

ISSN 2224-5286

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

# Х А Б А Р Л А Р Ы

---

---

## ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

## NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ  
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ  
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES  
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**3 (417)**

**МАМЫР – МАУСЫМ 2016 ж.  
МАЙ – ИЮНЬ 2016 г.  
MAY – JUNE 2016**

**1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН  
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА  
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947**

**ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ  
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД  
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR**

**АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА  
АЛМАТЫ, НАН РК  
ALMATY, NAS RK**

Б а с р е д а к т о р

ҚР ҰҒА академигі  
**М. Ж. Жұрынов**

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әдекенов С.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ғазалиев А.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ерғожин Е.Е.** (бас редактордың орынбасары); хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пірәлиев К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баешов А.Б.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Бүркітбаев М.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Жүсіпбеков У.Ж.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Итжанова Х.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Молдахметов М.З.**, техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; мед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Рахымов К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сатаев М.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Тәшімов Л.Т.**; хим. ғ. докторы, проф. **Мансұров З.А.**; техн. ғ. докторы, проф. **Наурызбаев М.К.**

Р е д а к ц и я к е ң е с і:

Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Агабеков В.Е.** (Беларусь); Украинаның ҰҒА академигі **Волков С.В.** (Украина); Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Жоробекова Ш.Ж.** (Қырғызстан); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Манташян А.А.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Туртэ К.** (Молдова); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Фарзалиев В.** (Әзірбайжан); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Халиков Д.Х.** (Тәжікстан); хим. ғ. докторы, проф. **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы); философия ғ. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

Главный редактор

академик НАН РК

**М. Ж. Журинов**

Редакционная коллегия:

доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Адекенов**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора); доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **К.Д. Пралиев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Б. Башов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.М. Буркитбаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **У.Ж. Джусипбеков**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.И. Итжанова**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.З. Мулдахметов**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Д. Рахимов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Л.Т. Ташимов**; доктор хим. наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор техн. наук, проф. **М.К. Наурызбаев**

Редакционный совет:

академик НАН Республики Беларусь **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик НАН Украины **С.В. Волков** (Украина); академик НАН Кыргызской Республики **Ш.Ж. Жоробекова** (Кыргызстан); академик НАН Республики Армения **А.А. Манташян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **К. Туртэ** (Молдова); академик НАН Азербайджанской Республики **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик НАН Республики Таджикистан **Д.Х. Халиков** (Таджикистан); доктор хим. наук, проф. **В.Н. Нараев** (Россия); доктор философии, профессор **Полина Прокопович** (Великобритания); доктор хим. наук, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии». ISSN 2224-5286

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,  
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

---

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2016

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,  
Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,  
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail: [orgcat@nursat.kz](mailto:orgcat@nursat.kz)

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

Editor in chief

**M. Zh. Zhurinov**,  
academician of NAS RK

Editorial board:

**S.M. Adekenov**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Ye.Ye. Yergozhin**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK (deputy editor); **K.D. Praliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.B. Bayeshov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.M. Burkhitbayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **U.Zh. Zhusipbekov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Kh.I. Itzhanova**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Z. Muldakhmetov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **K.D. Rakhimov**, dr. med. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.I. Satayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **L.T. Tashimov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.A. Mansurov**, dr. chem. sc., prof.; **M.K. Nauryzbayev**, dr. eng. sc., prof.

Editorial staff:

**V.Ye. Agabekov**, NAS Belarus academician (Belarus); **S.V. Volkov**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **Sh.Zh. Zhorobekov**, NAS Kyrgyzstan academician (Kyrgyzstan); **A.A. Mantashyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **K. Turte**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Farzaliyev**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **D.Kh. Khalikov**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **V.N. Narayev**, dr. chem. sc., prof. (Russia); **Pauline Prokopovich**, dr. phylos., prof. (UK); **Marek Sikorski**, dr. chem. sc., prof. (Poland)

**News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.**  
**ISSN 2224-5286**

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,  
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

---

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2016

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky  
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,  
e-mail: [orgcat@nursat.kz](mailto:orgcat@nursat.kz)

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

## 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**<sup>1,2</sup>T.S. Abildin, <sup>2</sup>K.A. Zhubanov, <sup>1,2</sup>E.A. Aubakirov,  
<sup>1,2</sup>G.K. Vasilina, <sup>1,2</sup>K.E. Burkhanbekov<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University<sup>2</sup>Research 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<sub>sk</sub> was 2-3 times higher than Ni-Ti<sub>sk</sub> and Ni-Mg<sub>sk</sub> and 4-5 times higher than the activity of Ni-Raney (Ni<sub>sk</sub>).

