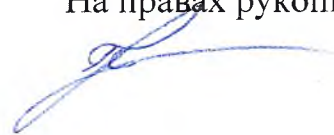


Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Волгоградский государственный технический университет»

На правах рукописи



Панов Александр Олегович

РАЗРАБОТКА НЕПРЕРЫВНЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ  
ВТОРИЧНЫХ И ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ В ПРИСУТСТВИИ ХИМИЧЕСКИ  
ВОССТАНОВЛЕННЫХ МЕДЬ- И НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ

2.6.10. Технология органических веществ

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель

д.х.н. Мохов Владимир Михайлович

Волгоград – 2025

## Оглавление

|                                                                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Список сокращений и условных обозначений.....                                                                                                                               | 4  |
| Введение.....                                                                                                                                                               | 5  |
| Глава 1. Способы получения вторичных и третичных аминов в присутствии гетерогенных катализаторов и пути их совершенствования (Обзор научной и технической литературы) ..... | 11 |
| 1.1 Аминирование спиртов .....                                                                                                                                              | 14 |
| 1.2 Восстановительное аминирование карбонильных соединений.....                                                                                                             | 20 |
| 1.3 Восстановительное алкилирование нитросоединений .....                                                                                                                   | 23 |
| 1.4 Восстановление и восстановительное алкилирование нитрилов .....                                                                                                         | 26 |
| 1.5 Выводы из обзора научно-технической литературы.....                                                                                                                     | 30 |
| Глава 2. Непрерывные процессы получения вторичных и третичных аминов методами восстановительного N-алкилирования.....                                                       | 32 |
| 2.1 Получение катализаторов методом химического восстановления.....                                                                                                         | 32 |
| 2.2 Получение N-алкиланилинов методом восстановительного алкилирования нитроаренов .....                                                                                    | 36 |
| 2.2.1 Восстановительное алкилирование нитроаренов.....                                                                                                                      | 36 |
| 2.2.2 Восстановление нитроаренов .....                                                                                                                                      | 46 |
| 2.3 Получение несимметричных вторичных аминов методом восстановительного алкилирования нитрилов .....                                                                       | 49 |
| 2.3.1 Восстановительное алкилирование нитрилов спиртами .....                                                                                                               | 49 |
| 2.3.2 Восстановительное алкилирование нитрилов карбонильными соединениями .....                                                                                             | 62 |
| 2.4 Получение симметричных вторичных аминов гидрированием алифатических и ароматических нитрилов.....                                                                       | 63 |
| 2.4.1 Гидрирование нитрилов .....                                                                                                                                           | 63 |
| 2.4.2 Диспропорционирование аминов.....                                                                                                                                     | 73 |
| 2.4.3 Гидрирование иминов и енаминов.....                                                                                                                                   | 77 |
| 2.5 Получение несимметричных вторичных и третичных аминов восстановительным аминированием нитрилов.....                                                                     | 80 |
| 2.5.1 Восстановительное аминирование нитрилов.....                                                                                                                          | 80 |
| 2.5.2 Кросс-сочетание аминов .....                                                                                                                                          | 83 |

|                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.6 Получение вторичных и третичных аминов прямым алкилированием аминов спиртами .....      | 86  |
| 2.6.1 Алкилирование аминов спиртами.....                                                    | 86  |
| 2.6.2 Восстановительное аминирование карбонильных соединений.....                           | 94  |
| Глава 3. Технологические аспекты получения вторичных и третичных аминов.....                | 96  |
| Глава 4. Экспериментальная часть .....                                                      | 101 |
| 4.1 Реактивы и материалы .....                                                              | 101 |
| 4.2 Приготовление катализаторов .....                                                       | 101 |
| 4.3 Методика проведения анализов.....                                                       | 105 |
| 4.4 Методика проведения экспериментов .....                                                 | 105 |
| 4.4.1 Проведение процесса восстановительного алкилирования и гидрирования нитроаренов ..... | 106 |
| 4.4.2 Проведение процесса восстановительного алкилирования нитрилов.....                    | 109 |
| 4.4.3 Проведение процесса гидрирования нитрилов.....                                        | 114 |
| 4.4.4 Проведение процесса диспропорционирования аминов .....                                | 116 |
| 4.4.5 Проведение процесса гидрирования иминов и енаминов .....                              | 118 |
| 4.4.6 Проведение процесса восстановительного аминирования нитрилов.....                     | 120 |
| 4.4.7 Проведение процесса кросс-сочетания аминов.....                                       | 122 |
| 4.4.8 Проведение процесса алкилирования аминов спиртами .....                               | 125 |
| 4.4.9 Проведение процесса восстановительного аминирования карбонильных соединений.....      | 134 |
| Заключение .....                                                                            | 136 |
| Список литературы .....                                                                     | 138 |

## Список сокращений и условных обозначений

X – степень превращения реагента (конверсия), %

S – селективность (интегральная) образования продукта реакции, %

f – выход продукта реакции от стехиометрии, %

УП – удельная производительность катализатора по продукту,  
кг/(кг<sub>кат</sub>·ч)

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

EDS – энергодисперсионная спектроскопия

XRF – рентгенофлуоресцентный анализ

ГЖХ – газожидкостная хроматография

ГХ-МС – хромато-масс-спектрометрия

## Введение

**Актуальность темы.** Вторичные и третичные амины находят широкое применение как полупродукты в органическом синтезе, в производстве полимерных материалов и фармакологических препаратов. Наиболее широко для их получения применяется группа методов, включающая прямое алкилирование аминов кислородсодержащими соединениями или восстановление азотистых функциональных групп в аминогруппы с последующим их алкилированием. Существующие промышленные процессы производства аминов обычно проводятся на гетерогенных катализаторах. Основным преимуществом этих процессов является возможность их проведения на таких катализаторах, как Pt, Pd, Ni, Cu, и Co на носителях в непрерывном режиме, что упрощает управление ими. В литературе описан непрерывный способ получения N-метиланилинов восстановительным алкилированием нитробензола метанолом на меднохромных катализаторах. В непрерывном режиме также осуществляется получение симметричных ди- и триалкиламинов алкилированием аммиака спиртами на  $Al_2O_3$  или алюмосиликатах. Для получения продуктов более сложного строения применяются периодические и многостадийные процессы, ключевым недостатком которых являются низкая эффективность существующих катализаторов. Для интенсификации и повышения энергоэффективности процессов получения вторичных и третичных аминов рекомендуется их перенос в непрерывные условия и проведение их при атмосферном давлении.

В связи с этим актуальной задачей химической технологии является разработка непрерывных процессов получения вторичных или третичных аминов, которая может быть решена на основе применения новых катализаторов, способных эффективно работать при атмосферном давлении.

**Степень разработанности темы исследования.** В настоящее время большинство работ посвящено усовершенствованию процессов восстановительного алкилирования, путем разработки новых катализаторов.

Однако большинство из них сосредоточено на процессах, осуществляемых в периодическом режиме и при повышенных давлениях (К.-i. Shimizu et al, J. Krupka et al). Среди исследований непрерывных процессов можно выделить работы В.А. Тарасевича и Н.Г. Козлова с соавторами по восстановительному аминированию кислородсодержащих соединений нитрилами и оксимами на гетерогенных катализаторах в установке проточного типа под давлением водорода 1-1,5 МПа.

Исследования, проведенные ранее на кафедре ТОНС ВолгГТУ, показали, что применение нанесенных металлических катализаторов, полученных методом химического восстановления активной металлической фазы, позволяет эффективно осуществлять непрерывные процессы гидрирования непредельных углеводородов при атмосферном давлении и умеренных температурах с высокими показателями удельной производительности. Однако, применение данного подхода для получения катализаторов непрерывных процессов получения вторичных и третичных аминов описано в литературе не было.

**Цель работы** состоит в разработке эффективных непрерывных однореакторных процессов получения вторичных и третичных аминов восстановительным алкилированием нитроаренов и нитрилов спиртами, восстановительным аминированием нитрилов, а также гидрированием нитрилов и прямым алкилированием аминов, в присутствии химически восстановленных медь- и никельсодержащих катализаторов.

**Задачи исследования:**

- 1) Разработка активных, селективных и стабильных катализаторов для непрерывных процессов получения вторичных и третичных аминов.
- 2) Исследование непрерывных процессов восстановительного алкилирования нитроаренов и нитрилов спиртами на нанесенных медь- и никельсодержащих катализаторах.
- 3) Изучение схемы химических превращений процессов восстановительного алкилирования нитроаренов и нитрилов спиртами, а

также восстановительного аминирования нитрилов в условиях непрерывного процесса путём исследования изолированных реакций, входящих в общую химическую схему.

4) Разработка непрерывных процессов гидрирования алифатических и ароматических нитрилов и прямого алкилирования аминов алифатическими спиртами в присутствии нанесенных медь- и никельсодержащих катализаторов.

5) Изучение непрерывного процесса получения несимметричных вторичных и третичных аминов методом восстановительного аминирования нитрилов в присутствии никельсодержащих катализаторов.

6) Разработка основ технологии непрерывного получения дибензиламина гидрированием бензонитрила в реакторе вытеснения проточного типа на никель-медном катализаторе.

**Научная новизна:** впервые установлено, что применение нанесенных химически восстановленных никелевых и медных катализаторов позволяет осуществлять непрерывное одностадийное получение вторичных и третичных аминов восстановительным алкилированием нитроаренов и нитрилов алифатическими спиртами, прямого алкилирования аминов спиртами, а также восстановлением и восстановительным аминированием нитрилов при атмосферном давлении водорода с выходом до 100%.

Для вышеуказанных процессов, протекающих на химически восстановленных медь- и никельсодержащих катализаторах, были предложены и экспериментально подтверждены схемы химических превращений.

**Теоретическая и практическая значимость:**

Разработаны новые подходы к созданию медных и никелевых катализаторов для получения алифатических и алкилароматических аминов, проявляющих высокую активность, селективность и стабильность в непрерывном режиме работы реактора при атмосферном давлении водорода, что вносит вклад в науку о технологии органических веществ.

На основе проведенных исследований были разработаны технологические основы новых непрерывных одnoreакторных процессов получения широкого ряда вторичных и третичных аминов методами восстановительного алкилирования нитроаренов спиртами, восстановительного алкилирования нитрилов, восстановления нитрилов, восстановительного аминирования нитрилов и прямого алкилирования аминов спиртами на разработанных медь- и никельсодержащих катализаторах с выходами до 100% и удельной производительностью до 3,25 кг/(кг<sub>кат</sub>·ч).

**Личный вклад автора** заключается в выполнении экспериментальных исследований, обработке и интерпретации данных физико-химических методов анализа, выполнении расчетов, обобщении и анализе полученных результатов, подготовке и написании научных публикаций, рукописи диссертации и представлении результатов на конференциях.

**Методология и методы исследования.** Методология исследований заключается в разработке на основе эксперимента новых непрерывных способов получения вторичных и третичных аминов в проточном реакторе на разработанных никель- и медьсодержащих катализаторах. Для исследования состава реакционной смеси использовали метод ГЖХ на хроматографе «Кристаллюкс-4000М». Для установления строения компонентов реакционной смеси применялся хромато-масс спектрометр Хроматэк-Кристалл 5000 225238 (ЭУ, 70эВ). Микрофотографии наночастиц никеля, стабилизированных на поверхности твердых носителей, были получены на электронном микроскопе Versa 3D. Рентгенофлуоресцентный анализ (XRF) проводился на приборе Shimadzu EDX-8000.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1) эффективные непрерывные процессы получения вторичных и третичных аминов при атмосферном давлении на разработанных стабильных нанесенных никелевых и медных катализаторах;

2) доказательство схемы химических превращений в процессах восстановительного алкилирования нитроаренов и нитрилов на исследуемых катализаторах путем изучения протекания на них изолированных реакций;

3) экспериментально найденные параметры технологического режима процессов, обеспечивающие наибольшую селективность и выход целевых аминов по реакциям восстановительного алкилирования нитроаренов, нитрилов или алкилирования аминов спиртами, восстановления и восстановительного аминирования нитрилов.

**Достоверность полученных выводов и рекомендаций** обусловлена широкой апробацией результатов и надежностью использованных экспериментальных методов исследования; взаимной согласованностью полученных экспериментальных данных.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались и обсуждались на XIV конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 9-12 апреля 2024 г.), 5-ой Российской конференции по медицинской химии с международным участием «МедХим-Россия 2021» (г. Волгоград, 16-19 мая 2022 г.), VIII научной конференции молодых учёных «Инновации в химии: достижения и перспективы – 2017» (г. Москва, 10-14 апреля 2017 г.), XX Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием) (г. Нижний Новгород, 18-20 апреля 2017 г.), XI конкурсе проектов молодых учёных (г. Москва, 24 октября 2017 г.), открытом конкурсе-конференции научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров ИНЭОС OPEN SELECT. (г. Москва, 20-23 ноября 2017 г.), XXI Региональной конференции молодых исследователей Волгоградской области (г. Волгоград, 8-11 ноября 2016 г.), VI Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (г. Чебоксары, 24-25 ноября 2016 г.)

**Публикация результатов.** По теме исследования опубликовано 33 печатные работы, из них 21 статья в научных изданиях, включенных в

перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций, в том числе 9 статей, рецензируемых в Scopus/Web of Science, 3 патента РФ и 9 тезисов докладов научных конференций.

**Благодарности.** Автор выражает благодарность к.х.н., доценту Небыкову Д.Н. и д.х.н., профессору Шишкину Е.В. (кафедра ТОНС ВолгГТУ) за участие в обсуждении результатов исследований, д.х.н., в.н.с., доценту Луценко И.А. и м.н.с. Кошенсковой К.А. (ИОНХ имени Н. С. Курнакова РАН, лаборатория химии координационных полиядерных соединений) за синтез и анализ структуры координационных соединений меди.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-00242), а также Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZUS-2023-0007 на основании Соглашения номер 075-03-2024-126 от 17.01.2024 с изменениями).

**Структура и объем диссертации.** Диссертация изложена на 150 страницах, содержит 22 рисунка, 16 таблиц, включает введение, 4 главы, заключение, список литературы из 101 источника.

## **Глава 1. Способы получения вторичных и третичных аминов в присутствии гетерогенных катализаторов и пути их совершенствования (Обзор научной и технической литературы)**

Вторичные и третичные амины получили широкое применение в качестве полупродуктов в химической промышленности, используются в производстве пестицидов и гербицидов в сельском хозяйстве, получении ПАВ, ускорителей вулканизации, антиоксидантов, ингибиторов коррозии, абсорбентов, экстрагентов, растворителей и др. [1, 2]. Так, ди-*n*-пропиламин и ди-*изо*-бутиламин используются главным образом в синтезе гербицидов. Ди-*n*-бутиламин применяется в синтезе сульфенамидных ускорителей вулканизации. N,N-Диметилциклогексиламин является катализатором уретанообразования, в частности в производстве пенополиуретанов [3,4]. Отдельно следует отметить роль аминов в производстве фармакологических препаратов, поскольку аминогруппы присутствуют в структуре большинства биологически активных веществ. Так, более 75% действующих веществ из 200 наиболее продаваемых лекарств содержат различные аминогруппы, которые играют важную роль в их активности [5].

Наиболее подробно структура производства и способы получения в промышленности освещены в научно-технической литературе для низших алифатических аминов, а также анилина и его производных. По данным источника [3] мировое производство алифатических аминов C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> составляет более чем 2 млн. т/год. При этом производственные мощности по алифатическим аминам, включая жирные амины, но исключая метиламины, оценивается более чем в 500 000 т/год [4]. С экономической точки зрения, отрасль алифатических аминов представляет собой многомиллиардный рынок, который неуклонно растет с годовым темпом прироста 5-6% в год [6]. В свою очередь, производство анилина и его производных оценивается более, чем 4,5 млн тонн в год [5].

В настоящее время промышленное производство аминов реализуется различными способами с использованием множества различных типов сырья. Примеры применения различных процессов для получения некоторых промышленно значимых аминов в промышленном масштабе представлены в таблице 1 [7].

Таблица 1 – Процессы получения низших алкиламинов

| Продукт                     | Сырье                           | Процесс                                       |
|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------|
| Этиламины                   | Этанол                          | Аминирование спирта                           |
|                             | Ацетальдегид                    | Восстановительное аминирование                |
| <i>n</i> -пропиламин        | <i>n</i> -Пропанол              | Аминирование спирта                           |
| Ди- <i>n</i> -пропиламин    | пропионитрил                    | Гидрирование                                  |
| <i>Изо</i> -пропиламин      | <i>Изо</i> -пропанол            | Аминирование спирта                           |
|                             | Ацетон                          | Восстановительное аминирование                |
| <i>n</i> -бутиламин         | <i>n</i> -бутанол               | Аминирование спирта                           |
| <i>Изо</i> -бутиламин       | <i>Изо</i> -бутанол             | Аминирование спирта                           |
| <i>трет</i> -бутиламин      | <i>Изо</i> -бутилен             | Аминирование олефина                          |
|                             |                                 | Реакция Риттера                               |
| Амиламины                   | Амиловый спирт                  | Аминирование спирта                           |
| Циклогексиламин             | Анилин                          | Гидрирование                                  |
|                             | Циклогексанон                   | Восстановительное аминирование                |
|                             | Фенол                           | Гидрирование / восстановительное аминирование |
| Дициклогексиламин           | Анилин                          | Гидрирование                                  |
|                             | Циклогексанол                   | Аминирование спирта                           |
|                             | Циклогексиламин + циклогексанон | Восстановительное аминирование                |
|                             | Фенол + Анилин                  | Гидрирование / восстановительное аминирование |
|                             | Циклогексанон + анилин          | Гидрирование / восстановительное аминирование |
| 2-метилциклогексиламин      | <i>о</i> -толуидин              | Гидрирование                                  |
| N, N-диметилциклогексиламин | Циклогексанон + диметиламин     | Восстановительное аминирование                |
| N-Этилциклогексиламин       | Циклогексанон + моноэтиламин    | Восстановительное аминирование                |
| N, N-диэтилциклогексиламин  | Циклогексанон + диэтиламин      | Восстановительное аминирование                |

Следует отметить, что не все из предложенных способов получения пригодны для производства, как первичных, так и вторичных и третичных аминов. Так, самый старый способ получения аминов – реакция аммиака с алкилгалогенидом, с добавлением водной щелочи для нейтрализации

галогеноводорода, образующегося в результате реакции – промышленно важен только для получения этилендиамина, гомологичных полиаминов и специальных аминов, таких как аллиламин. Причинами такого ограниченного использования являются отсутствие дешевых исходных материалов, проблемы с коррозией и качеством продукции, возникающие при переработке галогенидов и необходимость утилизации побочно получающейся соли. [3,4,7].

Однако, данный способ всё еще привлекает внимание с целью получения неустойчивых в условиях других процессов веществ. Так, авторами [8] разработан способ моно-N-алкилирования первичных алифатических и ароматических аминов алкилгалогенидами в присутствии карбоната цезия. Процесс проводился при температуре 25°C в среде диметилформамида в течение 24 ч. Выход по целевым аминам составил до 73 %.

Аминирование олефинов в промышленности применяется практически только для получения *трет*-бутиламина. Самая современная технология производства низших алкиламинов – катализируемая цеолитом реакция аммиака с олефином, например, изобутиленом, которая применяется в реакторе с неподвижным слоем твердого катализатора в паровой фазе [9]. Условия процесса: аммиак: изобутилен – 1,5:1 (мольн.), температура 300°C и давление 30 МПа. Конверсия изобутилена составляет от 9 до 17% с селективностью по *трет*-бутиламину >95%. [5].

Наиболее частое применение находит реакция спиртов с аммиаком или аминами с образованием соответствующих первичных, вторичных или третичных аминов [10]. Другие методы используются в зависимости от конкретного получаемого амина, доступности сырья, экономики предприятия и способности реализовывать побочные продукты. Среди них основными являются восстановление нитросоединений и нитрилов и восстановительное аминирование карбонильных соединений аммиаком или аминами [11-15]. Эти методы широко применяются как в исследовательских лабораториях, так

и в промышленности. Для синтеза аминов восстановлением в качестве восстановителей использовались как стехиометрические реагенты, такие как гидриды металлов, металлы и муравьиная кислота, так и молекулярный водород. С точки зрения, как экономичности и безопасности, так и тенденций «зелёной химии», молекулярный водород является наиболее предпочтительным восстановителем, поскольку он широко доступен, относительно недорог, а побочным продуктом в большинстве реакций восстановления является вода [5].

Таким образом, исходя из современных тенденций развития технологий производства вторичных и третичных аминов, для дальнейшего детального рассмотрения выбраны следующие способы их получения: аминирование спиртов, восстановительное аминирование карбонильных соединений, восстановительное алкилирование нитросоединений, а также восстановление и восстановительное алкилирование нитрилов.

### 1.1 Аминирование спиртов

Реакция соответствующего спирта с аммиаком в присутствии подходящего катализатора в настоящее время является наиболее распространенным процессом получения низших алкиламинов [3-7, 10]. В этой реакции продуктом всегда является смесь первичного, вторичного и третичного аминов, потому что первичный амин, получающийся изначально, может реагировать далее (схема 1) с одной или двумя молекулами спирта.

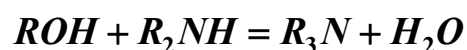
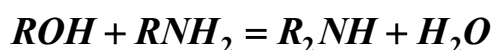
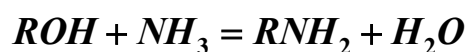


Схема 1.

Тогда как превращение спирта в первичный амин протекает практически без выделения тепла, образование вторичных и третичных аминов является более экзотермическим и, таким образом, более

термодинамически предпочтительным. Кроме того, первичный амин является более нуклеофильным, чем аммиак и, следовательно, имеет более высокую реакционную способность [4,7,10].

Также процесс зачастую осложняется протеканием реакций диспропорционирования аминов (схема 2), приводящих к образованию равновесной смеси аминов.

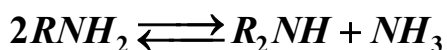


Схема 2.

При этом, обратимость процесса диспропорционирования аминов может применяться на производстве с целью переработки побочных продуктов алкилирования.

Распределение продуктов аминирования спиртов может в определенной степени контролироваться условиями реакции (температура, избыток аммиака, время пребывания). Как правило, характер распределения продуктов, согласно литературным данным [4] имеет вид, представленный на рисунке 1.

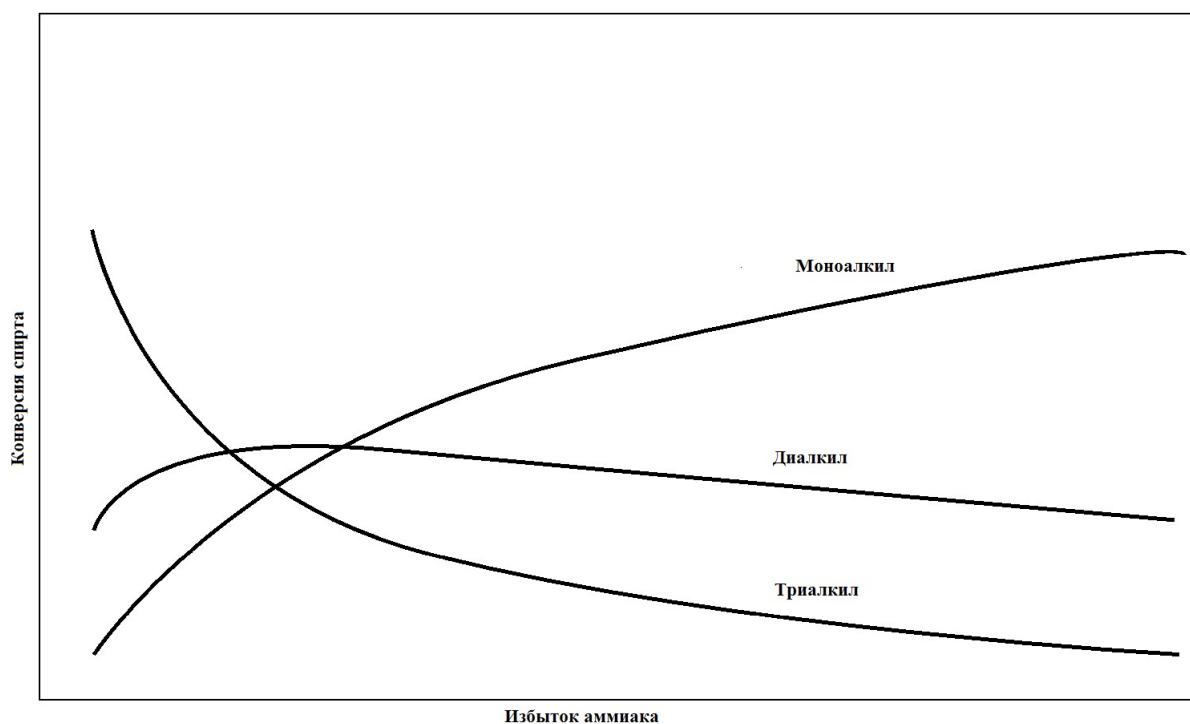


Рисунок 1 – Общий характер распределения продуктов аминирования спиртов [2]

В промышленности реализовано 2 основных способа [4-7] каталитического аминирования спиртов, применяемых преимущественно для получения низших алкиламинов, исходя из применяемого типа катализаторов:

1. Аминирование спиртов в присутствии кислого катализатора (диоксид кремния-оксид алюминия, оксид кремния, оксид алюминия, диоксид титана, оксиды вольфрама, фосфаты, цеолиты и глины).

2. Аминирование спиртов в присутствии металлического или оксидного катализатора гидрирования (кобальт, никель, медь и хромит меди).

В обоих случаях спирт обычно реагирует с аммиаком над неподвижным слоем катализатора при повышенной температуре. Стадия синтеза состоит из систем подачи, испарителей и/или подогревателей, которые пропускают жидкую или газообразную смесь подачи через слой катализатора при необходимом соотношении реагентов, температуре и давлении.

