннотация. Ароматты моно-, динитрилдерді спирте түрленген никель катализаторларында сутек қысымында аммиактың қатысында гидрлеу нәтижелерін салыстыру жасалынды.

Нитрилдердің молекулалық салмағы өскен сайын және құрылысының күрделіленуіне байланысты олардың гидрлену жылдамдығы төмендейтіндігі анықталды. Зерттелген нитрилдер гидрлену жылдамдығының төмендеуі бойынша келесі ретпен орналасады: бензонитрил > изофталонитрил > терефталонитрил > изофталонитрил: терефталонитрил = 50:50.

Метанолда нитрил:аммиак = 1:3 (г/г) ара қатынасында, 4,0 МПаН₂ және 333 К-де Ni-Nb_{ок} катализаторында бензиламиннің шығымы 98-99 %, м-, п-ксилилендиаминдер қоспасының шығымы 95-96 % құрайтындығы көрсетілді.

Түйін сөздер: бензонитрил, изофтало-, терефталонитрилдер, бензиламин, м-, п-ксилилендиаминдер, моно-, динитрилдер, моно-, диаминдер, катализатор, гидрлеу.