It is shown that in aliphatic alcohols (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) in a ratio of nitrile : ammonia = 1: 3 (g/g), P (H<sub>2</sub>) = 4.0 MPa and T = 80 °C output of m-, p-xylylenediamine is on Ni-Nb<sub>ck</sub> 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**<sup>1,2</sup>Т.С. Абильдин, <sup>2</sup>К.А. Жубанов, <sup>1,2</sup>Е.А.Аубакиров,  
<sup>1,2</sup>Г.К.Василина, <sup>1,2</sup>К.Е. Бурханбеков<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби<sup>2</sup>НИИ 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<sub>ck</sub>, Ni-Nb<sub>ck</sub>) в спиртовой среде под давлением водорода в присутствии аммиака.

Установлено, что активность Ni-Nb<sub>ck</sub> катализатора в 2-3 раза выше, чем Ni-Ti<sub>ck</sub> и в 4-5 раза выше активности Ni<sub>ck</sub>.

Показано, что в алифатических спиртах (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) при соотношении нитрил:аммиак = 1:3 (г/г), 4,0 МПаH<sub>2</sub> и 80 °C выход m-, p-ксилилендиаминов составляет на Ni-Nb<sub>ck</sub> 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 малая изученность кинетики гидрирования нитрильной группы, жесткие условия проведения процесса и недостаточно высокий выход целевого продукта ( $P_{H_2} = 10,0-20,0$  МПаН<sub>2</sub>,  $T = 120-150^{\circ}\text{C}$ , выход м-, п-ксилилендиаминов 80-90 %).

В работе [6] описан каталитический способ получения м-ксилилендиамина из изофталонитрила на Ni / кизельгур при  $80-100^{\circ}\text{C}$ , 8,0 МПаН<sub>2</sub> 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 / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Pd-Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при  $120-130^{\circ}\text{C}$ , 22,0 МПаН<sub>2</sub> 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 / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $60-100^{\circ}\text{C}$ , 10,0-13,0 МПаН<sub>2</sub>) 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 + NH<sub>3</sub>.

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 МПаН<sub>2</sub> 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<sub>ск</sub>) 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<sub>ск</sub> и Ni-Nb<sub>ск</sub> скорость гидрирования изофтало-, терефталонитрилов к моменту полугидрирования становится на порядок ниже первоначальной; опыт заканчивается поглощением рассчитанного количества водорода. По активности катализатор Ni-Nb<sub>ск</sub> оказался в 5 раз активнее Ni<sub>ск</sub>, а Ni-Ti<sub>ск</sub> – почти в 2-3 раза (Таблица 1). Из данных табл. 1 видно, что катализаторы Ni-Ti<sub>ск</sub> и Ni-Nb<sub>ск</sub> являются более активными и селективными по сравнению с Ni-скелетным. Выход целевого продукта на Ni-Ti<sub>ск</sub> составляет 89-90 %, на катализаторе Ni-Nb<sub>ск</sub> - 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 <sub>ск</sub> (Ni:Al=50:50)	100	68-69
Ni-Ti <sub>ск</sub> (Ni:Ti:Al=47:3:50)	55	89-90
Ni-Nb <sub>ск</sub> (Ni: Nb:Al=45:5:50)	22	95-97

Условия:  $P_{H_2} = 4,0$  МПаН<sub>2</sub>, T = 80 °С, соотношение динитрил:аммиак = 1:3 (г/г)

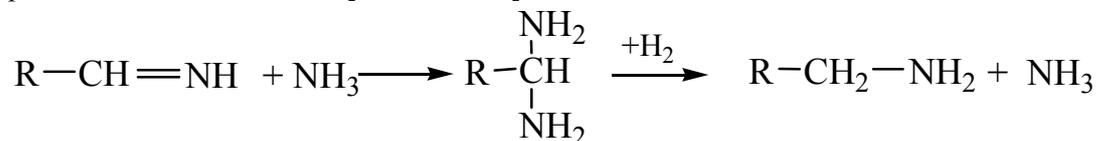
Установлено, что на катализаторах Ni-Ti<sub>ск</sub> и Ni-Nb<sub>ск</sub> гидрирование изофтало-, терефталонитрилов протекает с уменьшающейся во времени скоростью, поглощается рассчитанное количество водорода. Гидрирование начинается с очень большой скоростью до поглощения двух молей водорода на моль 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:





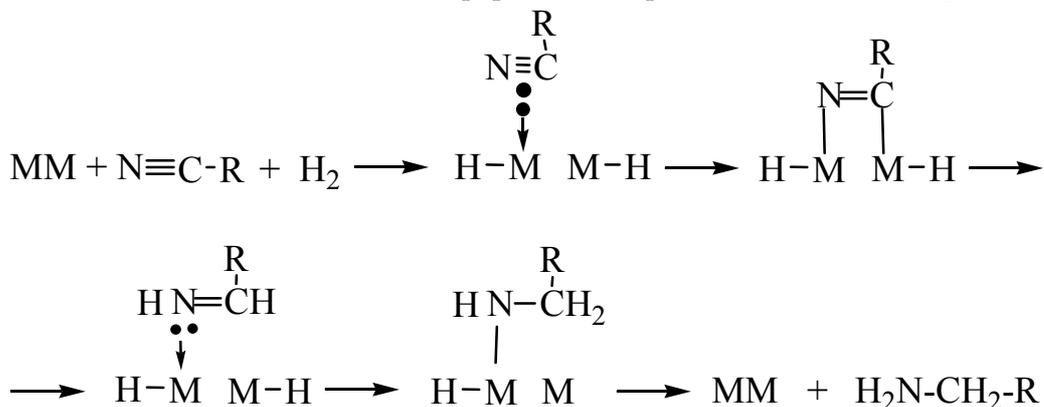
водородом переходит во вторичный амин. Возможно также взаимодействие вторичного амина с альдимином [5, 9-13]. Реакционно-активный альдимин, взаимодействуя с аммиаком, образует неустойчивое соединение, которое легко переходит в первичный амин, взаимодействуя с водородом и отщепляя аммиак [1, 5, 9,10, 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<sub>ск</sub> и Ni-Nb<sub>ск</sub> катализаторов многие авторы связывают с изменением соотношения алюминидов NiAl<sub>3</sub> и Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> в сплаве в сторону увеличения фазы NiAl<sub>3</sub>, 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<sub>ск</sub>, 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 H<sub>2</sub> 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<sub>ск</sub>, Ni-Nb<sub>ск</sub>) 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<sub>ск</sub> катализатора в 2-3 раза выше, чем Ni-Ti<sub>ск</sub> и в 4-5 раза выше активности Ni-Ренея (Ni<sub>ск</sub>).

Показано, что в изученных условиях проведения эксперимента (4,0 МПаН<sub>2</sub> 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 (С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>) при соотношении нитрил:аммиак = 1:3 (г/г) выход м-ксилилендиамина составляет на Ni-Nb<sub>ср</sub> 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-ксилилендиамины → 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- ксилилендиаминов /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.Кл<sup>3</sup> С07 С87/50. Способ получения ксилилендиаминов /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] Швеи 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 / Iakushkin 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.Kl<sup>3</sup> 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  $\beta$ -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 СҮЙІҚФАЗАЛЫҚ ГИДРЛЕУ**

<sup>1,2</sup>Т.С. Әбілдин, <sup>2</sup>Қ.А. Жұбанов, <sup>1,2</sup>Е.А. Әубәкіров,  
<sup>1,2</sup>Г.Қ. Василина, <sup>1,2</sup>Қ.Е. Бурханбеков

<sup>1</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті;

<sup>2</sup>Жаңа 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<sub>ск</sub>, Ni-Nb<sub>ск</sub>) спиртті ортада аммиактың қатысында сутек қысымында гидрлеу реакциянын зерттеуі жүргізілді.

Ni-Nb (5% Nb) катализаторының белсенділігі Ni-Ti<sub>ск</sub> карағанда 2-3 есе жоғары, ал Ni<sub>ск</sub> белсенділігінен 4-5 есе жоғары екендігі анықталды.

Алифатты спирттерде (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) нитрил:аммиак =1:3 (г/г) ара қатынасында, 4,0 МПаН<sub>2</sub> және 80<sup>0</sup>С-да м-, п-ксилилендиаминдердің шығымы Ni-Nb<sub>ск</sub> катализаторында 95- 97 % құрайтындығы көрсетілді. Спирттің молекулалық массасының жоғарылауымен изофтало-, терефталонитрилдердің еріткіште гидрлену жылдамдығы төмендейді.

Поступила 23.05.2016 г.

### **Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan**

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct ([http://publicationethics.org/files/u2/New\\_Code.pdf](http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf)). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.