Чтобы получить алкиламины по способу 1, аммиак и спирт непрерывно пропускают через неподвижный слой, содержащий катализатор, в гетерогенной реакции газ-твердое вещество. Молярное отношение аммиака к спирту варьируется от 2:1 до 6:1 в зависимости от желаемого продукта. Рабочие условия поддерживаются в диапазоне от 300 до 500°C и от 7,5 до 35 атм и объемной скорости подачи газа от 500 до 1500 ч<sup>-1</sup>. Выходы смеси аминов достигают 90% [4, 7].

По способу 2 также осуществляется подача водорода на катализатор, чтобы предотвратить его дезактивацию. Молярное отношение водорода обычно находится в диапазоне от 1 до 2,5: 1 по отношению к спирту. Рабочие условия поддерживаются в диапазоне 130-250 °C. Как и в случае 1, выходы обычно находятся в диапазоне 90%. [3-7].

Во всех случаях важной проблемой является разделение сложной реакционной смеси. Как правило, полученная смесь аммиака, воды,

непрореагировавшего спирта и аминов непрерывно разделяется ректификацией. Аммиак, непрореагировавший спирт и любые нежелательные для производителя амины, возвращаются на стадию синтеза (рисунок 2).

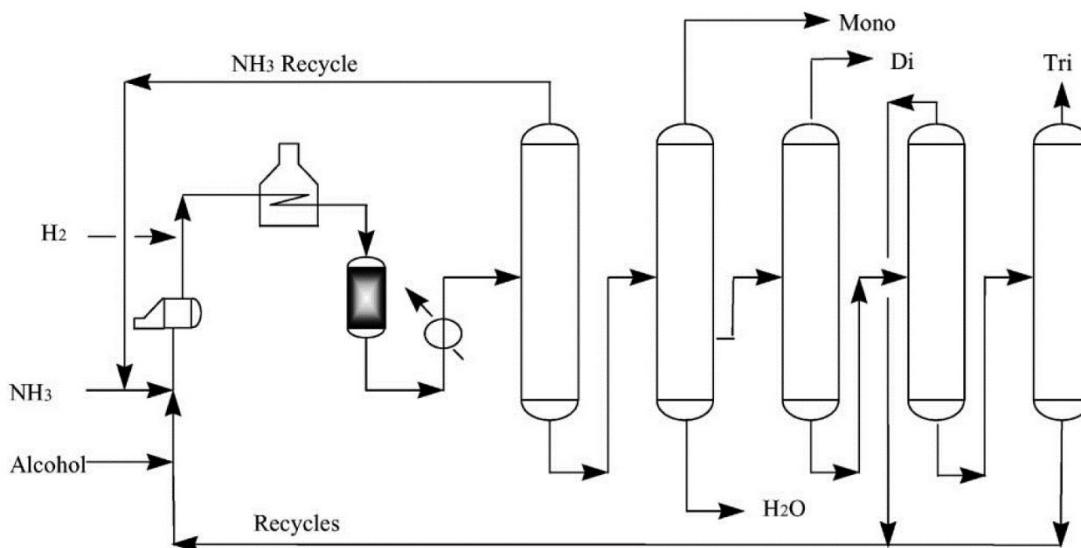


Рисунок 2 – Типовая схема организации процесса получения аминов алкилированием аммиака [5]

Требования к организации стадии разделения варьируются от процесса к процессу в зависимости от побочных продуктов и технических характеристик продукта [7].

Актуальной задачей является разработка новых катализаторов [16], позволяющих расширить применимость процесса аминирования спиртов для получения аминов более сложного строения, поскольку попытки распространить существующие методы, как правило, не приводят к успеху. Одним из недостатков является низкая селективность. Так, применение в качестве катализатора силикагеля при 365-400°C приводит к алкилированию анилина спиртами с конверсией 40-60% и выходами моно- и диалкиланилинов 20-30% и 5-20% соответственно [17].

В качестве катализатора использовался гидроксид меди, нанесенный на оксид алюминия или оксид титана. Реакция между алифатическими спиртами и аминами протекала при 135°C при четырехкратном избытке алканолов в

среде мезитилена в атмосфере аргона в течение 60-1500 мин. Выход продуктов составлял 70-98% [18].

В работе [19] изучен процесс алкилирования анилина и некоторых алифатических аминов алканами различного строения при катализе золотом, нанесенным на различные носители. Найдено, что золото проявляет большую активность по сравнению с нанесенными палладием или рутением. Реакции проводились в течение 5-96 ч при 120–180°C и 5 атм азота в среде толуола, выход продуктов составлял от 50% (алифатические амины и спирты) до 99% (замещенные анилины и бензиловые спирты). Применение платиново-оловянного катализатора при 145°C в среде *o*-ксилола в атмосфере азота в течение 24–48 ч приводит к получению алкиланилинов с выходами 87–95 % [20].

Палладий, нанесенный на оксид железа (III), также показал высокую активность в катализе реакции алкилирования аминов спиртами. Выход алкилированных аминов за 12 ч при 140°C в атмосфере аргона достигал 99% [21].

Интересно использование золота (наночастицы 2-3 нм), нанесенного на оксид титана, в катализе реакции алкилирования аминов в проточно-циркуляционной установке [22]. Алкилирование спиртами протекало при 50 атм и 180-200°C в среде толуола в течение 24 ч. Выход продуктов достигал 92%.

В работе [23] авторами была исследована каталитическая активность хромита меди, полученного при реакции разложения основного аммонийного хромата меди (II), в реакциях восстановительного алкилирования аминов. Реакции проводили при 270-320°C и атмосферном давлении водорода. Выход продуктов достигал 98%. Было показано, что при повышении температуры активность катализатора увеличивается.

Реакция бензилового спирта с анилином при катализе  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  изучалась в работе [24]. При 120°C и мольном соотношении спирт: амин, равном 2:1, в течение 24 ч конверсия исходного амина достигала 100%, при

этом выход целевого продукта находился в интервале 16–94%. Также в катализате были обнаружены побочные продукты – имины, выход которых составлял 6-65%.

Биметаллические наночастицы Ni-Cu, нанесенные на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в присутствии основного сокатализатора показывает высокую активность в процессе алкилирования аминов в атмосфере аргона в ксилоле при 160°C в течение 12 ч. Однако, при 2,5-кратном избытке спирта и в атмосфере аргона образовывался побочный имин (до 30%), а в атмосфере воздуха выход иминов достигал 60% [25].

Авторами [26] предложен непрерывный способ алкилирования этилендиамина различными спиртами в присутствии катализатора CuO–NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученного методом пропитки носителя нитратами металлов с последующим прокаливанием при 750°C и восстановлением водородом. При проведении процесса при температуре 160°C, давлении водорода 10 атм и мольном соотношении спирт: амин, равном 1:3 для спиртов C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> выходы моноалкилированных продуктов составляли 80%.

В работе [27] описан биметаллический катализатор Ni/Cu-MCM-41, приготовленный методом соосаждения с последующим прокаливанием при 540°C. Так, при проведении реакции алкилирования анилина бензиловым спиртом (соотношение 1:1.2 (мольн.)) в запаянной трубке в присутствии *трет*-бутилата калия и толуола в атмосфере аргона. Выход N-бензиланилина при проведении реакции в течение 24 ч при 130°C составил 92%.

В работе [28] описано применение в качестве катализатора наночастиц Ni, нанесенных на CaSiO<sub>3</sub>, полученных методом ионного обмена с последующим восстановлением H<sub>2</sub>. Был осуществлен синтез N-октиланилина алкилированием анилина 1-октанолом (1.2:1 (мольн.)) в течение 20 ч при 144°C под атмосферой азота в присутствии *о*-ксилола в качестве растворителя. Выход продукта составил 96% при конверсии алканолола 99%.

В статье [29] описано применение никеля Ренея W4 в качестве катализатора N-алкилирования. Так, при проведении алкилирования *n*-

толуидина бензиловым спиртом (1:4 (мольн.)) в кипящем *o*-ксилоле в течение 24 ч был получен N-бензил-*n*-толуидин с выходом 86%.

Авторами [30] изучено алкилирование анилина метанолом на нанесённом молибденовом катализаторе. Реакцию проводили в микроволновом реакторе периодического действия при 150°C и атмосферном давлении с мольным соотношением анилин: метанол 1:1. Конверсия анилина составила 60 % с селективностью по N-метиланилину 90 % за 40 мин.

В работе [31] описан Cu-Fe катализатор на основе двойных слоистых гидроксидов для N-алкилирования анилина бензиловым спиртом. В результате проведения реакции в кипящем толуоле под атмосферой азота в течение 24 ч было получено 12 % бензилиденанилина и 88 % N-бензиланилина.

Таким образом, на основе анализа предлагаемых выше способов каталитического аминирования спиртов можно выявить следующие основные недостатки – применение дорогостоящих катализаторов на основе металлов группы палладия или платины, преимущественное проведение реакций в периодических условиях в виду высокой длительности, а также необходимость применения повышенного давления или температуры, особенно для непрерывных процессов.

## **1.2 Восстановительное аминирование карбонильных соединений**

Альдегиды и кетоны могут быть использованы вместо спиртов для синтеза аминов, если это экономически обоснованно. Как правило, это касается только низших альдегидов (получаемых оксосинтезом) и ацетона, получаемого в качестве побочного продукта в производстве фенола. Реакция между карбонильным соединением и аммиаком или амином происходит в две стадии (схема 3): сначала образуется имин (основание Шиффа), который далее гидрируется с получением амина [15].

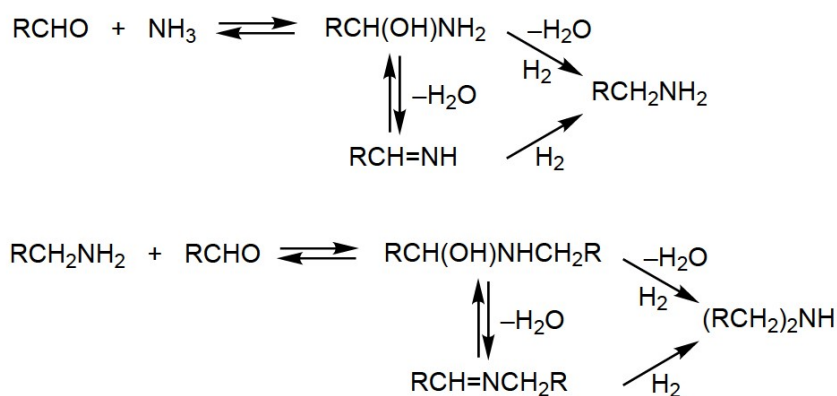


Схема 3.

Существенная разница между аминированием альдегидов или кетонов и аминированием спиртов в том, что в первом водород является реагентом и потребляется в стехиометрическом количестве. Существенно выше тепловой эффект реакции этого процесса (например, 60,4 кДж/моль для ацетона против 7,1 кДж/моль для *изо*-пропилового спирта), что требует конструкции реактора, позволяющей осуществлять интенсивный теплоотвод [4]. Обычно эти реакции проводят при более низких температурах, чем аминирование спиртов, и протекание реакций диспропорционирования менее благоприятно по сравнению с восстановительным аминированием. С другой стороны, довольно часто можно контролировать селективность по отдельному продукту посредством разумного выбора катализатора и мольного соотношения исходного альдегида или кетона к амину или аммиаку. Кроме того, этим способом можно получить амины со смешанными алкильными группами. Рабочие условия радикально варьируются в зависимости от типа выбранного оборудования, но обычно используемые температуры находятся в диапазоне от 50 до 180°C, а давления от 4,5 до 35,5 атм и выше [4,7].

Различные металлы, такие как Fe, Ru, Os, Rh, Ir, Ni, Pd и Pt, их соединения и комплексы с различными лигандами применялись на практике для проведения восстановительного аминирования с использованием водорода в качестве восстановителя. Использование гетерогенных катализаторов на основе таких металлов, как Pt, Pd, Ni или Cu, практикуется в настоящее время в промышленном масштабе [5,7,15].

Металлические катализаторы на основе наночастиц Pt и Pd, нанесенных на структурированные микропористые бета-цеолиты и мезопористые материалы MCM-41, а также специально разработанные образцы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  были исследованы авторами [32] в реакции восстановительного алкилирования пиперидина циклогексаном. Лучшую каталитическую активность показал катализатор Pt /Al-бета: конверсия амина 37% с селективностью в отношении желаемого *трет*-амина >95% при проведении реакции при температуре 100°C и давлении водорода 5 бар в течение 7 ч.

В работе [33] изучен катализ данной реакции медью, осажденной на различные носители. Реакция проводилась в периодических условиях (5–24 ч) при интенсивном перемешивании реакционной смеси при температуре 100-130°C и барботаже водорода при 1 атм. Показана высокая активность и селективность (до 97%) меди, нанесенной на  $\text{SiO}_2$  или его комбинации с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{TiO}_2$ . Использование в качестве носителя только оксида  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к образованию до 75 % побочных алканолов.

Восстановительное аминирование альдегидов и кетонов было осуществлено при катализе наночастицами оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на носителе [34]. Реакция проводилась в квазигомогенных периодических условиях при 50 атм водорода, 150 °C, в течение 15 ч. Выходы вторичных или третичных аминов составляли от 10 до 95 % в зависимости от субстрата. Катализатор рециклировался не менее пяти раз без существенной потери активности.

Только в нескольких работах сообщалось о восстановительном аминировании карбонильных соединений в непрерывном режиме. Производные бензилпиперазина получены из замещенных бензальдегидов и пиперазина в проточном режиме над Pd/C, Pt/C и  $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$  [35, 36]. Реакцию между фенетиламином и левулиновой кислотой в проточных условиях при катализе железоникелевым катализатором проводили при 150°C и давлении  $\text{H}_2$  85 атм и получили N-замещенный пирролидон с

выходом 91% [37]. Описан непрерывный способ восстановительного аминирования кетонов формиатом аммония при катализе Pd/C [38]. Коммерческий Pd/C использовали для катализа реакции (40-140°C) между аминами и кетонами, которые подавались отдельно в виде 0,1 М. растворов в толуоле, выходы составляли 63-100% [39].

Таким образом, получение вторичных и третичных аминов восстановительным аминированием карбонильных соединений имеет ряд недостатков, в том числе необходимость применения высокого давления и преимущественно периодическая организация процесса, что связано с некаталитическим характером первой стадии процесса.

### 1.3 Восстановительное алкилирование нитросоединений

Процессы восстановительного алкилирования нитроароматических спиртами позволяют получать N-алкиланилины, широко применяемые в промышленности для производства красителей, полимеров, фармацевтических препаратов, а также в качестве ускорителей вулканизации и инсектицидов. В промышленности эти процессы могут быть реализованы, как одностадийно, так и включать в себя отдельные стадии получения анилинов с последующим их алкилированием.

В промышленности, а также в научно-исследовательских лабораториях анилины получают преимущественно путем восстановления нитроаренов. Большинство процессов, используемых в промышленности, основаны на использовании водорода в качестве восстановителя на гетерогенных катализаторах.

Таблица 2 – Промышленно применяемые катализаторы для синтеза анилинов методом каталитического гидрирования

| Производитель          | Катализатор                                        | Температура, °C |
|------------------------|----------------------------------------------------|-----------------|
| Bayer, Allied          | Ni-сульфидный                                      | 300-475         |
| ICI                    | Cu-Mn-Fe                                           | 300-475         |
| Bayer                  | Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | 250-350         |
| BASF, Cyanamide, Lonza | Cu/SiO <sub>2</sub> (промотированный Cr, Ba, и Zn) | 270-290         |
| Dupont, Dow Chemicals  | Pd-Pt/C (модифицированный Fe)                      | 90-200          |

К сожалению, подробности о современных промышленных катализаторах для производства анилинов из нитроаренов недоступны, поскольку являются коммерческой тайной. Каталитические системы, которые описаны в открытых источниках [5], представлены в таблице 2.

Более перспективным является одностадийный способ получения N-алкиланилинов восстановительным алкилированием нитроаренов спиртами. Однако, промышленное применение данного способа ограничено получением N-метилованных продуктов. Авторами [40] был описан способ получения N-этиланилина восстановительным алкилированием нитробензола этанолом при 140°C и давлении 10 атм в течение 8 ч, при соотношении нитробензол: этанол равном 1:6. В качестве катализатора использовали никель Ренея, источником водорода выступал этанол. Селективность по N-этиланилину и N,N-диэтиланилину составляла соответственно 85,6 % и 4 %.

Также для процессов восстановительного алкилирования нитробензола спиртами широко используются наночастицы палладия, нанесенные на носитель. Например, в работе [41] представлена эффективная каталитическая система  $\text{Pd}@[n\text{-Bu}]_4\text{Br}$  для реакции N-алкилирования нитробензола бензиловым спиртом. Процесс проводили при 140 °C в течение 24 ч. Выход N-бензиланилина ~ 100 % был получен при мольном соотношении нитробензол: бензиловый спирт равном 1:2, в качестве растворителя был использован анизол. В аналогичных условиях и использовании в качестве растворителя толуола был достигнут выход N-бензиланилина 97%.

Процесс восстановительного алкилирования нитробензола метанолом при атмосферном давлении был описан в работе [42]. Авторами было установлено, что промотирование медьсодержащего катализатора хромом приводит к повышению его активности и способствует повышению селективности по N-метиланилину. На катализаторе  $\text{Cu}_{7.5}\text{Cr}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  при температуре 250°C и мольном соотношении нитробензол: метанол: водород равном 1:3:4,5 был получен максимальный выход N-метиланилина, равный 56,4% при конверсии по нитробензолу 83,6%.

Авторами [43] предложен метод получения N-метиланилина каталитическим гидрированием нитробензола водородом в присутствии метанола на медьхромалюминиевом катализаторе типа НТК. Процесс осуществлялся последовательно в двух реакционных зонах при 160-200°C в первой зоне до полного превращения нитробензола и 210-240°C во второй зоне при конверсии анилина не менее 93%. Выход целевого продукта не менее 92%.

Различные модификации процесса также были описаны в литературе, например, для получения алкилароматических аминов предложено проводить однореакторный процесс восстановительного алкилирования нитроаренов. Так, авторами [44] установлено, что использование меди, нанесенной на оксид алюминия, дает возможность селективного получения N- моноалкилированных производных анилина из нитроаренов и альдегидов. Реакция осуществлялась в проточном режиме при 50 атм  $H_2$ , при 110-125°C в присутствии разбавителя (толуол), выходы N-моноалкиланилинов составляли 10-97%, в катализате содержались также промежуточные имины (0-42%) и аминоктоарены (3-51%). Близкие результаты были получены и на серебре на оксиде алюминия при 30 атм и 100-110°C [45], а также на золоте на оксиде алюминия при 70-90°C и 50 атм [46]. В работе [47] изучено влияние содержания меди и типа подложки в катализаторе на селективность и конверсию процесса восстановительного алкилирования нитроаренов карбонильными соединениями. Показано, что  $Al_2O_3$  как носитель показывает лучшие результаты по сравнению с  $SiO_2$  и  $SiO_2-TiO_2$ , повышение содержания меди с 3% до 5% приводит к повышению селективности по N-моноалкиланилинам с 50 до 90%, при низком содержании в составе катализатора меди в катализате содержится много имиона.

Минералоподобный медный катализатор  $12\%Cu/SiO_2-CeO_2$ , модифицированный церием, показал высокую активность и селективность в однореакторном гидроаминировании биодоступного 5-гидроксиметилфурфурола нитроароматическими соединениями. Впервые на

катализаторе  $12\%Cu/SiO_2-CeO_2$  с филлосиликатной структурой непосредственно из 5-гидроксиметилфурфурола и нитроароматических соединений получен ряд N-фурфуриламинов с выходами до 85% при 150°C и 10 атм в течение 10 ч. Катализатор может быть успешно рециркулирован после процедуры прокалки [48].

В работе [49] показано, что получение N-алкиланилинов может быть осуществлено гидрированием ароматических нитросоединений в присутствии нитрилов при катализе Pd/C или Rh/C. Например, N-н-пропиланилин был получен с количественным выходом за 19 ч.

Осуществлено взаимодействие ароматических нитросоединений и нитрилов в восстановительных условиях с получением моноалкиланилинов [50]. В качестве восстановителя использовался формиат аммония. Реакция протекала в среде метанола в течение 1-30 ч на палладии, нанесённом на активированный уголь. Выходы алкиланилинов составляли 70-100%.

Аналогичная реакция осуществлена в среде тетрагидрофурана, в присутствии Pd/C, при комнатной температуре, причём в качестве восстановителя использован водород при 1 атм [51]. Выходы продуктов составляли 21-99%. Однако, метод также относится к периодическим, время реакции составляет 25 ч.

Таким образом, существующие способы получения N-алкиланилинов имеют ряд недостатков, таких как повышенное давление до 10 атм и применение дорогостоящих катализаторов, таких как частицы Pd и Au. Кроме того, следует отметить, что непрерывное проведение процесса представлена практически только для получения N-метиланилина.

#### **1.4 Восстановление и восстановительное алкилирование нитрилов**

При том, что восстановление нитросоединений - один из самых важных методов получения ароматических аминов, этот способ не является распространенным для производства алифатических аминов. Это объясняется тем, что доступность соответствующих нитроалканов

ограничена, и этот метод используется только в нескольких особых случаях, например, для получения 2-амино-2-метил-1-пропанола, используемого для приготовления буферных растворов, латексных покрытий, жидкости для металлообработки, и в косметике [3,7].

Часто получение нитрилов более экономически выгодно, чем соответствующих спиртов или карбонильных соединений. Они синтезируются окислительным аммонолизом, присоединением амина или спирта к акрилонитрилу или из соответствующей карбоновой кислоты. Нитрилы превращаются в соответствующие амины, преимущественно каталитическим гидрированием. Из литературы [52, 53] известно, что реакция гидрирования карбонитрилов сопровождается образованием, как первичных аминов, так и симметричных вторичных и третичных аминов. Их образование протекает вследствие взаимодействия образующихся первичных и вторичных аминов с альдимидами [15, 54] (схема 4).

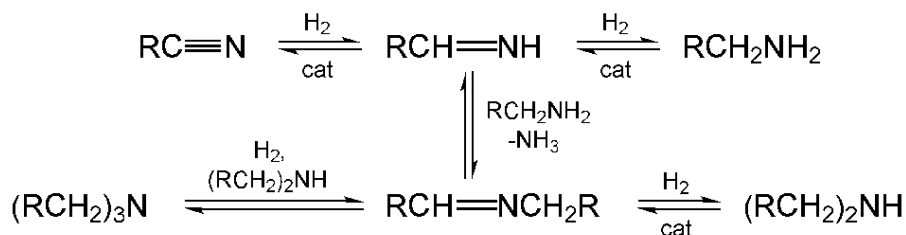


Схема 4.

В промышленности могут использоваться как кожухотрубные реактора с неподвижным слоем твердого катализатора, предназначенные для отвода тепла реакции, так и системы с емкостным реактором с мешалкой. При этом, условия эксплуатации сильно различаются в зависимости от типа оборудования; но температура и давление обычно находятся в диапазоне 50-150°C и 4,5-74 атм соответственно [3,4,7].

Гидрированием нитрилов можно получать первичные, вторичные и третичные амины в зависимости от природы катализатора, строения и свойств исходных нитрилов, а также параметров ведения процесса [55, 56].

Гетерогенные металлические катализаторы наиболее часто применяются в промышленных процессах гидрирования нитрилов. Используемый в основе катализатора металл – это один из важнейших факторов, определяющих селективность реакции. С целью увеличения селективности, активности и механической прочности для процессов непрерывного гидрирования металлические катализаторы часто модифицируются различными добавками [3, 53]. С препаративной точки зрения селективное гидрирование нитрилов представляет интерес, по большей части, для получения первичных аминов. Если расположить согласно представленным в литературе данным металлические катализаторы в порядке увеличения выходов вторичных и третичных аминов, то порядок будет следующий:  $\text{Co} < \text{Ni} < \text{Ru} < \text{Cu} < \text{Rh} < \text{Pd} < \text{Pt}$ . Поэтому для получения первичных аминов, чаще всего используют катализаторы, содержащие Co, Ni и Ru. При гидрировании нитрилов на Pt- и Pd-содержащих катализаторах получают, преимущественно ди- и триалкиламины [52, 53, 57, 58].

Использование процесса гидрирования нитрилов для получения вторичных аминов представляют собой возможную альтернативу существующим промышленным методам их получения путем алкилирования аммиака спиртами. Так, авторами [58] описано селективное гидрирование алифатических нитрилов во вторичные амины с выходом 94-100% в присутствии Rh/C и в третичные с выходом 95-100% в присутствии Pd/C при атмосферном давлении и температуре 25-60°C в течение 6-24 ч в среде циклогексана. Гидрирование ароматических нитрилов и циклогексанкарбонитрила в аналогичных условиях селективно давало вторичные амины в присутствии и Pd/C и Rh/C с выходом 82-100%.

Газофазное гидрирование нитрилов наиболее подробно изучалось на примере ацетонитрила. Так, авторами [59] в качестве катализатора использовался никель, нанесенный на носители, содержащие фосфат олова и оксид алюминия или смешанный оксид алюминия-галлия. При атмосферном

давлении и температуре 125°C конверсия достигала 10-100%, а селективность по диэтиламину 33-44%.

В работе [60] в качестве катализатора был использован никель, нанесенный на мезопористый оксид кремния, модифицированный цирконием. Процесс проводили при атмосферном давлении и 135°C, конверсия достигала 11-31% при селективности по диэтиламину 25-39%.

Палладий, нанесенный на различные носители ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) был использован в реакции гидрирования ацетонитрила при 170°C и атмосферном давлении. Конверсия нитрила достигала 30-99% с селективностью по диэтиламину 25-48% [61].

