

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.