

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} (A-3) (Ni:Ti:Al=47:3:50)3		Ni-Nb _{ск} (H-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].

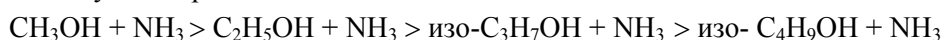
Из данных табл. 1 видно, что выход бензиламина и скорость гидрирования бензонитрила растет с увеличением концентрации аммиака. Максимальный выход целевого продукта (бензиламина) 97-99 % соответствует весовому соотношению нитрил:аммиак, равном 1:3.

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.