Целенаправленное введение в гидрируемую реакцию смесь аминов другого строения может приводить к образованию несимметричных ди- и триалкиламинов. Например, авторами [62] при гидрировании бензонитрила в присутствии *n*-бутиламина при катализе Rh/C при комнатной температуре и давлении 3 атм в среде *n*-октана был получен *n*-бутилбензиламин с количественным выходом.

Показано [63, 64], что катализатором процесса являются также Pt и Cu. Например, в работе [65] было осуществлено восстановительное аминирование нитрилов в присутствии Pt/C в проточном реакторе при температуре 105 °C и избыточном давлении 6 атм с использованием толуола в качестве растворителя и водорода в качестве восстановителя. Выходы продуктов составили до 81% при конверсии нитрилов до 99%.

В частности, описан способ синтеза вторичных алкиламинов восстановительным алкилированием нитрилов карбонильными соединениями на кобальте, нанесённым на модифицированный карбид кремния [66]. Процесс протекал при 15 атм, 90-110°C в присутствии МТГФ в периодических условиях (20 ч). Выходы продуктов составляли 60-99%.

Селективное алкилирование аминов нитрилами описано в статье [67]. В качестве катализаторов использовались палладий или родий на

активированном угле, процесс проводился в периодических условиях (24 ч), в среде ацетонитрила. Выходы продуктов 59-99%.

Таким образом, существующие процессы получения вторичных и третичных аминов также имеют ряд недостатков – периодическая организация процесса вследствие высокой длительности, применение катализаторов на основе драгоценных металлов.

### **1.5 Выводы из обзора научно-технической литературы**

На основе проанализированных способов получения наиболее актуальным является изучение процессов получения алкиламинов методами восстановительного алкилирования и восстановительного аминирования таких соединений, как нитроарены и нитрилы. Эти методы имеют ряд преимуществ: доступное сырье, возможность получения различных целевых продуктов в зависимости от применяемых катализаторов и условий процесса. Для всех гетерогенно-каталитических процессов ключевым способом оптимизации является разработка новых катализаторов, которые должны отвечать следующими требованиями: высокая селективность, высокая удельная производительность и стабильность при непрерывном режиме работы. Основными недостатками катализаторов, используемых в промышленности для получения вторичных и третичных аминов, является их склонность к отравлению азотистыми основаниями, что требует применения повышенного давления водорода. Исходя из этого, разработка новых непрерывных методов синтеза вторичных и третичных аминов в присутствии новых, более эффективных катализаторов такого типа является актуальной задачей. Таким образом, необходимым является решение следующего ряда задач:

- 1) Разработка высокоэффективных катализаторов для интенсификации процессов получения вторичных и третичных аминов восстановительным алкилированием в непрерывном режиме при атмосферном давлении.

2) Изучение схемы химических превращений процессов восстановительного алкилирования в условиях непрерывного процесса в присутствии разработанных катализаторов. Исследование реакций, входящих в общую химическую схему и изучение возможности их использования для получения вторичных и третичных аминов.

3) Определение условий проведения непрерывных процессов, обеспечивающий наибольший выход целевых вторичных и третичных аминов.

## **Глава 2. Непрерывные процессы получения вторичных и третичных аминов методами восстановительного N-алкилирования**

### **2.1 Получение катализаторов методом химического восстановления**

С целью разработки эффективных непрерывных процессов получения алкиламинов был осуществлен синтез нанесенных катализаторов методом химической восстановительной активации нанесенных на носители предшественников активной металлической фазы. В качестве металлов были выбраны медь и никель, поскольку в научной литературе [68-71] широко описано применение катализаторов на основе данных металлов для процессов синтеза различных аминов. В качестве носителей первоначально выбраны материалы с развитой удельной поверхностью –  $\gamma$ -оксид алюминия  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ГОСТ 8136-85) и цеолит NaX (ТУ 2163-003-21742510-2004). Также дополнительно было исследовано применение таких материалов, как алюмосиликатный катализатор крекинга Цеокар-2 (10% (масс.) цеолита NaY и до 1,8% (масс.)  $\text{La}_2\text{O}_3$ , остальное –  $\text{SiO}_2$ ), оксид магния  $\text{MgO}$ , активированный уголь марки БАУ-А.

Исходя из проведенного обзора научно-технической литературы, были выбраны два метода приготовления катализаторов. Согласно первому первоначально осуществляется пропитка носителя избытком раствора соли или комплексного соединения металла, после чего осуществляется восстановление металлической фазы при помощи водного раствора тетрагидридобората натрия  $\text{NaBH}_4$ . Данным методом были получены образцы катализаторов  $\text{M}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{M}/\text{NaX}$ ,  $\text{M}/\text{Цеокар-2}$ ,  $\text{M}/\text{MgO}$ ,  $\text{M}/\text{C}$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$ ). Второй метод предполагает нанесение ионов металла на поверхность носителя посредством осаждения. С этой целью были применены следующие подходы:

1) осаждение гидроксидов металлов за счет гидролиза карбамида в водном растворе. В качестве модификаторов осаждения с целью

предотвращения осаждения в объеме растворителя были выбраны – борная кислота  $B(OH)_3$  и тетранатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты 4Na-ЭДТА. Таким образом были получены образцы катализаторов  $M(m)/\gamma-Al_2O_3$  ( $M = Ni, Cu$ ). Осаждение, согласно литературным данным [72, 73] может быть описано следующей схемой:

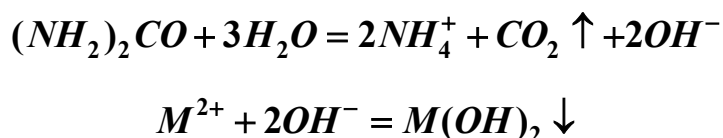


Схема 5.

2) осаждение за счет гидролиза аминокомплексов металлов, полученных из солей металлов обработкой избытком водного раствора аммиака [74, 75]. Были получены образцы катализаторов  $M(a)/\gamma-Al_2O_3$  ( $M = Ni, Cu$ ).

Поверхность полученных образцов катализаторов, осушенных в токе водорода, была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Элементный состав – методами энергодисперсионной спектроскопии (EDS) и рентгенофлуоресцентного анализа (XRF).

Установлено, что для получения катализаторов на цеолите NaX данный метод оказывается неэффективным в виду разрушения цеолита в сильнощелочной среде. Поэтому, образцы катализаторов  $Ni(m)/NaX$ ,  $Cu(m)/NaX$  получали комбинированным методом, сочетающим предварительную пропитку носителя из объёма раствора соли металла с последующей обработкой карбамидом в присутствии модификатора осаждения  $B(OH)_3$ .

Методом СЭМ установлено, что образцы, полученные пропиткой носителя избытком раствора солей или комплексных соединений металлов, восстанавливаются водным раствором тетрагидридобората натрия  $NaBH_4$  с образованием частиц металла размером 30-110 нм, хаотично распределенных на поверхности носителя (см. рисунок 4 и далее). Восстановление ионов металлов ( $M=Ni, Cu$ ) на поверхности носителя может осуществляться, согласно литературным данным [76], следующим образом:

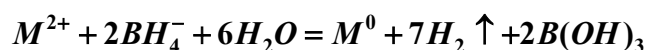


Схема 6.

Было установлено, что никельсодержащие катализаторы, полученные методом нанесения-осаждения при помощи карбамида или водного раствора аммиака, не удастся восстановить при действии водного раствора  $NaBH_4$ . Однако, добавление гидразин гидрата к восстанавливаемому образцу катализатора позволяет активировать процесс восстановления. Это может быть связано с тем, что данная система восстановителей позволяет эффективно получать восстановленную металлическую фазу из таких предшественников, как гидроксиды и оксиды металлов. При этом их восстановление может быть описано следующей схемой [77]:

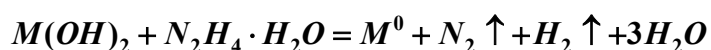
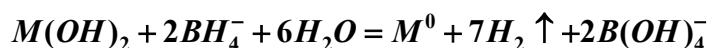


Схема 7.

Изучение поверхности методом СЭМ позволяет сделать вывод, что метод нанесения-осаждения позволяет получить агломераты частиц с фрагментами размером 50-150 нм, в отличие от катализаторов, полученных методом пропитки. Данное отличие в морфологии металлической фазы оказывает существенное влияние на стабильность и активность полученных катализаторов в изучаемых процессах, что будет подробно рассмотрено в разделах по соответствующим процессам.

Исследование активности полученных образцов катализаторов проводилось с использованием установки, представляющей собой реактор вытеснения с неподвижным слоем твердого катализатора, снабженный электронагревом и дозирующими устройствами для подачи жидких и газообразных реагентов (рисунок 3).

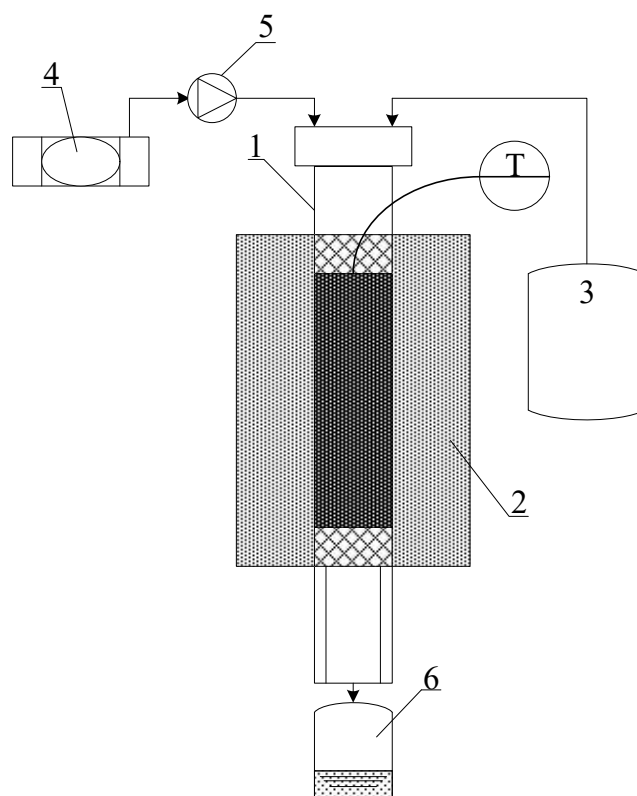


Рисунок 3 – Схема лабораторной установки:

1 – реактор; 2 – электрическая печь; 3 – дозатор жидких реагентов; 4 – генератор водорода; 5 – дозатор газообразного реагента; 6 – сборник.

В зависимости от температуры и природы реагентов и продуктов реакции процесс может осуществляться в системе газ-твёрдый катализатор или газ-жидкость-твёрдый катализатор. Испарение жидких реагентов при этом осуществлялось в слое инертной насадки, загруженной непосредственно над слоем катализатора. Анализ состава реакционной смеси на выходе из реактора проводился методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) по совпадению масс-спектров с базой данных прибора, промежуточный аналитический контроль – методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ).

## 2.2 Получение N-алкиланилинов методом восстановительного алкилирования нитроаренов

### 2.2.1 Восстановительное алкилирование нитроаренов

Основным способом промышленного получения N-алкиланилинов является алкилирование анилина альдегидами или спиртами. Так, N-пропиланилин, применяемый для получения электропроводных полимеров, получают непрерывным алкилированием анилина *n*-пропанолом (соотношение анилин: *n*-пропанол 5:1) на Cu/SiO<sub>2</sub> при 260°C с выходом 92% [78]. Более перспективным является одностадийный способ получения N-алкиланилинов восстановительным алкилированием нитроаренов спиртами. Он позволяет интенсифицировать процесс за счет возможности одnoreакторного проведения процесса путем совмещения стадий получения анилина из нитробензола и его алкилирования спиртом. Однако, промышленное применение данного способа ограничено получением N-метилованных продуктов, вследствие высокой алкилирующей способности метанола [3-5].

С целью изучения сравнительной активности, селективности и стабильности, полученных нами образцов катализаторов (3-4% металла, согласно XRF) были проведены их испытания в реакции получения N-изобутиланилина восстановительным алкилированием нитробензола *изо*-бутанолом. Смесь нитроарена и спирта в заданном мольном соотношении подавалась одновременно с электролитическим водородом прямотоком сверху вниз в температурном интервале 160-220°C. Установлено, что проведение процесса при избытке алкилирующего агента и водорода позволяет увеличить стабильности работы катализаторов за счёт снижения мольной нагрузки по нитробензолу на катализатор, что в свою очередь позволяет избежать избыточного перегрева слоя катализатора. Экспериментально были установлены следующие условия, обеспечивающие стабильную работу в течение не менее 10 ч: удельная нагрузка по

нитробензолу – 0,64 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч), соотношение нитроарен: спирт: Н<sub>2</sub>(мольн.) – 1:5:28. Результаты исследования сравнительной активности катализаторов, показавших воспроизводимость (не менее 3 параллельных опытов) представлены в таблице 3 (конверсия – X, выход продукта – f).

Таблица 3 – Результаты испытаний катализаторов в процессе восстановительного алкилирования нитробензола *изо*-бутанолом на никелевых и медных катализаторах

| № п/п | Образец                             | t, °C | X <sub>НБ</sub> , % | f <sub>прод</sub> , % | f <sub>поб.</sub> , %                                                                                                                                                                                                                                           |
|-------|-------------------------------------|-------|---------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1.    | Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 220   | 100                 | 56                    | <i>Изо</i> -бутилиден- <i>изо</i> -бутиламин – 5 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> )<br>Ди- <i>изо</i> -бутиламин – 75 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> )<br>Циклогексанон – 10<br>Циклогексанол – 29<br><i>Изо</i> -бутициклогексиламин - 5 |
|       |                                     | 200   | 100                 | 73                    | Ди- <i>изо</i> -бутиламин – 100 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> )<br>Циклогексанон – 8<br>Циклогексанол – 7<br><i>Изо</i> -бутициклогексиламин - 12                                                                                                  |
|       |                                     | 180   | 100                 | 82                    | Ди- <i>изо</i> -бутиламин – 100 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> )<br>Циклогексанон – 4<br>Циклогексанол – 5<br><i>Изо</i> -бутициклогексиламин - 8                                                                                                   |
|       |                                     | 160   | 100                 | 2                     | Анилин – 92<br><i>Изо</i> -бутициклогексиламин -6                                                                                                                                                                                                               |
| 2.    | Ni/NaX                              | 220   | 100                 | 53                    | Ди- <i>изо</i> -бутиламин – 80 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> )<br>Циклогексанон – 10<br>Циклогексанол – 29<br><i>Изо</i> -бутициклогексиламин - 8                                                                                                  |
|       |                                     | 200   | 100                 | 70                    | Ди- <i>изо</i> -бутиламин – 100 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> )<br>Циклогексанон – 8<br>Циклогексанол – 7<br><i>Изо</i> -бутициклогексиламин - 15                                                                                                  |
|       |                                     | 180   | 100                 | 81                    | Ди- <i>изо</i> -бутиламин – 100 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> )<br>Циклогексанон – 3<br>Циклогексанол – 6<br><i>Изо</i> -бутициклогексиламин - 9                                                                                                   |
|       |                                     | 160   | 100                 | 0                     | Анилин – 92<br><i>Изо</i> -бутициклогексиламин – 8                                                                                                                                                                                                              |
| 3.    | Cu/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 220   | 100                 | 100                   | 0                                                                                                                                                                                                                                                               |
|       |                                     | 200   | 100                 | 52                    | Анилин – 48                                                                                                                                                                                                                                                     |
| 4.    | Cu/NaX                              | 220   | 100                 | 100                   | 0                                                                                                                                                                                                                                                               |
|       |                                     | 200   | 100                 | 31                    | Анилин – 69                                                                                                                                                                                                                                                     |

Продолжение таблицы 3

|     |                                                 |            |            |            |                                                                                                                                                                                                                                             |
|-----|-------------------------------------------------|------------|------------|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 5.  | Ni(a)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 220        | 100        | 19         | Ди-изо-бутиламин – 99 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> )<br>Циклогексанон – 42<br>Циклогексанон – 20<br>Изо-бутициклогексиламин – 19                                                                                              |
|     |                                                 | 200        | 100        | 18         | Изо-бутилиден-изо-бутиламин – 2 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> )<br>Ди-изо-бутиламин – 98 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> )<br>Циклогексанон – 47<br>Изо-бутициклогексиламин - 35                                    |
|     |                                                 | 180        | 100        | 0          | Ди-изо-бутиламин – 77 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> )<br>Циклогексанон – 10<br>Анилин – 77<br>Изо-бутициклогексиламин - 13                                                                                                     |
|     |                                                 | 160        | 100        | 3          | Циклогексанон – 3<br>Анилин – 93<br>Изо-бутициклогексиламин - 1                                                                                                                                                                             |
| 6.  | Cu(a)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 220        | 100        | 100        | 0                                                                                                                                                                                                                                           |
|     |                                                 | <b>200</b> | <b>100</b> | <b>100</b> | <b>0</b>                                                                                                                                                                                                                                    |
| 7.  | Ni(m)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 220        | 100        | 72         | Изо-бутилиден-изо-бутиламин – 5 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> )<br>Ди-изо-бутиламин – 63 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> )<br>Циклогексанон – 10<br>Циклогексанол – 16<br>Изо-бутициклогексиламин - 2               |
|     |                                                 | 200        | 100        | 50         | Ди-изо-бутиламин – 70 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> )<br>Циклогексанон – 11<br>Циклогексанол – 12<br>Анилин – 18<br>Изо-бутициклогексиламин - 9                                                                                |
|     |                                                 | 180        | 100        | 0          | Анилин – 100                                                                                                                                                                                                                                |
| 8.  | Ni(m)/NaX                                       | 220        | 100        | 50         | Изо-бутилиден-изо-бутиламин – 12 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> )<br>Ди-изо-бутиламин – 88 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> )<br>Циклогексанон – 1<br>Циклогексанол – 3<br>Анилин – 39<br>Изо-бутициклогексиламин - 7 |
| 9.  | Cu(m)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 220        | 100        | 100        | 0                                                                                                                                                                                                                                           |
|     |                                                 | <b>200</b> | <b>100</b> | <b>100</b> | <b>0</b>                                                                                                                                                                                                                                    |
| 10. | Cu(m)/NaX                                       | 220        | 100        | 85         | Анилин – 15                                                                                                                                                                                                                                 |

Продолжение таблицы 3

|     |                                                     |     |     |     |                                                                                                                                               |
|-----|-----------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 11. | Ni-Cu(m)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 220 | 100 | 57  | Ди-изо-бутиламин – 60 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> )<br>Циклогексанон – 18<br>Циклогексанол – 24<br>Ди-изо-бутиланилин – 1      |
|     |                                                     | 200 | 100 | 59  | Ди-изо-бутиламин – 61 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> )<br>Циклогексанон – 19<br>Циклогексанол – 19<br>Изо-бутициклогексиламин - 3 |
|     |                                                     | 180 | 100 | 95  | Ди-изо-бутиламин – 100 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> )<br>Циклогексанол – 3<br>Изо-бутициклогексиламин - 2                       |
| 12. | Ni-3Cu(m)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 220 | 100 | 100 | 0                                                                                                                                             |
|     |                                                     | 200 | 100 | 100 | 0                                                                                                                                             |

На основе полученных данных о составе реакционной массы (таблица 3) была предложена схема химических превращений в присутствии разработанных катализаторов (схема 8). Показано, что в присутствии никелевых катализаторов алкилированные продукты возможно получить уже при 180°C, при снижении температуры до 160°C осуществляется преимущественно только первая стадия восстановления нитробензола в анилин (схема 8, реакция 1).

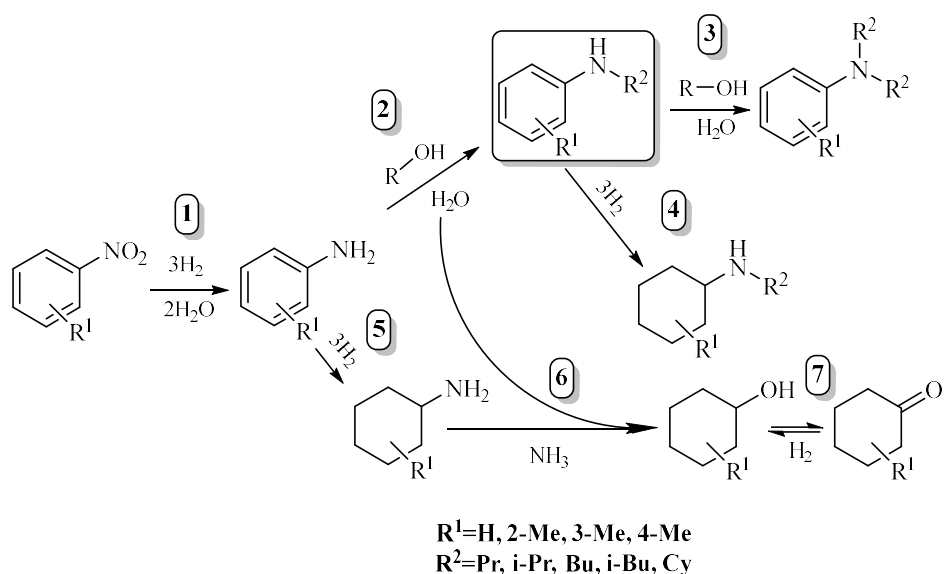


Схема 8.

Установлено, что процесс сопровождается побочными реакциями восстановления бензольного кольца и восстановительного гидролиза с

образованием циклогексанола и циклогексанона (там же, реакции 4-7). При этом установлено, что выход данных побочных продуктов возрастает при повышении температуры.

Выделяющийся в ходе реакции 6 аммиак в условиях процесса легко алкилируется избытком спирта с образованием соответствующих вторичных и третичных аминов с выходом до 100% в пересчете на выделившийся аммиак (схема 9). В случае стерически затрудненного спирта – *изо*-бутанола происходит образование только ди-*изо*-бутиламина и соответствующего ему имиона (с выходом до 20%).

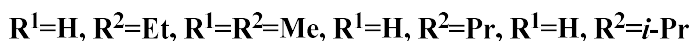
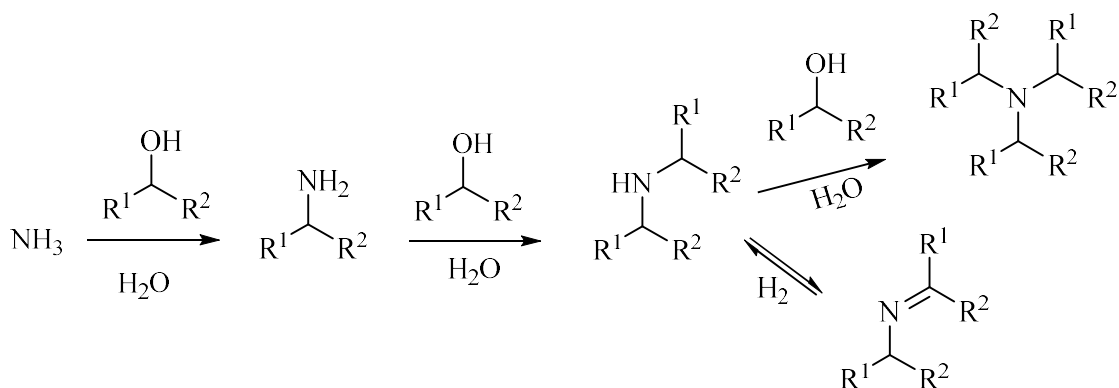
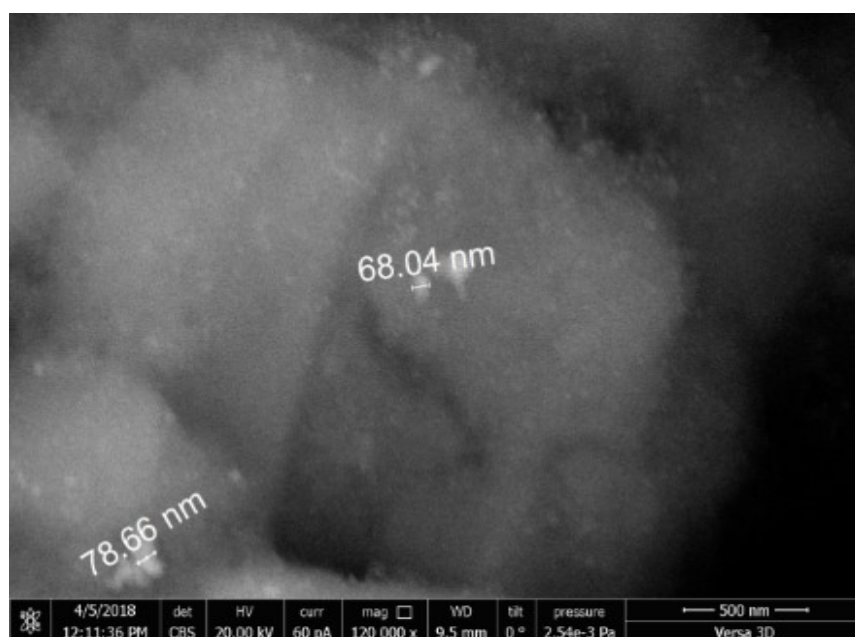
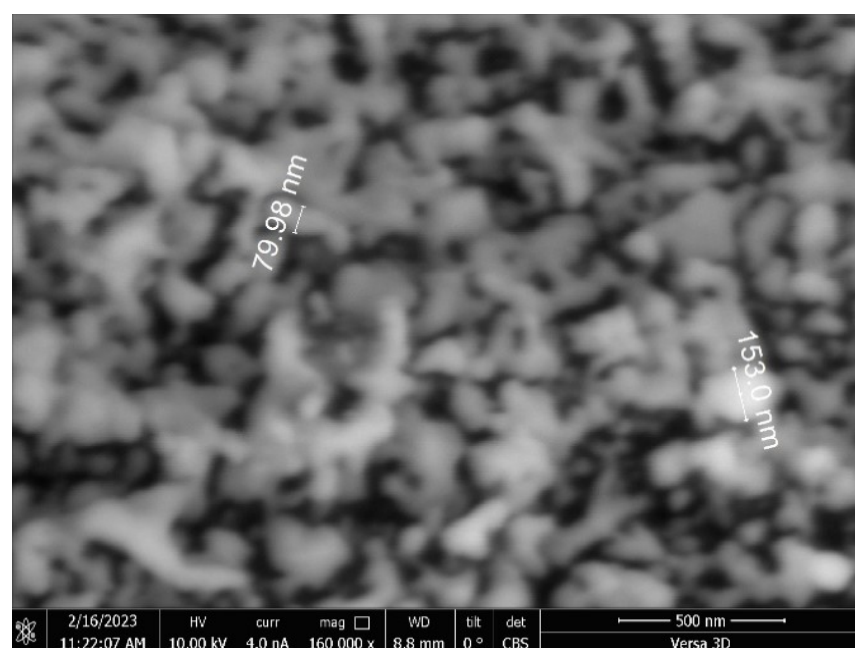


Схема 9.

Найдено, что наибольший вклад реакций гидрирования ароматического кольца и восстановительного гидролиза наблюдается на катализаторах, полученных осадительными методами, что может быть связано с морфологией их поверхности (рисунок 4). Так, для  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рисунок 4, а), на поверхности которого при содержании  $\text{Ni}$  – 3%(мас.), наблюдается образование отдельных частиц никеля размером порядка 70 нм, наблюдается меньший выход вышеуказанных продуктов побочных превращений продуктов (таблица 3).



а) Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



б) Ni(m)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Рисунок 4 – Микрофотографии поверхности синтезированных никелевых катализаторов.

В свою очередь, образование сшитых наноструктур никеля, включающих в себя фрагменты размером 80-150 нм (рисунок 4, б) на поверхности катализатора Ni(m)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащего 4% Ni, способствует высокой каталитической активности и стабильности, однако приводит к снижению селективности (см. таблица 3).

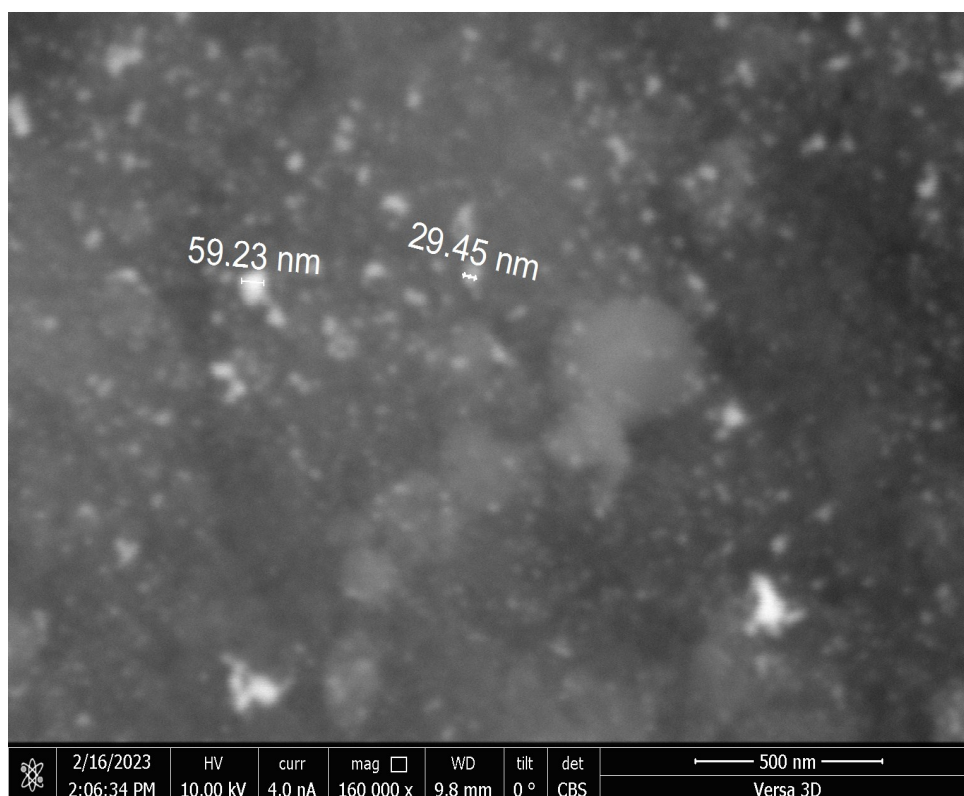
Согласно литературным данным, существенную роль в активности и стабильности таких структур на поверхности нанесенных катализаторов может играть взаимодействие металл-носитель (MSI), снижающее подвижность металлических наночастиц на носителе и их тенденцию к агломерации [79-81]. Аналогично, в случае катализаторов  $\text{Ni(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cu(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (3% Cu) металлические активные центры могут быть стабилизированы за счет взаимодействия металл-носитель, что приводит к увеличению их активности и стабильности. Повышение гидрирующей активности частиц металла приводит к увеличению доли реакций дезаминирования и гидрирования кольца. Также протекание данных реакций может быть обусловлено формированием кислотных центров Льюиса на границе металлических частиц с носителем [81]. Формирование такого типа структуры металлической фазы может быть связано с влиянием модификаторов. Модификация борной кислотой может замедлять поверхностную миграцию наночастиц металла, что описано в работе [82], а добавление солей ЭДТА может способствовать равномерному распределению нанесенной активной фазы [83, 84].

В свою очередь, применение медных катализаторов (образцы 3,4,6 и 9, таблица 3), позволяет получать целевой *N*-*изо*-бутиланилин с количественным выходом, несмотря на 5-кратный избыток алкилирующего спирта. Аналогичные зависимости установлены и для восстановительного алкилирования нитробензола спиртами нормального строения на примере *n*-пропанола, что позволяет сделать вывод о том, что высокая селективность по моноалкилированному продукту не связана со стерическими затруднениями, а более вероятно может объясняться природой активных центров используемого катализатора.

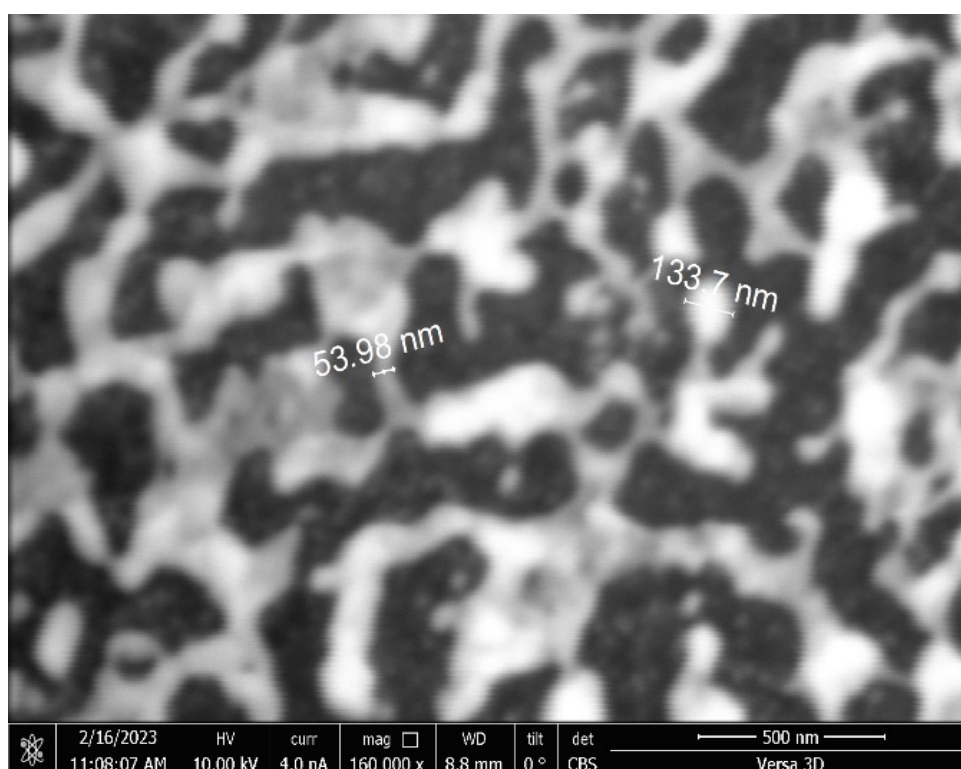
Сравнение активности медных катализаторов в процессе восстановительного алкилирования нитробензола *изо*-бутанолом показало, что применение катализатора  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (3,5% Cu) при температуре 200 °С, мольном соотношении реагентов равном 1:5:28 и удельной нагрузке по

нитробензолу 0,64 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч) обеспечивает полную конверсию нитробензола, однако селективность по целевому продукту при этом составила 52%, а селективность по промежуточному продукту – анилину достигала 48%. В присутствии катализатора Cu(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в аналогичных условиях была достигнута 100% селективность по *изо*-бутиланилину при полной конверсии нитробензола. При снижении температуры до 180°C в составе катализата наблюдается присутствие значительного количества промежуточного анилина. При повышении температуры до 220°C все образцы медных катализаторов показали количественный выход целевого продукта, кроме Cu(m)/NaX, выход на котором не превышал 85%, что может быть связано с получением неактивных частиц меди, прочно связанных с силикатными группами носителя. Применение метода испарения аммиака на стадии получения катализаторов (таблица 3, п. 5, 6) не дало существенных преимуществ в активности или стабильности работы катализатора по сравнению с методом нанесения-осаждения с использованием мочевины в качестве осадителя. Применение биметаллических катализаторов Ni-Cu(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показало, что селективность и стабильность катализатора зависит от соотношения металлов: так, соотношение 1:1 (мольн.) позволяет получить 95% выход целевого продукта уже при 180°C, дальнейшее увеличение соотношения медь: никель приводит к результатам, аналогичным Cu(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

На основании сравнительного анализа образцов катализаторов был определен наиболее стабильный, активный и селективный катализатор для процесса восстановительного алкилирования нитробензола – Cu(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, позволяющий достичь количественного выхода продукта при 200°C и вышеуказанных условиях (таблица 3, п. 9). Катализатор не проявлял снижения активности в течение 30 ч непрерывной работы, что может быть также связано с морфологией его поверхности. Фотографии поверхности Cu(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представлены на рисунке 5.



а) Cu/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



б) Cu(m)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Рисунок 5 – Микрофотографии поверхности синтезированных медных катализаторов.

Исходя из рисунка 5 следует, что на поверхности катализатора  $\text{Cu(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рисунок 5, б) образуются связанные между собой частицы меди, которые могут способствовать переносу водорода по поверхности катализатора и регенерации активных центров, в отличие от  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рисунок 5, а). Высокая селективность по вторичному амину может предположительно объясняться тем, что виду существенно большей основности, моноалкиланилин прочно сорбируется за счет неподелённой электронной пары азота, что снижает вероятность взаимодействия с промежуточно образующимся из спирта карбонильным соединением, таким образом подавляя дальнейшее алкилирование. Подобное явление описано в работе [81] для Au-катализаторов, нанесенных на различные оксиды металлов в реакции анилина с бензиловым спиртом.

Было проведено исследования влияния строения спирта на изучаемый процесс. Синтезы проводились при нагрузке нитробензола 0,58-0,75 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч), пятикратном мольном избытке спирта и 24-31-кратном мольном избытке водорода. Установлено, что при восстановительном алкилировании нитробензола *n*-пропанолом и *изо*-пропанолом при 200°C в катализате присутствует значительное количество анилина (до 50%). При повышении температуры процесса до 220°C достигалась селективность 100% по алкилированным продуктам для всех исследуемых спиртов.

С целью изучения влияния строения нитроарена на выход и конверсию было проведено восстановительное алкилирование изомерных нитротолуолов изобутиловым спиртом. Установлено, что положение метильной группы в кольце не оказывает влияния на выход продукта и конверсию сырья в изучаемых условиях, что может объясняться незначительным влиянием стерических затруднений, вызываемых метильной группой в кольце на адсорбцию нитросоединений и анилинов на активных центрах катализатора.

В результате проведенных исследований установлены рекомендуемые параметры технологического режима (таблица 4) и соответствующие им безразмерные характеристики материального баланса.

Таблица 4 – Рекомендуемые параметры технологического режима и характеристики процесса получения N-моноакиланилинов восстановительным алкилированием нитроаренов на никель- и медьсодержащих катализаторах

| №<br>п/п | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | Катализатор                                           | t, °C | Удельная<br>нагрузка по<br>нитроарену<br>моль/(кг <sub>кат</sub> ·ч) | Соотношение<br>нитроарен:спирт:<br>H <sub>2</sub> (мольн.) | X,<br>% | S,<br>% | f,<br>% | УП,<br>кг<br>/(кг <sub>кат</sub> ·ч) |
|----------|----------------|----------------|-------------------------------------------------------|-------|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|---------|---------|---------|--------------------------------------|
| 1        | H              | i-Bu           | Ni(m)/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>*</sup>   | 220   | 0,64                                                                 | 1:5:28                                                     | 100     | 72      | 72      | 0,07                                 |
|          |                |                | Ni/NaX <sup>**</sup>                                  | 180   |                                                                      |                                                            | 100     | 81      | 81      | 0,08                                 |
|          |                |                | Cu(m)/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>***</sup> | 200   |                                                                      |                                                            | 100     | 100     | 100     | 0,1                                  |
|          |                |                | Cu/NaX <sup>****</sup>                                | 220   |                                                                      |                                                            | 100     | 100     | 100     | 0,1                                  |
| 2        | H              | Bu             | Cu(m)/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>***</sup> | 200   | 0,64                                                                 | 1:5:28                                                     | 100     | 100     | 100     | 0,1                                  |
| 3        | H              | Cy             |                                                       | 200   | 0,58                                                                 | 1:5:31                                                     | 100     | 100     | 100     | 0,1                                  |
| 4        | H              | Pr             |                                                       | 220   | 0,75                                                                 | 1:5:24                                                     | 100     | 100     | 100     | 0,1                                  |
| 5        | H              | i-Pr           |                                                       | 220   | 0,74                                                                 | 1:5:24                                                     | 100     | 100     | 100     | 0,1                                  |
| 6        | 2-Me           | i-Bu           |                                                       | 200   | 0,62                                                                 | 1:5:29                                                     | 100     | 100     | 100     | 0,1                                  |
| 7        | 3-Me           | i-Bu           |                                                       | 200   | 0,62                                                                 | 1:5:29                                                     | 100     | 100     | 100     | 0,1                                  |
| 8        | 4-Me           | i-Bu           |                                                       | 200   | 0,61                                                                 | 1:5:29                                                     | 100     | 100     | 100     | 0,1                                  |

<sup>\*</sup> Ni(m)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, получен методом нанесения-осаждения, восстановлен NaBH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

<sup>\*\*</sup> Катализатор Ni/NaX, получен методом пропитки, восстановлен NaBH<sub>4</sub>

<sup>\*\*\*</sup> Катализатор Cu(m)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, получен методом нанесения-осаждения, восстановлен NaBH<sub>4</sub>

<sup>\*\*\*\*</sup> Катализатор Cu/NaX, получен методом пропитки, восстановлен NaBH<sub>4</sub>

Таким образом, на основе проведённых исследований был разработан новый технологичный непрерывный метод получения N-алкиланилинов с количественными выходами продуктов. Экспериментально определены оптимальные условия процесса – температура 200-220°C, удельная нагрузка по нитроаренам 0,58-0,75 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Применение избытка легкоотделяемого от целевого продукта алкилирующего агента позволяет снизить удельную тепловую нагрузку, при сохранении 100% селективности.

## 2.2.2 Восстановление нитроаренов

С целью подтверждения предложенной схемы превращения 8, а также возможности получения соответствующих анилинов из ароматических нитросоединений в присутствии разработанных никель- и медьсодержащих катализаторов была изучена первая стадия процесса восстановительного

алкилирования – гидрирование нитроаренов (схема 8, реакция 1). Было установлено, что применение катализатора  $\text{Cu(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  позволяет осуществлять гидрирование нитроаренов с количественными выходами продуктов при сохранении мольной нагрузки на катализатор по нитроаренам 0,58-0,75 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч) и условиях, аналогичных процессу восстановительного алкилирования нитроаренов.

Дальнейшее изучение процесса проводилось на примере нитробензола в качестве модельного соединения при нагрузке 3,51 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч), соотношении нитробензол: водород 1:13, и температурах 160-240°C. Показано, что применение никелевых катализаторов позволяет осуществить его гидрирование уже при 160°C, однако дальнейшее снижение температуры приводит к снижению конверсии нитробензола и постепенной дезактивации катализатора. При повышении температуры наблюдается протекание побочных реакций (схема 8, реакции 5-7), что согласуется с предложенной выше схемой химических превращений.

Установлено, что на катализаторе  $\text{Cu(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при 240°C селективность по анилину достигала 100% при полной конверсии нитробензола. Понижение температуры до 220°C приводит к резкому падению конверсии нитробензола до 28%. При этом в течение 3 ч наблюдалась дезактивация катализатора – конверсия нитробензола снижалась до 11%. Селективность по анилину также составляла 100%.

Изучение влияния нагрузки на катализатор путем разбавления нитробензола инертным разбавителем (*трет*-бутанолом) позволило достичь полной конверсии нитробензола. Так, например, при мольном соотношении нитробензол: *трет*-бутанол, равном 1:1 (удельный расход нитробензола 1,75 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч) и температуре 220°C конверсия нитробензола составляла 100%. Снижение температуры в этих условиях привело к падению конверсии нитробензола до 35-38%. При этом селективность по анилину в обоих случаях составляла 100%.

Дальнейшее разбавление нитробензола *трет*-бутиловым спиртом позволило достичь полной конверсии нитробензола при 200 °С. Так, при мольном соотношении, равном 1:5 и 1:3 (удельный расход нитробензола 0,702 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч) и 1,17 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч) с соответствующим избытком водорода) селективность по анилину достигала 100 % при полной конверсии нитробензола в интервале температур 200-240 °С. Однако дальнейшее снижение температуры приводит к постоянному падению конверсии нитробензола.

С целью изучения влияния на свойства катализатора строения медного соединения-предшественника, в частности, возможности влияния лигандов, содержащих N-донорные и карбоксилатные группы, были также получены методом пропитки  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> водным раствором соответствующего комплексного соединения. Установлено, что катализаторы, полученные на основе комплексных соединений меди, демонстрируют умеренную каталитическую активность (таблица 5) и высокую стабильность при аналогичной нагрузке по нитробензолу: выходы анилина в указанных выше условиях составляли 4-24 %.

Таблица 5 – Сравнительная активность медных катализаторов в процессе гидрирования нитробензола

| Образец (Cu, мас.%)                                        | Комплексный прекурсор                                              | Гидрирование нитробензола |      |
|------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|---------------------------|------|
|                                                            |                                                                    | X, %                      | S, % |
| Cu(K-1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,97 %) | [Cu(2fur) <sub>2</sub> (Im) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]·2MeCN | 14                        | 100  |
| Cu(K-2)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,48 %) | [Cu(2fur) <sub>2</sub> (Im) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]       | 24                        | 100  |
| Cu(K-3)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,42 %) | [Cu(3fur) <sub>2</sub> (Im) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]       | 4                         | 100  |
| Cu(m)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2,53%)    | -                                                                  | 100                       | 100  |

Лучшие выходы анилина получены на образцах катализаторов Cu(K-1)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(14%) и Cu(K-1)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(24%). Установлено, что уменьшение удельной нагрузки разбавлением нитробензола *трет*-бутанолом с мольным

соотношением нитробензол: *трет*-бутанол 1:5 дает возможность добиться полной конверсии нитробензола и выхода анилина 100 %.

## **2.3 Получение несимметричных вторичных аминов методом восстановительного алкилирования нитрилов**

### **2.3.1 Восстановительное алкилирование нитрилов спиртами**

Несимметричные диалкиламины, содержащие только алифатические или жирноароматические, в частности – производные бензиламина [85] группы широко используются в синтезе фармацевтических препаратов и химических средств защиты растений. Для их получения часто применяется метод алкилирования первичных аминов галогенпроизводными. Например, *N*-*изо*-бутилбензиламин может быть получен алкилированием *изо*-бутиламина бензилхлоридом при 50°C с выходом 48% [86].

Перспективным сырьем для синтеза несимметричных ди- и триалкиламинов восстановительным алкилированием являются нитрилы. Широкий ассортимент этих соединений производится в промышленных масштабах, кроме того, в последнее время разрабатываются новые методы их получения из возобновляемого сырья [87]. При этом существующие промышленные процессы, использующие нитрилы в качестве сырья, в основном ориентированы на получение первичных аминов в жёстких условиях (давление – до 600 атм, температура – до 350°C) либо продуктов исчерпывающего метилирования по атому азота [3-5].

С целью разработки непрерывного способа получения диалкиламинов восстановительным алкилированием нитрилов была исследована модельная реакция восстановительного алкилирования бензонитрила спиртами.

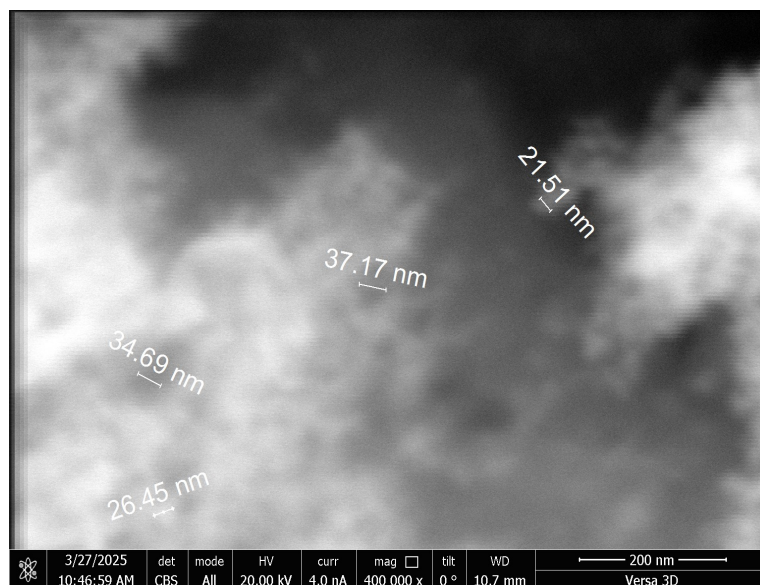
Процесс проводился в реакторе вытеснения на неподвижном слое катализатора аналогично восстановительному алкилированию нитросоединений. Смесь нитрила и спирта в заданном мольном соотношении подавалась одновременно с электролитическим водородом прямотоком

сверху вниз. В зависимости от температуры процесс так же может осуществляться в системе газ-твёрдый катализатор или газ-жидкость-твёрдый катализатор. Анализ состава реакционной смеси на выходе из реактора проводился методом ГХ-МС, промежуточный аналитический контроль – ГЖХ.

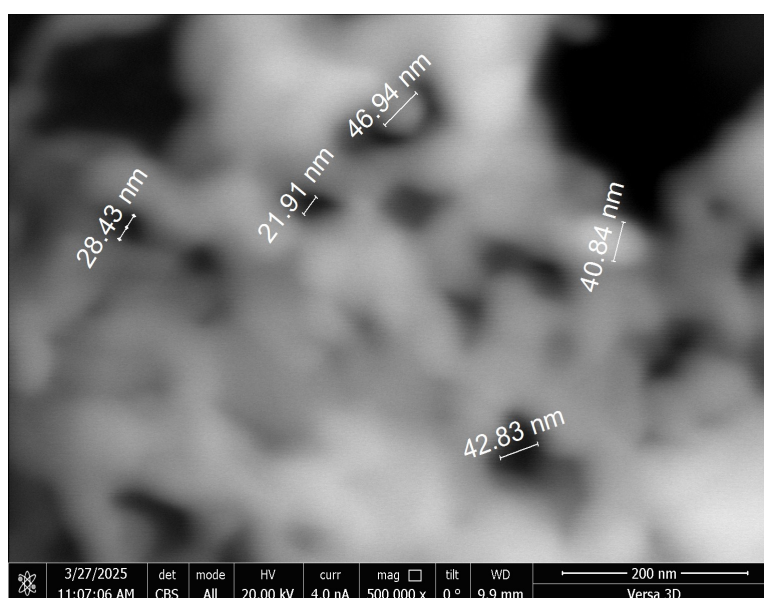
Было проведено исследование сравнительной активности на примере никелевых и медных катализаторов, показавших высокую эффективность в процессе восстановительного аликирования нитроаренов. Установлено, что в процессе восстановительного аликирования бензонитрила алифатическими спиртами наиболее эффективными являются медные катализаторы, позволяющие получать целевой *N*-*изо*-бутилбензиламин с наибольшим выходом (таблица 6). На катализаторе Ni(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 180-220°C получается преимущественно продукт гидрогенолиза – толуол, при этом процесс сопровождается быстрой дезактивацией катализатора. В то же время, с целью подавления побочного процесса диспропорционирования получающегося на первой стадии первичного амина процесс требуется с большим избытком аликирующего агента и водорода.

Медные катализаторы продемонстрировали большую эффективность по отношению к целевому моноаликированному продукту, так, Cu(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показал выход *изо*-бутилбензиламина 56% при 180°C и значительном избытке водорода. Повышение избытка спирта до 10-кратного позволило повысить выход целевого продукта до 85%. В случае использования изопропанола селективность по целевому вторичному амину составила 75 %; в случае использования *n*-бутанола – 65 %. Это может быть объяснено разной способностью спиртов к дегидрированию в изучаемых условиях. Однако, однако катализатор претерпевал медленную дезактивацию вследствие накопления сильно сорбирующихся продуктов диспропорционирования бензиламина – дибензиламина и бензилиденбензиламина на поверхности катализатора. Время стабильной работы катализатора Cu(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в данных условиях составляет порядка 10 часов.

Дополнительно были проведены исследования по влиянию содержания металла и способа приготовления катализатора на стабильность работы. С этой целью были изучены образцы: Cu(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3% Cu), Cu/NaX (17% Cu) и дополнительно синтезирован методом гидролитического нанесения из раствора CuSO<sub>4</sub> – Cu(s)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (13% Cu). Микрофотографии поверхности Cu/NaX и Cu(s)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представлены на рисунке 6.



а) Cu/NaX

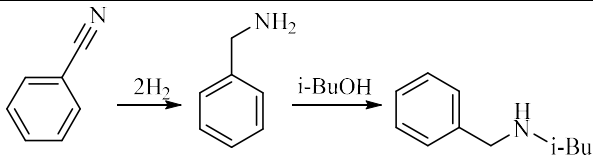


б) Cu(s)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Рисунок 6 – Микрофотографии поверхности синтезированных медных катализаторов.

Из рисунка 6 видно, что медь образует на поверхности этих образцов сшитые пористые структуры с размерами пор порядка 20-50 нм (рисунок 6, б), что может быть связано со значительным содержанием на поверхности катализаторе металла. Данные по сравнительной активности и стабильности работы исследованных образцов медных катализаторов в непрерывном режиме вышеуказанных образцов представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Сравнительная активность медных катализаторов в процессе восстановительного алкилирования бензонитрила *изо*-бутанолом на медных катализаторах

|  |                                              |                                                 |            |            |           |                            |
|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------|------------|-----------|----------------------------|
| Катализатор                                                                        | Удельная нагрузка по нитрилу моль/(кг кат·ч) | Соотношение нитрил:спирт:H <sub>2</sub> (мольн) | t, °C      | X, %       | f, %      | Время стабильной работы, ч |
| Cu(m)/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                             | 0,35                                         | 1:10:76                                         | 180        | 100        | 56        | 8                          |
| <b>Cu(s)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>                                         | <b>1,59</b>                                  | <b>1:5:42</b>                                   | <b>220</b> | <b>100</b> | <b>65</b> | <b>40</b>                  |
| Cu/NaX                                                                             | 1,59                                         | 1:5:42                                          | 220        | 100        | 55        | 40                         |

Из таблицы 6 следует, что наибольший выход целевого продукта – 65% и высокую стабильность в непрерывном режиме работы – не менее 40 ч продемонстрировал катализатор Cu(s)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

С целью изучения влияния строения алкилирующего агента на эффективность процесса восстановительного алкилирования было исследовано восстановительное алкилирование бензонитрила спиртами различного строения (таблица 7).

Таблица 7 – Выходы продуктов и конверсия сырья в процессе восстановительного алкилирования нитрилов на Cu(s)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

| Спирт                | t, °C | Соотношение бензонитрил:спирт (мольн) | X <sub>БН</sub> , % | f <sub>прод</sub> , % | f <sub>поб.</sub> , %                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|----------------------|-------|---------------------------------------|---------------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>Изо</i> -бутанол  | 220   | 1:3                                   | 96                  | 37                    | Толуол - 1<br>Бензиламин - 2<br>Дибензиламин - 53<br>Бензилиденбензиламин - 1<br>Изо-бутилдибензиламин – 2<br><i>Изо</i> -бутилиден- <i>изо</i> -бутиламин – 3 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> )<br>Ди- <i>изо</i> -бутиламин - 13 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> ) |
|                      |       | 1:5                                   | 100                 | 65                    | Толуол - 4<br>Бензиловый спирт - 10<br>Дибензиламин - 16<br><i>Изо</i> -бутилдибензиламин – 5<br><i>Изо</i> -бутилиден- <i>изо</i> -бутиламин – 9 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> )<br>Ди- <i>изо</i> -бутиламин - 78 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> )              |
|                      |       | 1:10                                  | 100                 | 61                    | Толуол - 14<br>Бензиловый спирт - 10<br>Дибензиламин - 8<br><i>Изо</i> -бутилдибензиламин – 7<br><i>Изо</i> -бутилиден- <i>изо</i> -бутиламин – 5 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> )<br>Ди- <i>изо</i> -бутиламин - 95 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> )              |
|                      |       | 1:20                                  | 100                 | 64                    | Толуол - 17<br>Бензиловый спирт - 9<br>Дибензиламин - 5<br><i>Изо</i> -бутилдибензиламин – 5<br><i>Изо</i> -бутилиден- <i>изо</i> -бутиламин – 3 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> )<br>Ди- <i>изо</i> -бутиламин - 97 (в расчете на выделившийся аммиак)                         |
| <i>Изо</i> -пропанол | 220   | 1:5                                   | 98                  | 48                    | Толуол - 3<br>Бензиламин - 2<br>Дибензиламин - 24<br><i>Изо</i> -пропилдибензиламин - 21                                                                                                                                                                                                   |
|                      |       | 1:10                                  | 100                 | 59                    | Толуол - 7<br>Бензиламин - 2<br>Дибензиламин - 4<br><i>Изо</i> -пропилдибензиламин – 28                                                                                                                                                                                                    |

Продолжение таблицы 7.

|              |     |      |     |    |                                                                                                                                                                                                                                             |
|--------------|-----|------|-----|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Изо-пропанол |     |      |     |    | Изо-пропилиден-изо-пропиламин – 10 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> )<br>Ди-изо-пропиламин - 37 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> )                                                                                      |
|              | 200 | 1:20 | 100 | 57 | Толуол - 4<br>Бензиламин - 6<br>Дибензиламин - 16<br>Изо-пропилдибензиламин - 17                                                                                                                                                            |
|              | 180 | 1:20 | 100 | 25 | Бензиламин - 6<br>Дибензиламин - 54<br>Изо-пропилдибензиламин - 15                                                                                                                                                                          |
| н-бутанол    | 220 | 1:3  | 100 | 24 | Толуол - 10<br>Бензиламин - 9<br>Дибутилбензиламин – 31<br>Дибензиламин - 5<br>Бутилилдибензиламин – 21<br>Дибутиламин – 76 (в расчете на выделившийся аммиак)<br>Трибутиламин – 24 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> )            |
|              | 220 | 1:5  | 100 | 13 | Толуол - 22<br>Бензиламин - 6<br>Дибутилбензиламин - 37<br>Бутилилдибензиламин – 22<br>Дибутиламин – 59 (в расчете на выделившийся аммиак)<br>Трибутиламин – 41 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> )                                |
|              |     | 1:10 | 100 | 38 | Толуол - 4<br>Бензиламин - 6<br>Дибутилбензиламин - 52<br>Ди-н-бутиламин – 59 (в расчете на выделившийся аммиак)<br>Три-н-бутиламин – 41 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> )                                                       |
|              | 180 | 1:20 | 100 | 24 | Толуол - 2<br>Бензиламин - 12<br>Дибутилбензиламин – 23<br>Дибензиламин - 12<br>Бутилилдибензиламин – 27<br>Дибутиламин – 73 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> )<br>Трибутиламин – 19 (в расчете на выделившийся NH <sub>3</sub> ) |
|              |     |      |     |    |                                                                                                                                                                                                                                             |

На основе установленного состава реакционной массы была предложена схема химических превращений (схема 10).

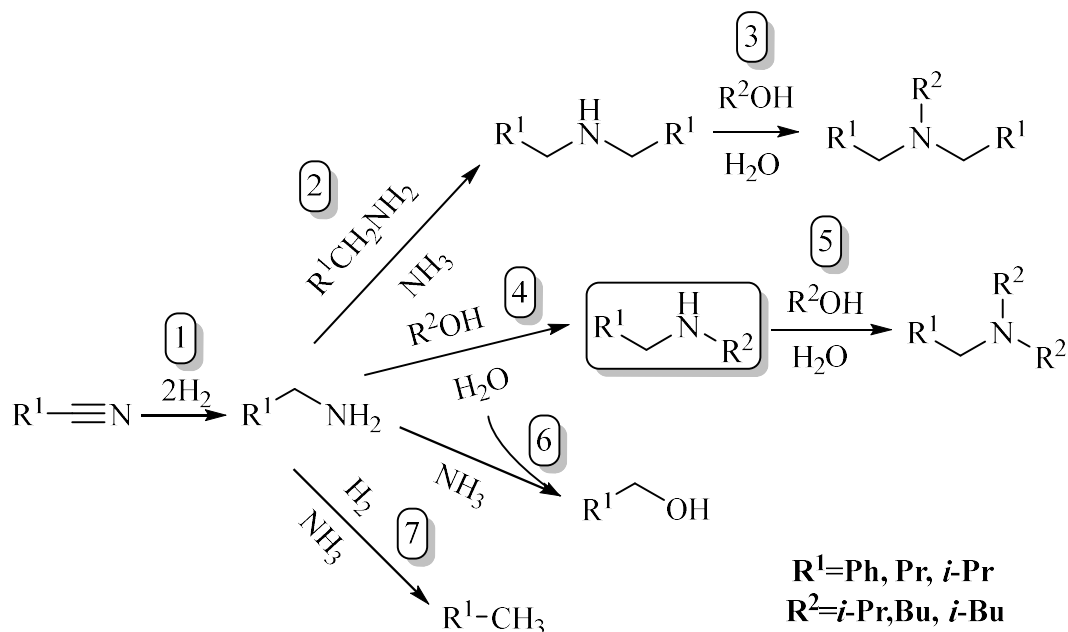


Схема 10.

С целью изучения влияния структуры алкилирующего спирта было проведено изучение восстановительного алкилирования бензонитрила *изо*-бутанолом, *n*-бутанолом и *изо*-пропанолом. Установлено, что наибольших выходов моноалкилированных продуктов удастся достичь при использовании таких спиртов, как *изо*-бутанол и вторичные спирты. При этом образуются стерически затрудненные вторичные амины, содержащие объемные заместители при атоме азота, что препятствует дальнейшему замещению при атоме азота. В этом случае возможно применять больший избыток спирта без риска снижения селективности по моноалкилированному амину. Например, при использовании *изо*-пропанола (таблица 7), выход целевого продукта при соотношении нитрил: спирт 1:5 составил 48%, а дальнейшее увеличение избытка спирта до десятикратного позволило довести его до 60%.

В случае неразветвленного *n*-бутанола основным продуктом является продукт дальнейшего алкилирования (схема 10, реакция 5) – ди-*n*-бутилбензиламин. Выход продукта моноалкилирования при соотношении 1:5 составил 13% в то время, как ди-*n*-бутилбензиламина – 37%. При

дальнейшем увеличении избытка спирта их выходы составили 38% и 52%, соответственно. В случае *изо*-бутанола максимальное значение выхода составило 65% при соотношении 1:5, но дальнейшее увеличение избытка спирта не привело к его увеличению (рисунок 6).

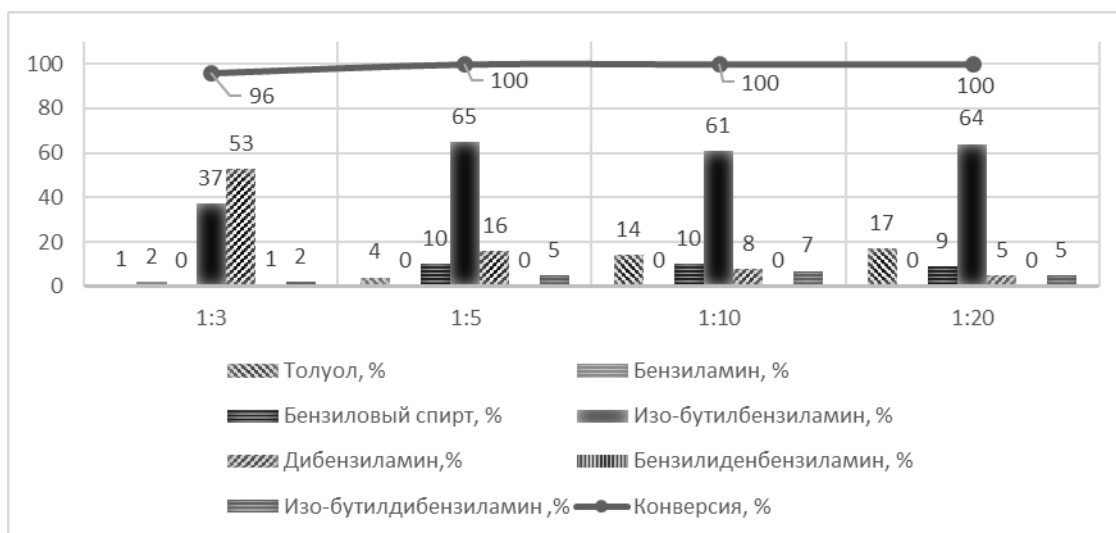


Рисунок 7 – Конверсия и выходы продуктов восстановительного алкилирования бензонитрила *изо*-бутанолом на Cu(s)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Было исследовано восстановительное алкилирование бензонитрила бензиловым спиртом в следующих условиях: удельная нагрузка по нитрилу – 0,87 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч), отношение бензонитрил: спирт: водород – 1:3:50 (мольн.). При этом установлено, что в медные катализаторы быстро дезактивируются в условиях процесса, что может быть обусловлено комплексообразующими свойствами продуктов реакции. В свою очередь, в присутствии никелевых катализаторов протекает алкилирование с образованием ди- и трибензиламина (схема 11, реакции 2, 3). Побочно протекают процессы гидрогенолиза с образованием толуола и бензола (там же, реакции 4 и 5), а также образованием бензилбензоата в результате реакции бензонитрила с реакционной водой и бензиловым спиртом (реакции 6 и 7). Выход продуктов гидрогенолиза возрастает с увеличением температуры реакции.

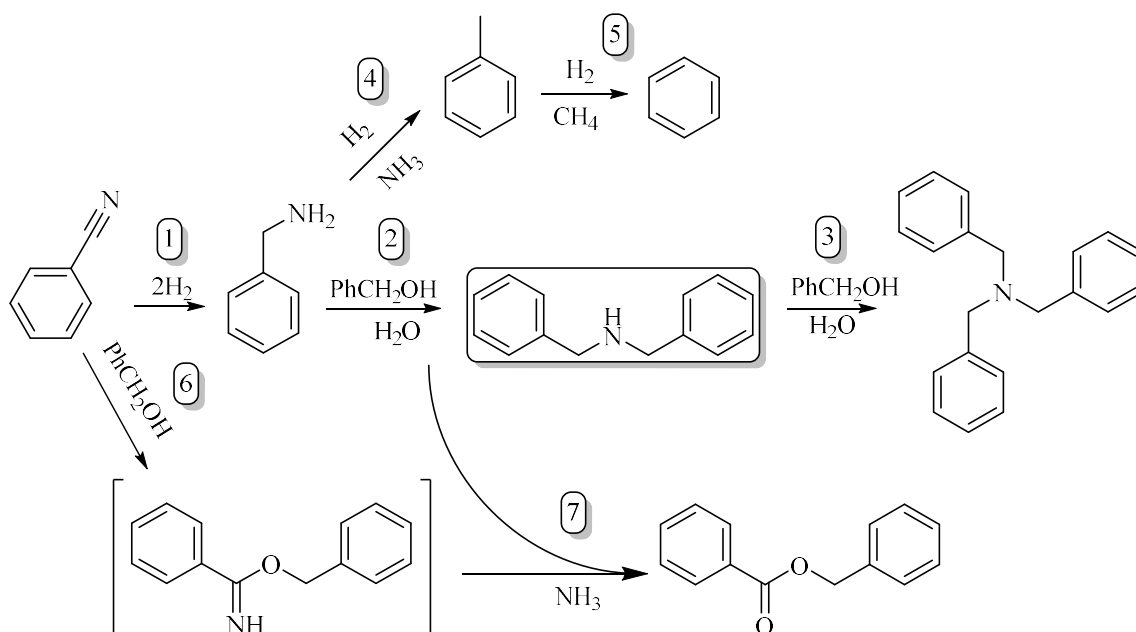


Схема 11.

Подобная активность в реакциях гидрогенолиза связи C-N может также объяснять и образование значительных количеств трибензиламина, что не может быть объяснено описанным в литературе механизмом, ввиду невозможности образования соответствующего енамина. Поэтому можно предположить, что трибензиламин может образовываться в процессе гидрирования нитрила посредством гидрогенолиза *гем*-диаминового интермедиата, полученного за счет нуклеофильного присоединения дибензиламина к бензилимину:

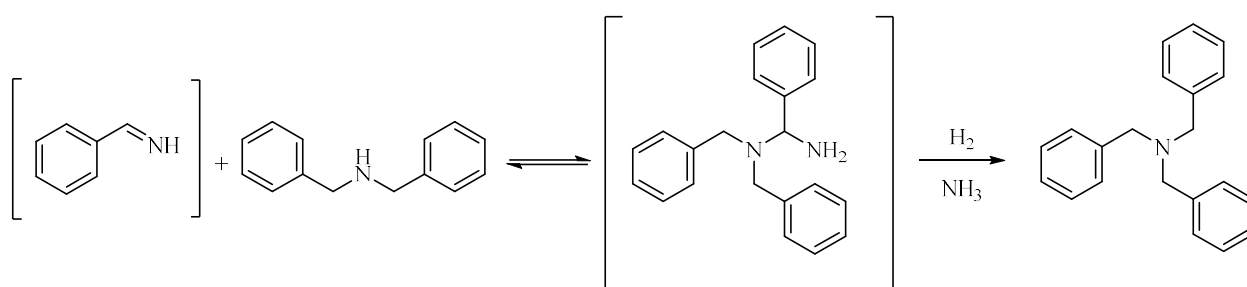


Схема 12.

Образование подобных соединений на поверхности катализатора может приводить к его дезактивации за счет образования устойчивых комплексных соединений, что согласуется с полученными данными о стабильности медных и никелевых нанесенных катализаторов.

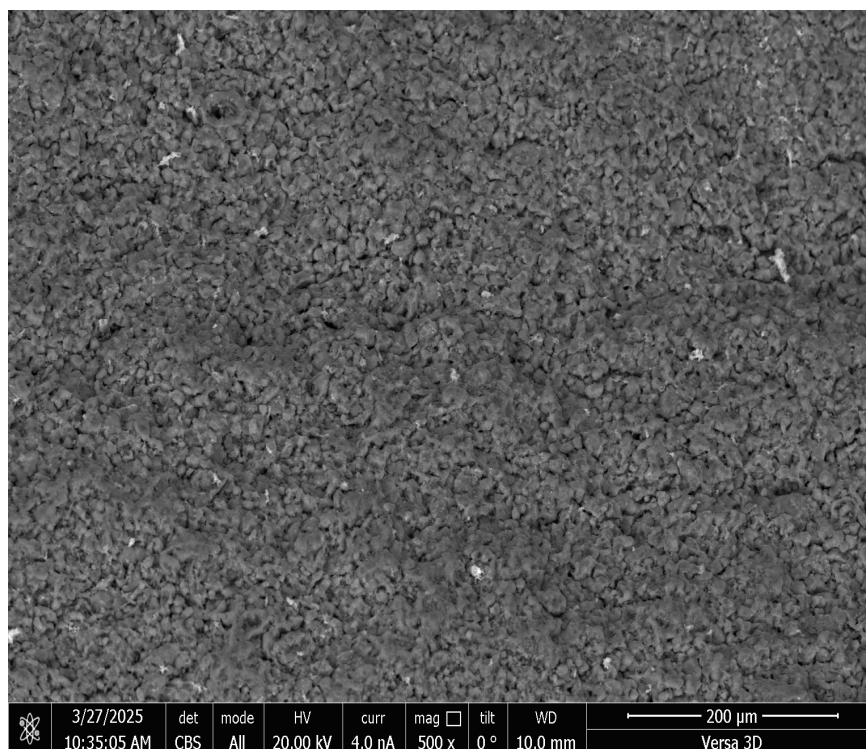
Изучение влияния содержания никеля и способа приготовления на эффективность катализатора показало, что максимальный выход алкилированных продуктов (34% – для трибензиламина, 23% – для дибензиламина) достигается в присутствии катализатора 36%-Ni(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таблица 9 – Результаты испытаний катализаторов в процессе восстановительного алкилирования бензонитрила бензиловым спиртом

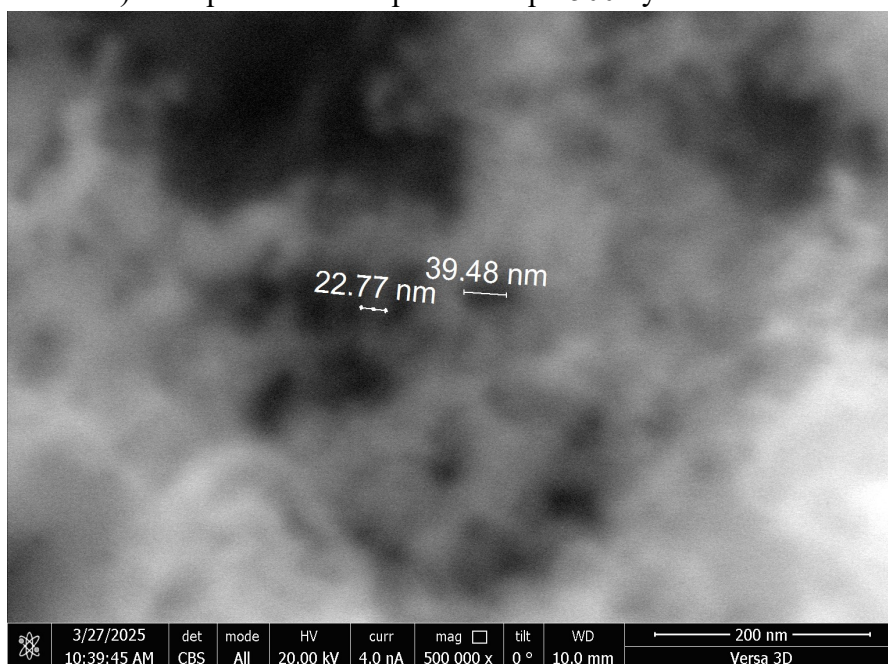
| № п/п | Катализатор                                         | t, °C | X <sub>БН</sub> , % | f <sub>прод</sub> , % | f <sub>поб.</sub> , %                                  |
|-------|-----------------------------------------------------|-------|---------------------|-----------------------|--------------------------------------------------------|
| 1.    | Ni(m)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 220   | 100                 | 0                     | Бензол – 1<br>Толуол – 99                              |
|       |                                                     | 180   | 19                  | 3                     | Толуол – 7<br>Трибензиламин – 5<br>Бензилбензоат – 4   |
|       |                                                     | 160   | 9                   | 3                     | Толуол – 6                                             |
| 2.    | 36%-Ni(m)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 220   | 100                 | 0                     | Бензол – 5<br>Толуол – 95                              |
|       |                                                     | 180   | 100                 | 1                     | Бензол – 1<br>Толуол – 97<br>Трибензиламин – 1         |
|       |                                                     | 160   | 100                 | 23                    | Толуол – 38<br>Трибензиламин – 34<br>Бензилбензоат – 5 |
| 3.    | Ni(m)/NaX                                           | 220   | 42                  | 5                     | Толуол – 4<br>Трибензиламин – 26<br>Бензилбензоат – 7  |
|       |                                                     | 180   | 7                   | 6                     | Толуол – 1                                             |
|       |                                                     | 160   | 5                   | 1                     | Трибензиламин – 4                                      |

Установлено, что для процесса алкилирования алифатических нитрилов алифатическими спиртами протекания реакций дезаминирования и гидрогенолиза не наблюдается. Исходя из этого, было предположено, что введение никеля в медный катализатор позволит повысить его активность и снизить рабочую температуру. Наибольшую эффективность и стабильность в непрерывном режиме работы показал катализатор Ni-Cu(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, для которого селективность и выход по несимметричным вторичным аминам составили 63-72% при большей в 8 раз удельной производительности по сравнению с Cu(s)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и рабочем температурном интервале 180-200°C.

Изучение поверхности катализатора методом СЭМ показало, что медь неравномерно распределяется по его поверхности, образуя крупные пористые агломераты, схожие по структуре с вышеописанными медными катализаторами.



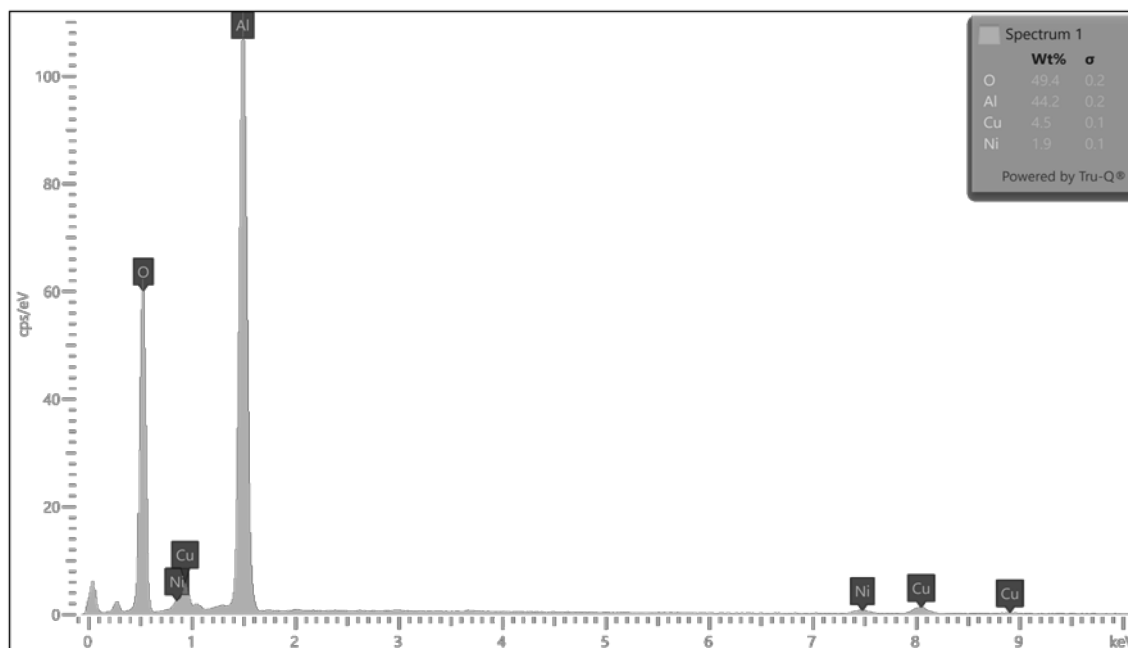
а) Изображение поверхности при 500х увеличении



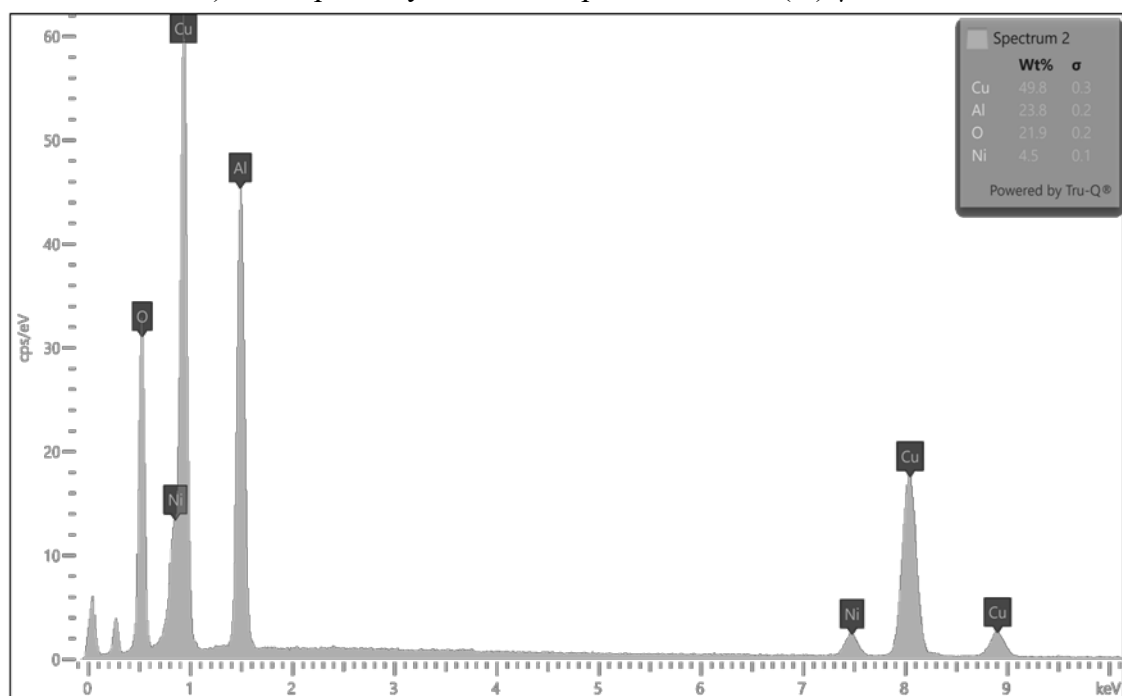
б) Изображение поверхности при 500 000х увеличении

Рисунок 8 – Микрофотографии поверхности катализатора Ni-Cu(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Элементный анализ поверхности Ni-Cu(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом EDS показал, что в среднем поверхность содержит примерно 2% Ni и 4,5% Cu, при этом в областях, соответствующих крупным металлическим агломератам, в свою очередь, содержание меди составляет порядка 50%, а никеля – 4,5%.



а) Спектр EDS участка поверхности Ni-Cu(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



в) Спектр EDS медьсодержащего агломерата на поверхности Ni-Cu(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Рисунок 9 – Спектры EDS поверхности катализатора Ni-Cu(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Исходя из полученных закономерностей для процессов получения несимметричных вторичных аминов восстановительным алкилированием бензонитрила и алифатических нитрилов были определены условия, позволяющие получать наиболее высокие выходы и удельную производительность по алкилированным продуктам (таблица 8).

Таблица 8 – Рекомендуемые параметры технологического режима и характеристики процесса получения несимметричных вторичных аминов восстановительным алкилированием нитрилов на никель- и медьсодержащих катализаторах

| № п/п | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | Катализатор                                             | t, °C | Удельная нагрузка по нитрилу моль/(кг <sub>к</sub> ·ч). | Соотношение нитрил:спирт:H <sub>2</sub> (мольн) | X, % | S, % | f, % | УП, кг/(кг <sub>кат</sub> ·ч) |
|-------|----------------|----------------|---------------------------------------------------------|-------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------|------|------|-------------------------------|
| 1     | Ph             | <i>i</i> -Bu   | Cu(s)/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>*</sup>     | 220   | 1,59                                                    | 1:5:42                                          | 100  | 65   | 65   | 0,17                          |
| 2     | Ph             | <i>i</i> -Pr   |                                                         | 220   | 1,04                                                    | 1:10:65                                         | 100  | 59   | 59   | 0,09                          |
| 3     | Ph             | Bu             |                                                         | 220   | 1,04                                                    | 1:10:65                                         | 100  | 38   | 38   | 0,05                          |
| 4     | Ph             | Cy             |                                                         | 220   | 1,45                                                    | 1:5:46                                          | 100  | 63   | 63   | 0,17                          |
| 5     | Pr             | <i>i</i> -Pr   | Cu(s)/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>*</sup>     | 220   | 0,56                                                    | 1:20:120                                        | 90   | 63   | 57   | 0,04                          |
|       |                |                | Ni-Cu(m)/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>**</sup> | 180   | 4,48                                                    | 1:5:30                                          | 100  | 63   | 63   | 0,32                          |
| 6     | <i>i</i> -Pr   | <i>i</i> -Pr   | Cu(s)/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>*</sup>     | 220   | 0,56                                                    | 1:20:120                                        | 85   | 72   | 61   | 0,04                          |
|       |                |                | Ni-Cu(m)/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>**</sup> | 200   | 4,48                                                    | 1:5:30                                          | 100  | 72   | 72   | 0,35                          |

\* Катализатор Cu(s)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, получен методом нанесения-осаждения, восстановлен NaBH<sub>4</sub>

\*\* Ni-Cu(m)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, получен методом нанесения-осаждения, восстановлен NaBH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

Таким образом, применение катализаторов, полученных с помощью химического восстановления активной металлической фазы позволило разработать новый непрерывный одnoreакторный способ синтеза несимметричных ди- и триалкиламинов восстановительным алкилированием нитрилов при атмосферном давлении водорода с выходами до 65% при использовании спиртов на Cu(s)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве алкилирующих агентов и с выходами до 85% при использовании карбонильных соединений на Ni(m)/NaX. Применение значительного избытка водорода позволяет сохранять стабильность работы катализаторов в течение более 40 ч.

### 2.3.2 Восстановительное алкилирование нитрилов карбонильными соединениями

Исходя из описанного в литературе механизма [15], согласно которому, в процессе алкилирования спиртами аминов промежуточно образуются карбонильные соединения, было также изучено восстановительное алкилирование нитрилов альдегидами и кетонами (таблица 10).

Экспериментально найдено, что наиболее стабильным и активным в условиях процесса является катализатор Ni(m)/NaX. Показано, что процесс восстановительного алкилирования альдегидами происходит последовательно с образованием третичных аминов в качестве основных продуктов (схема 13).

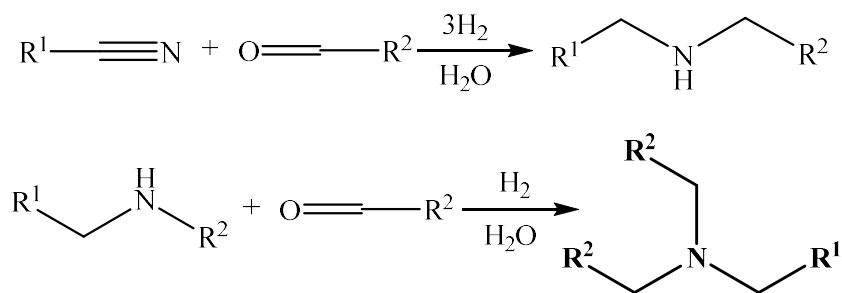


Схема 13.

Применение циклогексанона в качестве алкилирующего агента в то же время приводит к преимущественному образованию моноалкилированного продукта (схема 14), что может быть связано со стерическими затруднениями при дальнейшем алкилировании.

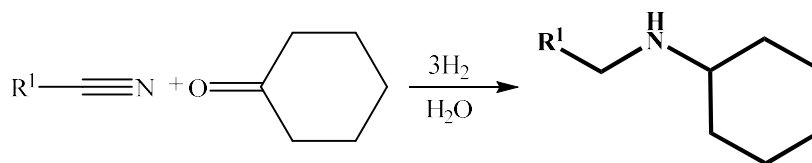


Схема 14.

Установлено, что оптимальным соотношением нитрил: карбонильное соединение является 1:3 (мольн.). При этом, дальнейшее повышение избытка алкилирующего агента не приводит к увеличению выхода целевого продукта. Основной побочной реакцией является образование симметричных

вторичных аминов из нитрилов. Следует также отметить, что избыток карбонильного соединения не подвергается восстановлению в соответствующий спирт в условиях процесса, что может объясняться конкурентной адсорбцией азотсодержащих соединений на активных центрах катализатора, препятствующей восстановлению карбонильной группы. Однако, установлено, что карбонильные соединения в условиях процесса реагируют с аммиаком, выделяющимся по побочной реакции диспропорционирования с образованием симметричных вторичных аминов.

Таблица 10 – Конверсия исходных нитрилов и выходы целевых продуктов в процессе восстановительного алкилирования нитрилов карбонильными соединениями

| R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup>    | Мольное соотношение нитрил:<br>карбонильное соединение | Температура,<br>°C | Выход целевого<br>продукта, % |
|----------------|-------------------|--------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------|
| Pr             | Bu                | 1:3                                                    | 180                | 58                            |
| Pr             | BuCH <sub>2</sub> |                                                        | 160                | 65                            |
| Pr             | -                 |                                                        | 180                | 63                            |
| i-Pr           | -                 |                                                        | 140                | 88                            |

Таким образом, установлено, что применение никелевого катализатора, полученного модифицированным методом нанесения-осаждения, позволяет эффективно проводить восстановительное алкилирование нитрилов карбонильными соединениями с выходами до 88%. Разработанный катализатор демонстрирует стабильную работу при полной конверсии исходных нитрилов в течение не менее 10 часов.

## 2.4 Получение симметричных вторичных аминов гидрированием алифатических и ароматических нитрилов

### 2.4.1 Гидрирование нитрилов

Было установлено, что основными побочными продуктами в процессе восстановительного алкилирования нитрилов являются симметричные вторичные амины. Нами предположено, что данные вещества образуются в процессе гидрирования исходных нитрилов либо по реакции их

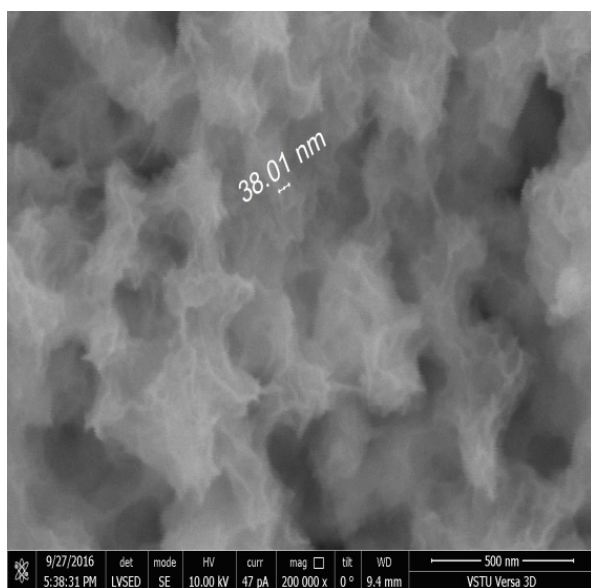
восстановительного аминирования, либо диспропорционирования первичных аминов. С целью подтверждения предложенной схемы химических превращений в процессе восстановительного алкилирования нитрилов была изучена первая стадия процесса – гидрирование нитрилов, а также влияние природы и способа приготовления катализатора на эффективность и стабильность его работы на данной стадии.

Симметричные диалкиламины применяются в качестве исходных веществ для получения пестицидов, полимеров и материалов на их основе [1-7]. Промышленное получение этих соединений преимущественно осуществляется непрерывным алкилированием аммиака спиртами с получением смеси продуктов. Так, при алкилировании *изо*-бутиловым спиртом на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 380-390°C и давлении 9 атм суммарный выход аминов составляет 69% [3]. Получение этих веществ гидрированием нитрилов в промышленности не применяется по причине дезактивации существующих катализаторов в условиях протекания данных реакций.

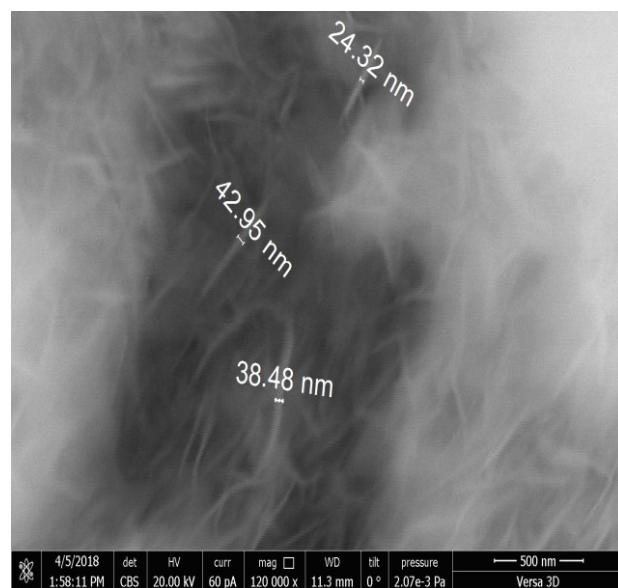
При изучении гидрирования нитрилов в условиях процесса восстановительного алкилирования нитрилов спиртами установлено, что в отличие от процессов восстановительного алкилирования нитроаренов и нитрилов, при гидрировании нитрилов медные катализаторы претерпевают быструю необратимую дезактивацию, однако никелевые катализаторы сохраняют активность при высокой конверсии сырья. Быстрая дезактивация катализаторов в данном случае может быть объяснена высокой энергией сорбции промежуточных соединений с металлом. Образующиеся комплексные соединения могут вызывать миграцию металла по поверхности катализатора и даже за ее пределы при проведении процесса в системе газ-жидкость-твердый катализатор.

В связи с данными отличиями от ранее исследованных совмещенных процессов было проведено исследование возможности применения никелевых катализаторов, полученных методом пропитки носителей –

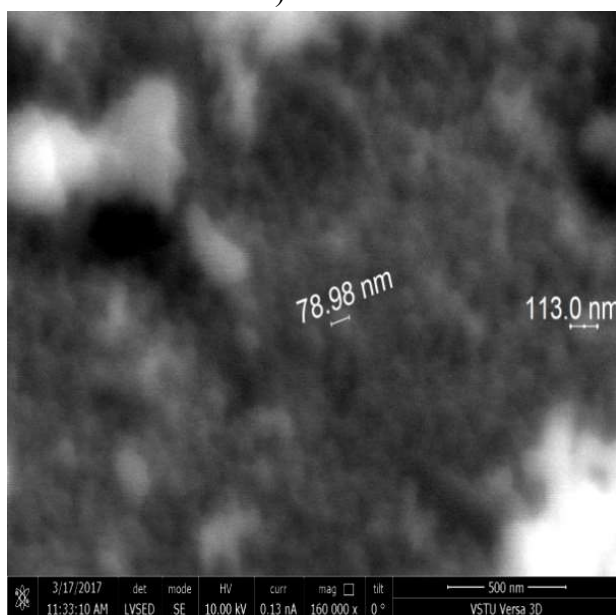
активированного угля БАУ-А, оксидов алюминия и магния, а также алюмосиликатного катализатора крекинга Цеокар-2 и цеолита NaX.



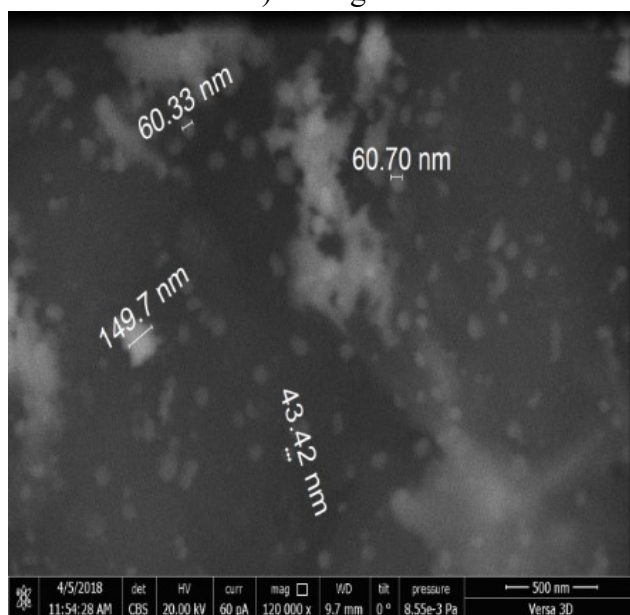
а) Ni/C



б) Ni/MgO



в) Ni/Цеокар-2



г) Ni/NaX

Рисунок 10 – Микрофотографии поверхности синтезированных никелевых катализаторов.

Изучение влияния носителя никелевого катализатора на эффективность в процессах гидрирования нитрилов на примере *изо*-бутиронитрила при 140-200°C показало, что наибольшую стабильность обеспечивают катализаторы Ni/MgO, Ni/Цеокар-2 и Ni/NaX, при этом

катализаторы Ni/C и Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> претерпевали дезактивацию в указанных условиях.

Таблица 11 – Результаты испытаний катализаторов в процессе гидрирования *изо*-бутиронитрила на никелевых катализаторах

|                                                 | Ni/MgO |     |     |     | Ni/NaX |     |     |     | Ni/Цеокар-2 |     |     |     |
|-------------------------------------------------|--------|-----|-----|-----|--------|-----|-----|-----|-------------|-----|-----|-----|
| t, °C                                           | 140    | 160 | 180 | 200 | 140    | 160 | 180 | 200 | 140         | 160 | 180 | 200 |
| Конверсия, %                                    | 86     | 100 | 100 | 100 | 100    | 100 | 100 | 100 | 50          | 81  | 97  | 100 |
| <i>Изо</i> -бутиламин, %                        | 48     | 55  | 61  | 51  | 20     | 10  | 7   | 5   | 0           | 0   | 0   | 0   |
| Ди- <i>изо</i> -бутиламин, %                    | 35     | 43  | 38  | 45  | 80     | 90  | 93  | 95  | 53          | 30  | 96  | 95  |
| <i>Изо</i> -бутилиден- <i>изо</i> -бутиламин, % | 17     | 2   | 1   | 4   | 0      | 0   | 0   | 0   | 47          | 70  | 4   | 5   |

На основании анализа состава продуктов методом ГХ-МС была предложена схема химических превращений (схема 15), показывающая, что реакция гидрирования нитрилов на изучаемых катализаторах сопровождается образованием как первичных аминов (схема 15, реакция 1), так и симметричных вторичных и третичных аминов (там же, реакции 3-8), при этом основными продуктами являются вторичные амины.

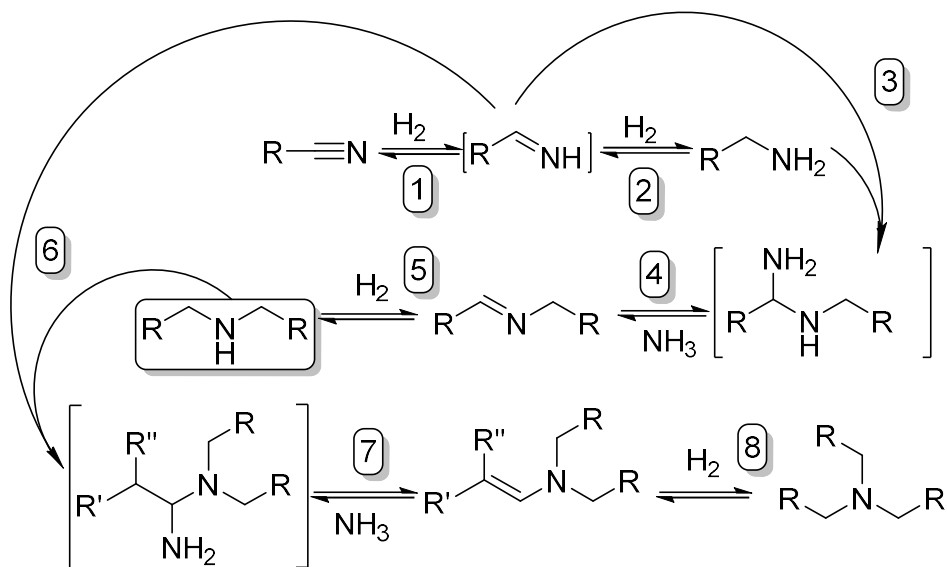


Схема 15.

Исходя из полученных данных (таблица 11) для дальнейших исследований был выбран катализатор Ni/NaX. На примере реакции гидрирования *изо*-бутиронитрила было изучено влияние температуры процесса и избытка водорода на конверсию нитрила и селективность

образования вторичного амина. При температуре 120°C конверсия нитрила составила 35%, при этом основным продуктом реакция являлся N-*изо*-бутилиден-*изо*-бутиламин с селективностью образования 81%, побочно образовывался *изо*-бутиламин с селективностью 16%. При повышении температуры выход ди-*изо*-бутиламина увеличивался, а имина и первичного амина уменьшался при росте конверсии нитрила. Так при 180°C катализат содержал 57% целевого диалкиламина, 23% имина и 20% первичного амина. Полная конверсия нитрила достигалась при 180°C, а максимальная селективность по вторичному амину (98%) – при 220°C. Высокая селективность по диалкиламину может быть объяснена стерическими затруднениями при образовании три-*изо*-бутиламина.

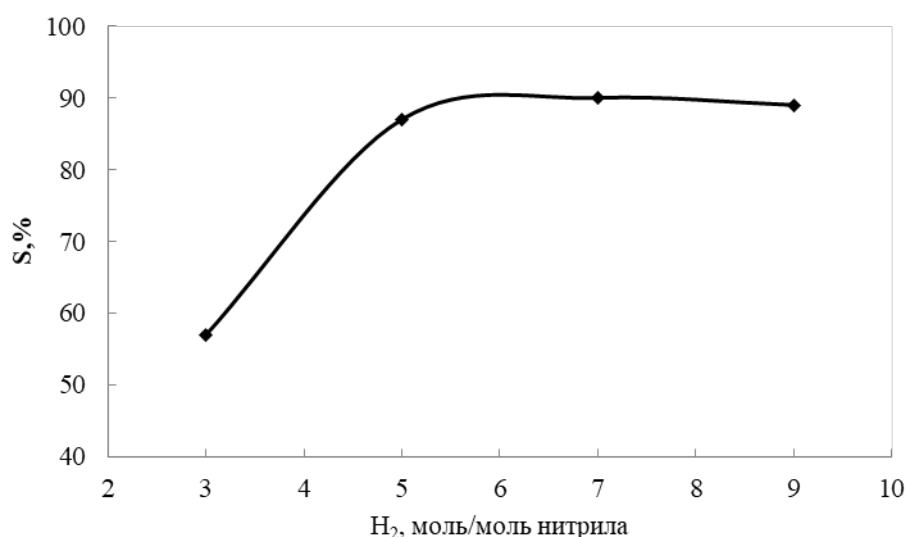


Рисунок 11 – Зависимость селективности образования ди-*изо*-бутиламина от мольного избытка водорода при 180°C

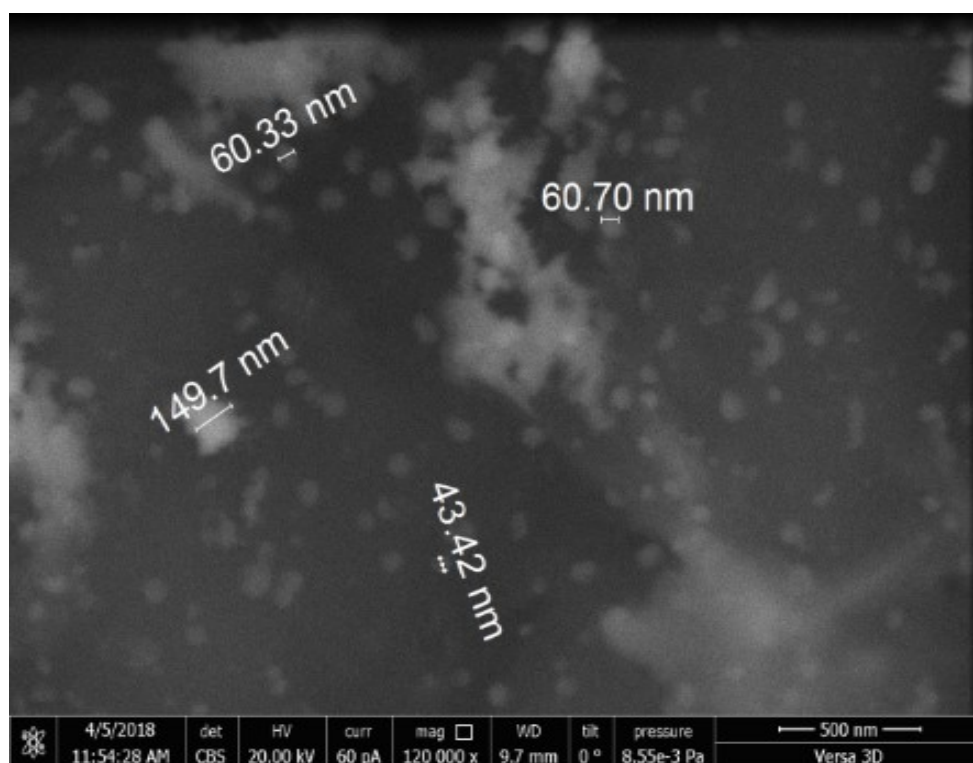
Изучение влияния мольного избытка водорода при 180°C (рисунок 11) показало, что с увеличением соотношения *изо*-бутиронитрил: водород от 1:3 до 1:5 наблюдается увеличение селективности по вторичному амину с 57 до 88% при полной конверсии нитрила, дальнейшее увеличение избытка водорода не влияет на протекание процесса. При температурах 200°C и более

это влияние сказывается не столь значительно, так, при соотношениях 1:3 и 1:5 наблюдается селективность 87% по вторичному амину.

При температуре 220°C было изучено влияние условного времени пребывания на состав продуктов гидрирования *изо*-бутиронитрила. Установлено, что значения конверсии 100% и селективности 97% сохраняются при мольной нагрузке по нитрилу на катализатор в интервале 10-50 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч) при мольном соотношении нитрил: водород 1:3. При этом максимальная удельная производительность по ди-*изо*-бутиламину 3,25 кг/(кг<sub>кат</sub>·ч) достигается при удельном мольном расходе исходного нитрила 50 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч).

Схожие закономерности также наблюдаются для гидрирования нитрилов нормального строения C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>. В случае гидрирования пропионитрила полная конверсия достигалась при 220°C, при этом основным продуктом являлся ди-*н*-пропиламин с селективностью 89%. В случае гидрирования бутиронитрила уже при 200°C достигалась конверсия 100%, а селективность образования ди-*н*-бутиламина составляла 85%. При этом значения выхода и селективности по ди-*н*-бутиламину сохранялись при нагрузке бутиронитрила в интервале 10,37-20,67 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч) и нагрузке по водороду 44-112 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч), соответственно. Для валеронитрила отмечена более низкая селективность образования ди-*н*-пентиламина. При 200°C и 99% конверсии нитрила ди-*н*-пентиламин был получен с селективностью 63%. Побочно образовались три-*н*-пентиламин и *н*-пентиламин с селективностью 11% и 24%, соответственно. При этом дальнейшее повышение температуры до 220-240°C не приводит к изменению состава катализата.

С целью изучения влияния способа приготовления катализатора на его эффективность и стабильность был исследован процесс гидрирования алифатических нитрилов на катализаторе Ni(m)/NaX.



a) Ni/NaX



б) Ni(m)/NaX

Рисунок 12 – Микрофотографии поверхности синтезированных никелевых катализаторов.

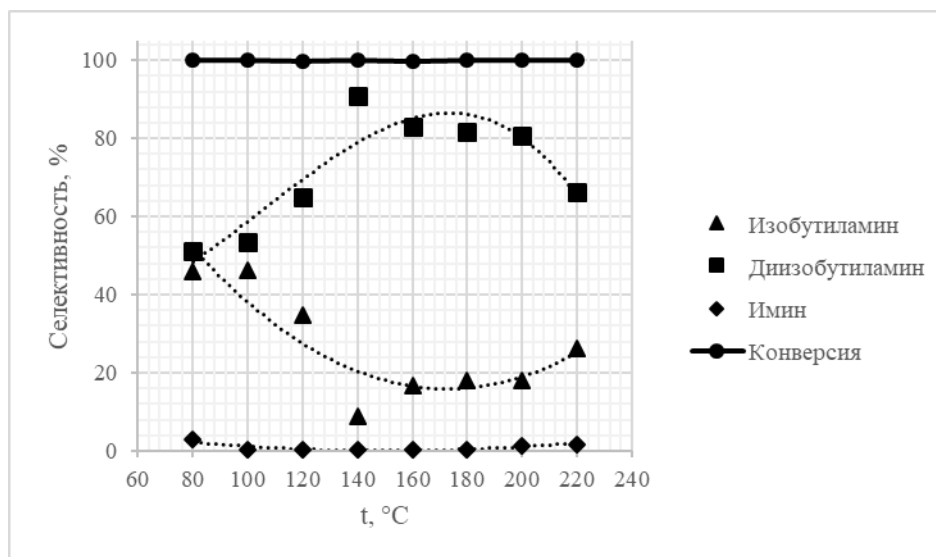


Рисунок 13 – Зависимость селективности образования продуктов и конверсии *изо*-бутиронитрила от температуры на Ni/NaX

Установлено, что полученный катализатор позволяет достигнуть полной конверсии *изо*-бутиронитрила уже при 80 °C (рисунок 13). При этом происходит незначительное изменение селективности вследствие накопления имина, обратимо дезактивирующего катализатор (рисунок 14). Увеличение избытка водорода позволяет подавить образование неперелыхных продуктов (рисунок 16).

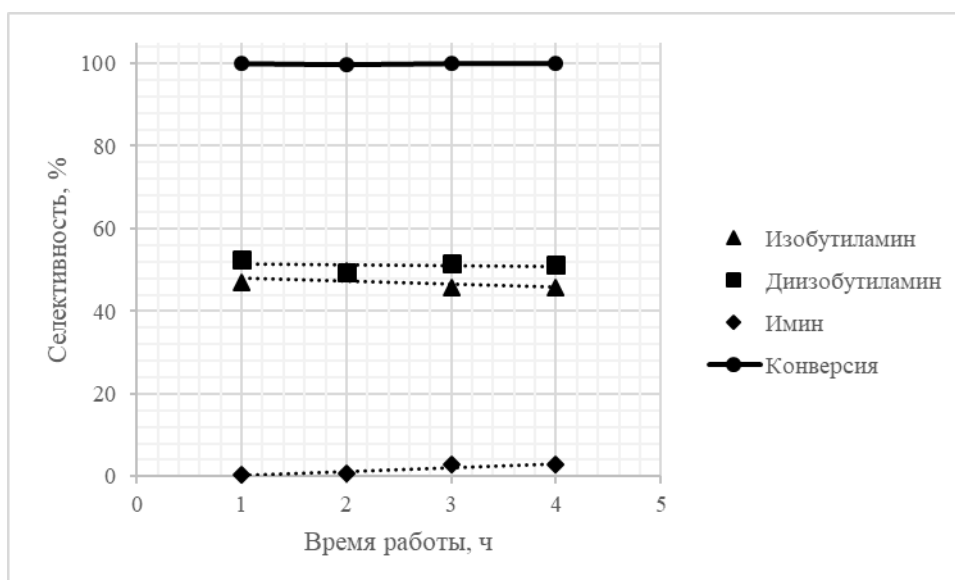


Рисунок 14 – Зависимость селективности образования продуктов и конверсии *изо*-бутиронитрила от времени работы катализатора на Ni/NaX при 80 °C

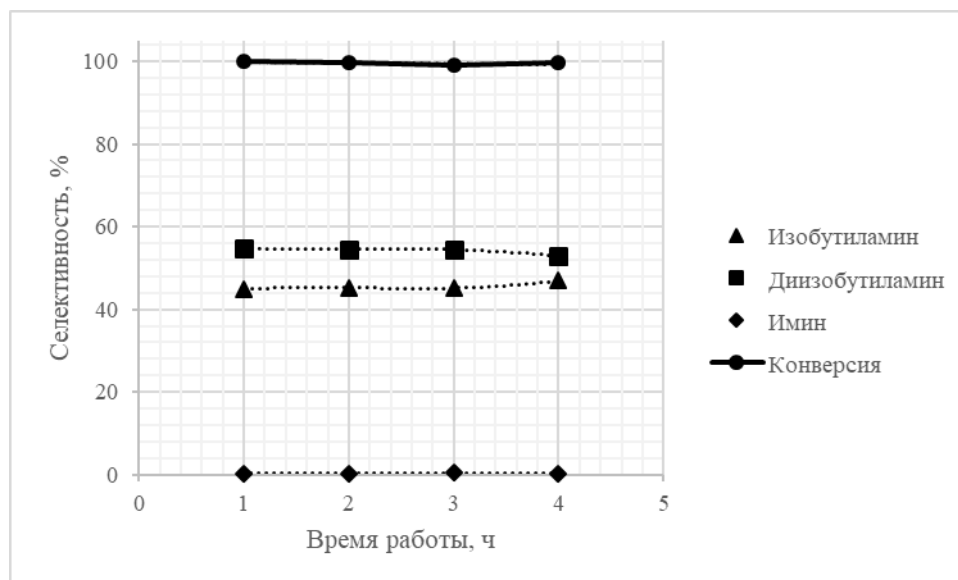


Рисунок 15 – Зависимость селективности образования продуктов и конверсии *изо*-бутиронитрила от времени работы катализатора на Ni/NaX при 100 °C

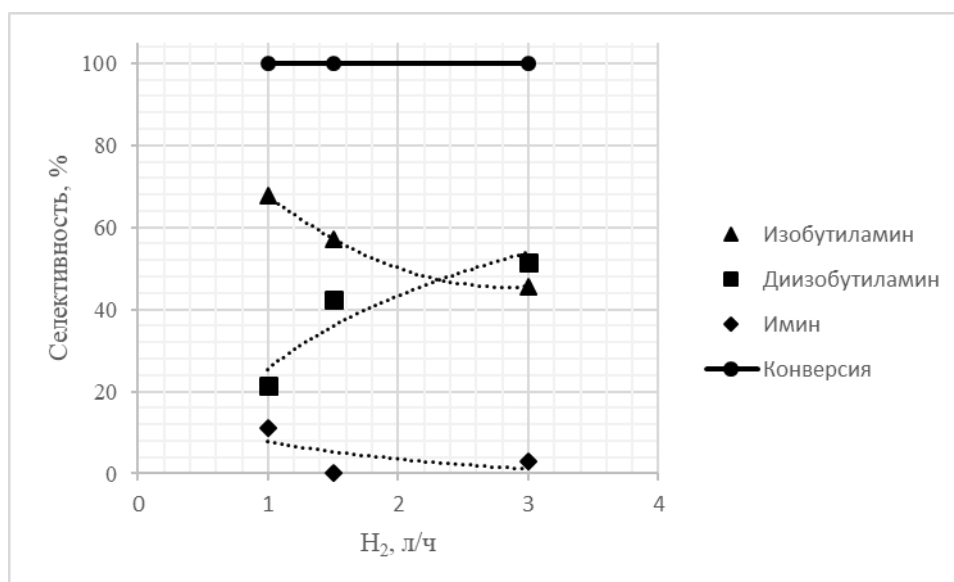


Рисунок 16 – Зависимость селективности образования продуктов и конверсии *изо*-бутиронитрила на Ni/NaX от расхода водорода при 80 °C

Исследование реакции гидрирования бензонитрила показало, что в отличие от алифатических нитрилов, как большую эффективность, так и стабильность продемонстрировал катализатор Ni(m)/NaX. Данное отличие обусловлено сильной сорбцией продуктов гидрирования бензонитрила на поверхности катализатора Ni/NaX, приводящее к его дезактивации. В свою очередь, морфология Ni(m)/NaX (рисунок 12) способствует переносу водорода по поверхности катализатора и регенерации активных центров.

Подтверждено, что, как и в процессе восстановительного алкилирования бензонитрила на никелевых катализаторах, наряду с образованием продуктов гидрирования, наблюдалось образование продукта их гидрогенолиза (толуол) и дальнейших превращений последнего – реакции дезалкилирования толуола, при этом выход бензола увеличивался при увеличении температуры. Также наблюдалось и образование трибензиламина, аналогично схемам 11 и 12.

С целью подавления вышеуказанных побочных реакций было проведено гидрирование бензонитрила в присутствии Ni-Cu(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, установлено, что введение меди в состав катализатора позволяет снизить выход толуола и трибензиламина, и, тем самым, повысить выход дибензиламина до 85%. Следует отметить, что для эффективного проведения процесса в присутствии данного катализатора требуется более высокая температура – 200°C.

Исходя из полученных закономерностей, были подобраны условия для процесса получения симметричных вторичных аминов гидрированием нитрилов (таблица 12).

Таблица 12 – Рекомендуемые параметры технологического режима и характеристики процесса получения симметричных вторичных аминов гидрированием нитрилов на никель- и медьсодержащих катализаторах

| №<br>п/п | R    | Катализатор                                            | t, °C | Удельная<br>нагрузка<br>по<br>нитрилу<br>моль/(кг <sub>кат</sub><br>·ч). | Соотношение<br>нитрил:H <sub>2</sub><br>(мольн.) | X, % | S, % | f, % | УП,<br>кг/(кг <sub>кат</sub> ·ч<br>) |
|----------|------|--------------------------------------------------------|-------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|------|------|------|--------------------------------------|
| 1        | Et   | Ni/NaX*                                                | 220   | 12,63                                                                    | 1:5,5                                            | 100  | 89   | 89   | 0,57                                 |
| 2        | Pr   | Ni/NaX*                                                | 200   | 20,71                                                                    | 1:3,5                                            | 100  | 85   | 85   | 1,14                                 |
|          |      | Ni(m)/NaX**                                            | 180   | 10,36                                                                    | 1:3                                              | 100  | 90   | 90   | 0,60                                 |
| 3        | i-Pr | Ni/NaX*                                                | 220   | 50,14                                                                    | 1:2                                              | 100  | 97   | 97   | 3,25                                 |
|          |      | Ni(m)/NaX**                                            | 180   | 10,04                                                                    | 1:3                                              | 100  | 93   | 93   | 0,60                                 |
| 4        | Bu   | Ni/NaX*                                                | 200   | 8,67                                                                     | 1:6,5                                            | 100  | 65   | 65   | 0,45                                 |
| 5        | Ph   | Ni(m)/NaX**                                            | 160   | 8,74                                                                     | 1:5                                              | 100  | 72   | 72   | 0,62                                 |
|          |      | Ni-Cu(m)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *** | 200   | 8,74                                                                     | 1:5                                              | 100  | 85   | 85   | 0,73                                 |

\* Катализатор Ni/NaX, получен методом пропитки, восстановлен NaBH<sub>4</sub>

\*\* Ni(m)/NaX, получен методом нанесения-осаждения, восстановлен NaBH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

\*\*\* Ni-Cu(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, получен методом нанесения-осаждения, восстановлен NaBH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

Таким образом, на основе проведённых исследований был разработан новый непрерывный метод получения симметричных диалкиламинов. Были подобраны наилучшие катализаторы и установлены оптимальные условия проведения процесса – температура 160-220°C, мольный избыток водорода от 2 до 6,5 и удельная нагрузка по нитрилам 8,67-50,14 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч) – позволяющие получать целевые симметричные диалкиламины с выходом до 98%.

#### 2.4.2 Диспропорционирование аминов

Схема превращения в процессе гидрирования нитрилов была также подтверждена путём проведения встречных реакций – диспропорционирования аминов. Образование симметричных вторичных аминов при гидрировании нитрилов возможно, как при восстановительном аминировании первичными аминами нитрилов, так и при диспропорционировании образующихся первичных аминов. В литературе описана возможность протекания реакций диспропорционирования аминов в присутствии катализаторов гидрирования [88, 89].

Реакции диспропорционирования аминов осуществлялись в присутствии никелевых катализаторов, ранее показавших эффективность в процессе гидрирования нитрилов во вторичные амины. Нагрузка по аминам составляла 5,45-36,49 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч), в зависимости от исследуемого субстрата и применяемого катализатора, температура – 140-240°C. Обнаружено, что медные катализаторы в данных условиях подвергаются дезактивации, аналогично процессу гидрирования нитрилов, что также может косвенно служить подтверждением предложенной схемы химических превращений. Таким образом, превращение первичных аминов в симметричные вторичные можно представить следующим образом (схема 16):

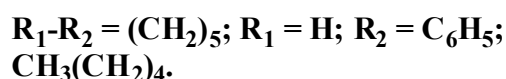
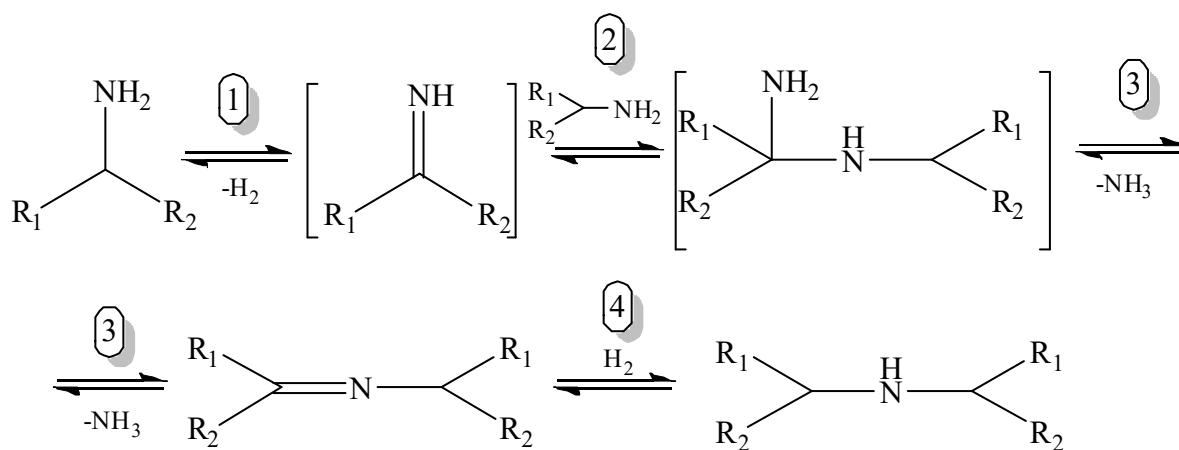


Схема 16.

Для изучения процесса диспропорционирования аминов при катализе Ni/C в качестве исходных веществ были использованы циклогексиламин (ЦГА) и бензиламин. В случае циклогексиламина его конверсия составила 96%, но дальнейшее превращение продукта в фенилциклогексиламин вследствие протекания реакции ароматизации циклогексанового кольца значительно снижает селективность реакции (до 32%).

Для изучения влияния носителя наночастиц никеля была выбрана реакция диспропорционирования *n*-гексиламина в ди-*n*-гексиламин. Установлено, что при применении катализаторов Ni/C и Ni/Цеокар-2 конверсия исходного амина 10 и 64% соответственно, при селективности основной реакции 55 и 69%. Лучшие показатели выхода целевого ди-*n*-гексиламина, конверсии исходного амина и селективности основной реакции были получены при проведении процесса с применением катализатора Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при использовании которого достигалась конверсия *n*-гексиламина 95% при селективности целевой реакции 90%.

Применение катализатора Ni(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для проведения процесса диспропорционирования было также изучено. Установлено, что для *изо*-бутиламина в температурном интервале 140-200°C конверсия исходного амина достигала 82% и практически не зависит от температуры.

При понижении температуры ниже 140°C наблюдалось падение конверсии первичного амина (до 58%). Высокая селективность по вторичному амину объясняется стерическими затруднениями при образовании соответствующего третичного амина.

При диспропорционировании бутиламина в диапазоне температур 160-200°C конверсия первичного амина составляла 85-87% и оставалась постоянной в этом интервале, аналогично *изо*-бутиламину. При температуре 140°C и ниже наблюдалось резкое понижение конверсии исходного амина (до 37%). При понижении температуры от 200 до 160°C селективность по дибутиламину росла от 68% до 91%, в то время как селективность по трибутиламину падала с 32% до 9%.

В случае диспропорционирования циклогексиламина при 200°C конверсия первичного амина достигала 52% при селективности по дициклогексиламину 98%. Побочным продуктом реакции являлся фенилциклогексиламин, образующийся путем дегидрирования дициклогексиламина. При температурах ниже 200°C конверсия исходного амина постепенно снижалась, доходя до 9% при 120°C.

Из экспериментальных данных также следует, что температура имеет сложное влияние на конверсию аминов в изучаемом процессе, что может быть связано с её характером влияния на скорость стадий как сорбции, так и химической реакции.

Было дополнительно проведено исследование содержания никеля в катализаторе на активность катализатора в процессе диспропорционирования. При исследовании диспропорционирования *n*-бутиламина было установлено, что на 5%Ni(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 140°C наблюдался небольшой рост конверсии исходного амина до 85%, однако дальнейшее понижение температуры приводило к резкому падению конверсии до 44%. В тоже время селективность по ди-*n*-бутиламину с понижением температуры росла и достигла 85% при 120°C. В свою очередь на 20%Ni(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с

понижением температуры селективность оставалось на одном уровне (~70%), однако конверсия исходного амина росла, достигнув 89%.

Для диспропорционирования циклогексиламина наиболее эффективен оказался 5%Ni(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На нем в сравнении с 20%Ni(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на всем интервале температур конверсия исходного амина была выше, а селективность по дициклогексиламину оставалась близкой к 100%. Побочным продуктом реакции являлся фенилциклогексиламин, образующийся путем дегидрирования дициклогексиламина. Так, при температуре 200°C селективность по этому веществу составила 13% для 20%Ni(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 5% – для 5%Ni(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, следовательно, селективность побочной реакции повышается с ростом содержания никеля. Содержащий аминогруппу, сопряженную с ароматическим кольцом, фенилциклогексиламин может дезактивировать активные металлические центры катализатора за счет сильной сорбции [90], что подтверждается полученными результатами.

При исследовании диспропорционирования *изо*-бутиламина было установлено, что на обоих образцах при понижении температуры процесса до 140°C конверсия исходного амина достигала 82%. Дальнейшее понижение температуры приводило к резкому падению конверсии. Селективность по продукту в обоих случаях была 100%, однако на 20%Ni(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> достигалась уже при 180°C. Высокая селективность по вторичному амину объясняется стерическими затруднениями при образовании соответствующего третичного амина.

Основываясь на полученных данных, можно сделать вывод о том, что повышение содержания металла в катализаторе с 5 до 20% оказывает положительный эффект только на диспропорционирование аминов ациклического строения, позволяя проводить процесс при 120°C при конверсии первичного амина 89%. Для циклогексиламина повышение содержания металла приводит к снижению степени превращения, что может

быть обусловлено частичной дезактивацией катализатора побочным продуктом – фенилциклогексиламином.

Таким образом, проведение реакции диспропорционирования первичных аминов с получением симметричных вторичных аминов наиболее целесообразно проводить на никелевых катализаторах, полученных методом нанесения-осаждения, что позволяет обеспечивать выходы продуктов до 90%. Данный способ может быть рекомендован для получения симметричных вторичных аминов в случае, если соответствующие первичные амины более доступны, чем нитрилы, либо не могут быть из них получены, как, например, дициклогексиламин.

#### **2.4.3 Гидрирование иминов и енаминов**

С целью подтверждения предложенной схемы превращений в присутствии нанесенных никелевых катализаторов был изучен и процесс восстановления вторичных иминов (схема 15, реакция 5) и енаминов (схема 15, реакция 8). Промежуточными соединениями в процессах восстановительного алкилирования являются вторичные альдимины и кетимины, гидрирование которых по литературным данным может являться лимитирующей стадией процесса [91, 92].

Процесс был изучен в присутствии никелевых катализаторов, ранее показавших эффективность в реакциях гидрирования нитрилов и диспропорционирования первичных аминов. В качестве модельных соединений были использованы N-(2-метилпроп-1-енил)пирролидин и N-(проп-1-енил)морфолин (схема 17). Реакцию проводили в режиме вытеснения в проточном реакторе при расходе енаминов 4,06-23,04 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч) и температурах 140-160°C. Во всех случаях водород подавался с 8-20-кратным мольным избытком.

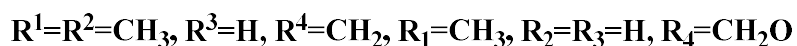
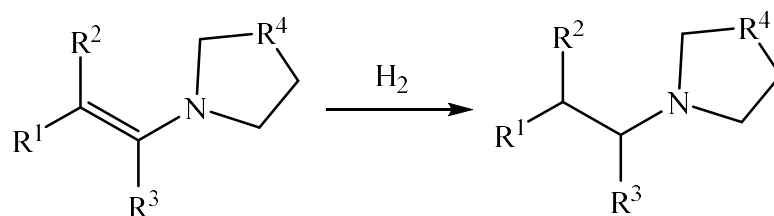


Схема 17.

При гидрировании N-(2-метилпроп-1-енил)пирролидина в качестве катализатора были использованы частицы никеля, стабилизированные на поверхности активированного угля Ni/C. Установлено, что реакция гидрирования протекает с практически полной конверсией енамина (98%) и выходом соответствующего амина 98%. Таким образом, катализатор Ni/C демонстрирует высокую активность в процессах получения циклических третичных аминов. При использовании в качестве катализатора Ni/NaX выход целевого амина в аналогичных условиях составил 76%.

Процесс гидрирования N-(проп-1-енил)морфолина проводили на катализаторе Ni/NaX при температуре 160°C и 8-кратном избытке водорода. Выход продукта составил 90%.

Гидрирование иминов также осуществлялось в режиме вытеснения в проточном реакторе в интервале температур 140-200°C. Реакцию проводили при 12-20-кратном избытке водорода при атмосферном давлении на обоих вышеописанных катализаторах. В качестве исходных соединений выступали имины следующего строения: N-*n*-пропилиденанилин, *изо*-бутилиден-*трет*-бутиламин, N-бутилиденгексиламин, *n*-этил-N-бутилиденанилин и *о*-этилиден-N-бутиланилин (схема 18).

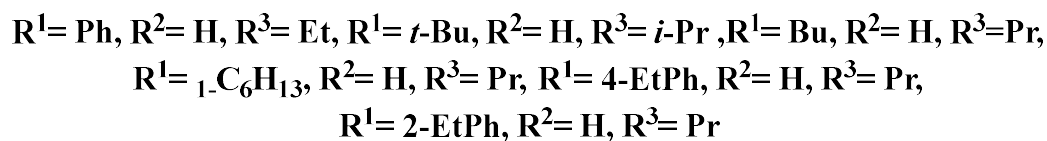
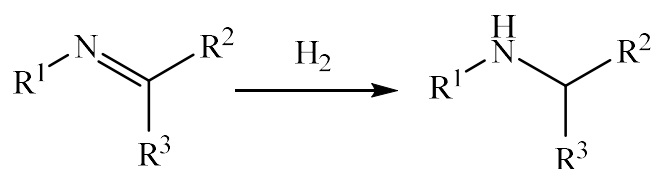


Схема 18.

Найдено, что катализатор Ni/C эффективен в реакциях получения N-пропиланилина и *n*-этил-N-бутиланилина. Выходы аминов составили 98 и 75% соответственно при проведении процесса при температуре 180°C.

На примере *n*-этил-N-бутиланилина и *o*-этил-N-бутиланилина было изучено влияние положения заместителя в ароматическом кольце. Найдено, что заместитель (в данном случае этильная группа), находясь в *орто*-положении, существенно снижает выход целевого продукта реакции гидрирования – вторичного амина. Так, выход *n*-этил-N-бутиланилина составил 75%, а *o*-этил-N-бутиланилина – 7%, при одинаковых условиях проведения синтеза.

Синтез N-бутилгексиламина осуществлен при катализе Ni/NaX и температуре 180°C. Достигнута практически полная конверсия исходного имиона – 99%, но образование побочных продуктов привело к снижению выхода целевого продукта до 25%. В качестве побочных продуктов были получены три-*n*-бутиламин и ди-*n*-бутилгексиламин с выходами 30 и 15% соответственно.

Гидрирование N-изо-бутил-трет-бутилимина проводили при температуре 140°C и катализе Ni/C. Выход целевого вторичного амина составил 68% при конверсии имиона 87%. Применение катализатора Ni/NaX не позволило увеличить конверсию данного стерически затрудненного имиона. Так, при 200°C выход соответствующего амина составил 42%.

Катализатор Ni/NaX, там не менее, также позволяет осуществлять гидрирование стерически незатрудненных иминов с высоким выходом. Например, гидрирование N-бутилиденбутиламина при 200°C привело к образованию дибутиламина с выходом 95%.

Таким образом, было установлено, что никелевые катализаторы, полученные химическим восстановлением, позволяют осуществлять гидрирование иминов и енаминов с образованием соответствующих вторичных и третичных аминов с выходами до 98%. С точки зрения применимости данного метода в технологии получения вторичных и третичных аминов, следует отметить, что данный способ может быть применим, если исходные имины и енамины могут быть легко получены тем или иным способом.

## **2.5 Получение несимметричных вторичных и третичных аминов восстановительным аминированием нитрилов**

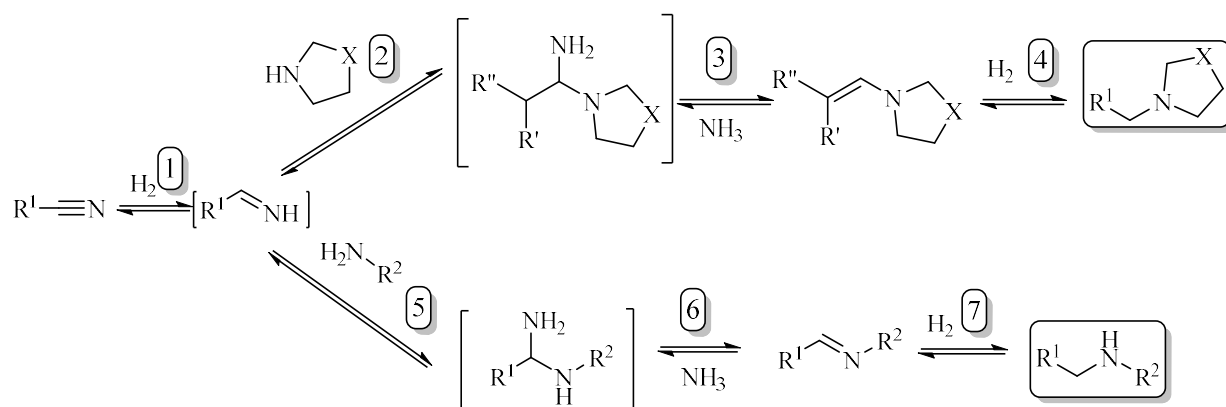
### **2.5.1 Восстановительное аминирование нитрилов**

На основе установленной схемы превращения в процессе гидрирования нитрилов было предположено, что целенаправленное добавление к гидрируемым нитрилам аминов иного строения может приводить к образованию несимметричных ди- и триалкиламинов [93], что позволит разработать направленный метод синтеза несимметричных вторичных и третичных аминов.

Реакция была исследована в присутствии Ni/C и Ni/Цеокар-2 (схема 19). Удельная нагрузка по нитрилам варьировалась в интервале 1,3-7,16 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч), температура – в интервале 120-240°C.

Влияние на конверсию исходных веществ, селективность целевой реакции и выход продуктов процесса восстановительного аминирования карбонитрилов оказывают строение исходных веществ, температура и соотношение реагентов. В реакции восстановительного аминирования *n*-бутиронитрила морфолином на Ni/Цеокар-2 и 200°C выход соответствующего

алкилморфолина достигает 67%, однако в аналогичных условиях существенных выходов N-изо-бутилморфолина и N-изо-бутилпиперидина добиться не удалось, по-видимому, вследствие стерических затруднений. В свою очередь, по реакции *изо*-бутиронитрила с пирролидином на Ni/Цеокар-2 был получен N-изо-бутилпирролидин с выходом 60%. Установлено также, что пирролидин вступает в реакцию с бензонитрилом, однако выход целевого продукта составляет только 38%, вследствие побочного образования продуктов диспропорционирования бензиламина.



$R^1 = \text{Pr, Bu, } i\text{-Pr, Ph.}$

$X = -\text{CH}_2\text{O-}, -\text{CH}_2\text{-}.$

$R^2 = \text{Cy, Ph}$

**Схема 19.**

Низкая селективность образования N-*n*-бутилциклогексиламина по реакции восстановительного аминирования бутиронитрила первичным амином циклогексиламином также объясняется протеканием побочной реакции диспропорционирования последнего с образованием дициклогексиламина. Анилин проявляет низкую активность в реакции, по-видимому, вследствие своей низкой основности. Для него удовлетворительных выходов удастся добиться только при температурах значительно выше 200°C.

Установлено, что при катализе Ni/C и Ni/Цеокар-2 наблюдается различие в рабочей температуре катализаторов. Так, для Ni/C оптимальная температура реакции находилась в интервале 120-150°C, при более высоких температурах наблюдалось существенное снижение выхода целевых

продуктов, что может быть объяснено дезактивацией катализатора. Это явление характерно для процессов гидрирования нитрилов и широко описано в литературе [94, 95]. В присутствии катализатора Ni/Цеокар-2 выходы, сопоставимые с Ni/C достигаются лишь при температурах 180-240°C, при этом конверсия нитрилов увеличивается с ростом температуры (рисунок 17).

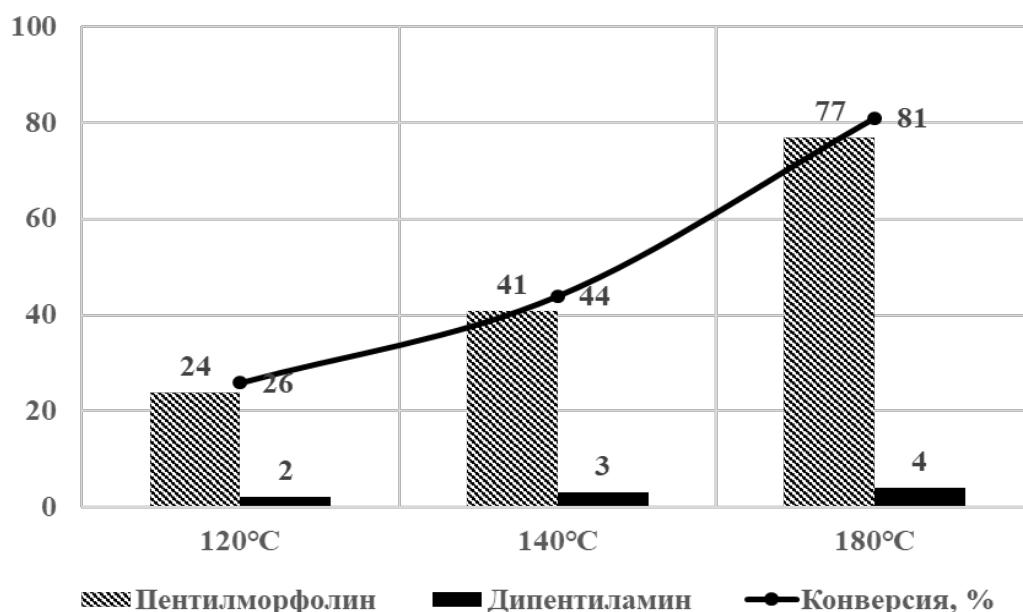


Рисунок 17 – Влияние температуры на эффективность Ni/Цеокар-2 в реакции восстановительного аминирования валеронитрила морфолином

Так, выход N-пентилморфолина при 200°C составил 67%. Установлено, что в реакции восстановительного аминирования валеронитрила морфолином при 185 °C катализатор Ni/Цеокар-2 в отличие от Ni/C не теряет активность в течение 14 часов.

Было установлено, что в случае не вступающих в данных условиях в реакцию диспропорционирования аминов (анилин, циклические вторичные амины) для подавления образования симметричных аминов из нитрилов, оптимальным является проведение реакции при избытке аминов. Так, для реакции морфолина с валеронитрилом выход алкилморфолина увеличивается с 45 до 75% при изменении соотношения амин: нитрил от эквимольного до двукратного избытка морфолина. Учитывая протекание реакции диспропорционирования, для первичных алифатических аминов оптимально

соотношение нитрил: амин 1:1, неблагоприятное для обеих побочных реакций.

В случае катализатора Ni/C оптимальным количеством водорода является 15-20-кратный мольный избыток по отношению к исходному нитрилу. При уменьшении избытка водорода к нитрилу происходит быстрая дезактивация катализатора. Относительная стабильность катализатора Ni/Цеокар-2 позволяет использовать меньший избыток (6-12-кратный) водорода, по сравнению с катализатором Ni/C.

Такое различие в активности и стабильности исследованных катализаторов может быть объяснено образованием более крупных частиц никеля в случае катализатора Ni/Цеокар-2, снижающим каталитическую активность, но повышающим при этом стабильность катализатора.

Таким образом, исходя из полученных закономерностей, были подобраны условия для процесса получения ряда несимметричных вторичных и третичных аминов восстановительным аминированием нитрилов (таблица 13).

Таблица 13 – Рекомендуемые параметры технологического режима и характеристики процесса получения несимметричных вторичных и третичных аминов восстановительным аминированием нитрилов на Ni/Цеокар-2\*

| №<br>п/п | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | X                   | t, °C | Удельная<br>нагрузка по<br>нитрилу<br>моль/(кг <sub>кат</sub> ·ч) | Соотношение<br>нитрил:амин:H <sub>2</sub><br>(мольн.) | X,<br>% | S, % | f, % | УП,<br>кг/(кг <sub>кат</sub> ·<br>ч) |
|----------|----------------|----------------|---------------------|-------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------|------|------|--------------------------------------|
| 1        | Bu             | -              | -CH <sub>2</sub> O- | 180   | 1,30                                                              | 1:2:6                                                 | 81      | 95   | 77   | 0,16                                 |
| 2        | Pr             | -              | -CH <sub>2</sub> O- | 200   | 1,39                                                              | 1:2:6                                                 | 82      | 82   | 67   | 0,13                                 |
| 3        | i-Pr           | -              | -CH <sub>2</sub> -  | 200   | 1,42                                                              | 1:2:10                                                | 75      | 80   | 60   | 0,11                                 |
| 4        | Ph             | -              | -CH <sub>2</sub> -  | 200   | 1,35                                                              | 1:2:12                                                | 100     | 38   | 38   | 0,09                                 |
| 5        | Pr             | Cy             | -                   | 220   | 1,79                                                              | 1:1:5                                                 | 83      | 63   | 52   | 0,14                                 |
| 6        | i-Pr           | Ph             | -                   | 240   | 1,32                                                              | 1:2:10                                                | 83      | 75   | 62   | 0,12                                 |

\*Катализатор Ni/Цеокар-2, получен методом пропитки, восстановлен NaBH<sub>4</sub>

## 2.5.2 Кросс-сочетание аминов

Исходя из ранее изученных закономерностей диспропорционирования аминов и восстановительного аминирования нитрилов, была выдвинута гипотеза о том, что взаимодействие вторичных и первичных аминов в аналогичных условиях даст возможность селективного синтеза третичных

несимметричных аминов (которую можно назвать реакцией кросс-сочетания аминов) [96]. Процессы кросс-сочетания аминов осуществлялись при 160-200°C, удельная нагрузка по исходным аминам составлял 0,54-0,78 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч) при использовании в качестве катализаторов Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/Цеокар-2 и Ni/C. Расход водорода составил 112 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч).

Поскольку циклические вторичные амины не вступают в условиях процесса в реакцию диспропорционирования, это позволяет проводить процесс при избытке последних для подавления реакции диспропорционирования первичных аминов. Экспериментально установлено, что оптимальным соотношением первичный амин: вторичный амин является 1:10-15.

Предполагаемый механизм процесса может быть описан согласно схеме 20.

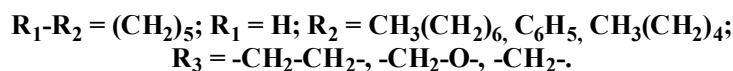
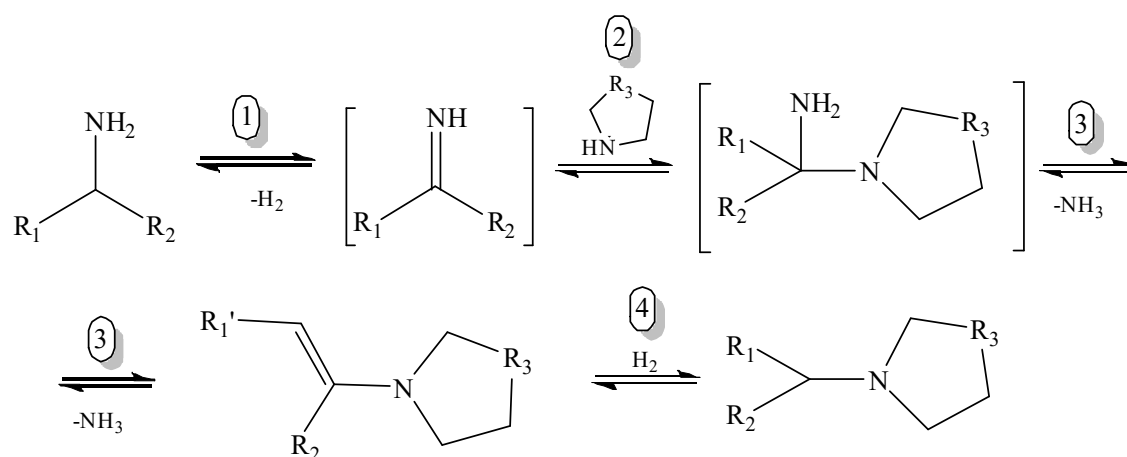


Схема 20.

Первая стадия предполагаемой схемы превращений кросс-сочетания описывается дегидрированием первичного амина в альдимин (реакция 1). Далее проходит реакция конденсации ими́на со вторичным амином и образование аминаля, который отщепляет молекулу аммиака (реакции 2-3). Образовавшийся енамин гидрируется (реакция 4) адсорбированным на поверхности катализатора водородом в несимметричный третичный амин:

Для реакции кросс-сочетания в присутствии  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  были использованы в качестве первичных аминов *n*-гексиламин и *n*-октиламин, в качестве вторичных – морфолин и пирролидин. Выходы целевых продуктов составили 15%, 5% и 28% соответственно при низкой конверсии исходных веществ.

При использовании в качестве подложки алюмосиликатного катализатора крекинга Цеокар-2, реакция кросс-сочетания между *n*-октиламином и пирролидином проходит с выходом *N*-октилпирролидина - 61%, при практически полной конверсии октиламина и селективности основной реакции 56%. По побочным реакциям диспропорционирования образуются ди-*n*-октиламин и три-*n*-октиламин с выходами, соответственно, 22 и 16%.

Для исследования кросс-сочетания на  $\text{Ni}/\text{C}$  были выбраны: циклогексиламин, *n*-октиламин и бензиламин, как первичные амины, и пиперидин и морфолин – как вторичные. Реакции проводили при 160-180°C и атмосферном давлении. Выходы целевых продуктов составили 62-86%. При получении *N*-циклогексилпиперидина конверсия первичного амина 85%, в остальных случаях достигается конверсия 98-99% при селективности основной реакции до 92%.

Таким образом, что применение катализатора  $\text{Ni}/\text{C}$  позволяет получать высокие выходы целевых продуктов при более низких температурах, что согласуется с результатами исследования процесса восстановительного аминирования нитрилов. Однако, отмечена более высокая стабильность работы катализатора в процессе кросс-сочетания аминов, что может быть связано с более низкой концентрацией промежуточно образующихся ненасыщенных соединений на его поверхности. Это может быть связано с тем, что при большом избытке водорода скорость гидрирования нитрила в промежуточный первичный альдимин будет выше скорости дегидрирования первичного амина.

## 2.6 Получение вторичных и третичных аминов прямым алкилированием аминов спиртами

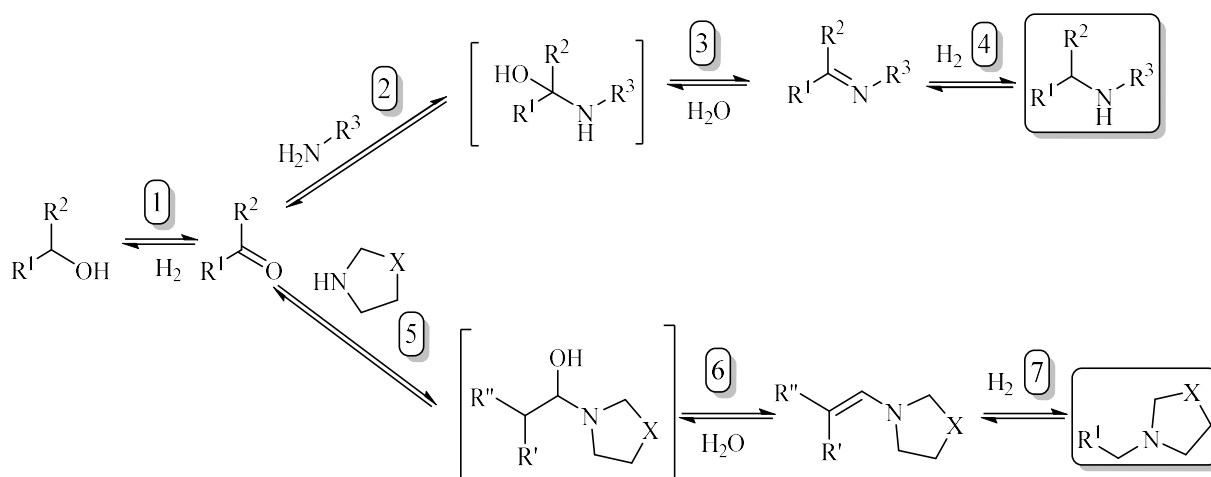
### 2.6.1 Алкилирование аминов спиртами

Алкилирование аминов спиртами, являющееся одной из основных стадий в процессах восстановительного алкилирования нитроаренов и нитрилов, представляет интерес в качестве отдельного способа получения алкил- или алкилариламинов в случае, если соответствующие амины более доступны, либо получение их из нитросоединений или нитрилов невозможно вследствие особенностей строения.

Первоначально была исследована эффективность никель- и медьсодержащих катализаторов, полученных пропитки без использования соосаждителей, восстановление активной металлической фазы проводилось водным раствором тетрагидридрбората натрия. В качестве носителей были взяты цеолит NaX, MgO,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Содержание металлов в образцах катализаторов составило (% масс.): Ni/MgO: 23,8; Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5; Ni/NaX – 5,6; Ni-Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Ni – 2,4, Cu – 2,3; NiCu/NaX: Ni – 5%, Cu – 5%.

Процесс проводился в токе водорода для поддержания стабильности работы катализаторов. Субстратами выступали первичные или вторичные амины: *n*-бутиламин, *n*-гексиламин, *n*-октиламин, анилин, морфолин, пиперидин и гексаметиленмин. Алкилирующими агентами являлись этанол, *изо*-пропанол, *n*-бутанол, *n*-пентанол, бензиловый спирт и *n*-октанол.

Основные реакции в процессе осуществлялись, согласно схеме 21, включающей в себя дегидрирование алкилирующих спиртов до соответствующих альдегидов или кетонов (реакция 1), их взаимодействие с исходными аминами с образованием соответствующих иминов и енаминов (реакции 2-3 и 5-6) с последующим их гидрированием (реакции 4 и 7). Данная схема также была подтверждена анализом реакционной массы методом ГХ-МС.



$R^1 = \text{Me, Et, Pr, i-Pr, Bu.}$

$R^2 = \text{H, Me}$

$R_3 = \text{Ph, Hex}$

$X = -\text{CH}_2\text{O}-$

**Схема 21.**

Найдено, что при температурах 180-220°C, давлении водорода 1 атм и удельной нагрузке по аминам 0,98-1,14 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч) конверсия аминов достигала 99%, при этом катализаторы Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni/MgO катализируют только реакцию моноалкилирования первичных аминов. Однако, при близком к эквимольным соотношениям амин: спирт протекают реакции диспропорционирования исходных первичных аминов, что является характерной чертой изучаемых катализаторов [89]. При увеличении избытка алканола до двухкратного и умеренных температурах селективность по продуктам моноалкилирования повышается до 98%. Использование в качестве подложки цеолита NaX приводит к снижению селективности реакции моноалкилирования первичных аминов, образуется до 40% третичных аминов.

Таким образом, наночастицы никеля на различных носителях показали достаточно высокую каталитическую активность при высокой селективности по моноалкилированным продуктам (на MgO и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). При этом в составе катализата помимо избытка исходных алканолов не было обнаружено следов соответствующих карбонильных соединений, что свидетельствует о лимитировании процесса алкилирования именно стадией дегидрирования

алканолов. Поскольку медь является известным катализатором дегидрирования спиртов, представлялось интересным изучить ее промотирующее влияние на реакцию алкилирования аминов алканоллами.

Катализатор, полученный восстановлением осажденных ионов никеля и меди (1:1) на цеолите NaX (Ni-Cu/NaX) или на прессованный оксид магния (Ni-Cu/MgO), проявил большую каталитическую активность по сравнению с аналогичным никелевым. Так, выход целевых аминов при алкилировании анилина алканоллами (этанол, *n*-бутанол, *n*-пентанол) при температуре 240°C на катализаторе Ni-Cu/NaX составил 66-85%, а селективность процесса достигала 83-89%. Наряду с целевым продуктом – N-этиланилином (71%), образуется N,N-диэтиланилин (14%). При получении N-1-бутиланилина конверсия анилина и селективность реакции принимали максимальные значения (95% и 90% соответственно). При синтезе N-1-пентиланилина, помимо основного продукта (67%), образуется побочный продукт – N,N-ди-1-пентиланилин с выходом 16%.

Алкилирование морфолина *n*-пентанолом на катализаторе Ni-Cu/MgO протекает в температурном интервале 100-200°C, при этом конверсия морфолина повышается с 8 до 100%, выход 1-пентилморфолина – с 4 до 92,5%. Однако, аналогичный катализатор, не содержащий никеля, полученный восстановлением хлорида меди на оксиде магния (Cu/MgO), показал невысокую активность (при 200-220°C, конверсия морфолина составляла 10-15%, выход *n*-пентилморфолина – 4-14%). Конверсия морфолина при его алкилировании *n*-пентанолом на катализаторах Ni/MgO или Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 180°C не превышала 50%, выход продукта составил 36% (на Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и 18% (Ni/MgO). В последнем случае образуется также 15% соответствующего енамина. Таким образом, активность образцов катализаторов, полученных методом пропитки можно условно расположить в порядке: Cu < Ni < Ni-Cu.

С целью изучения влияния способа приготовления катализатора на процесс алкилирования аминов спиртами он был детально исследован также

в присутствии катализаторов  $\text{Ni(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cu(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , использованных ранее в реакциях восстановительного алкилирования нитроаренов и нитрилов.

Качественный и количественный анализ реакционной смеси показал, что на катализаторе  $\text{Cu(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  алкилирование анилина спиртами протекает по последовательной схеме, при этом преимущественными продуктами являются моно-*N*-алкиланилины, несмотря на избыток алкилирующего спирта. Так, в случае алкилирования анилина *n*-пропанолом конверсия анилина возрастает при повышении температуры, однако при этом также увеличивается выход продукта последовательного алкилирования – ди-*n*-пропиланилина – до 7%. Увеличение удельного расхода водорода при 220°C позволяет полностью подавить его образование, что может быть связано с увеличением удельного расхода сырьевой смеси и уменьшением времени его контакта с катализатором.

При алкилировании анилина *изо*-бутанолом реакция протекает уже при 180°C с образованием *изо*-бутиланилина с селективностью 100% при конверсии анилина 93%. При повышении температуры до 200°C наблюдается количественный выход целевого продукта, дальнейшее её повышение ведет к образованию небольшого количества ди-*изо*-бутиланилина. При этом изменение удельного расхода водорода практически не оказывает влияние на селективность данной реакции по продукту моноалкилирования.

В присутствии катализатора  $\text{Ni(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  алкилирование анилина сопровождается побочными реакциями. Так, наблюдается гидрирование ароматического кольца в целевых алкиланилинах с образованием соответствующих алкилциклогексиламинов, выход которых достигал 28%.

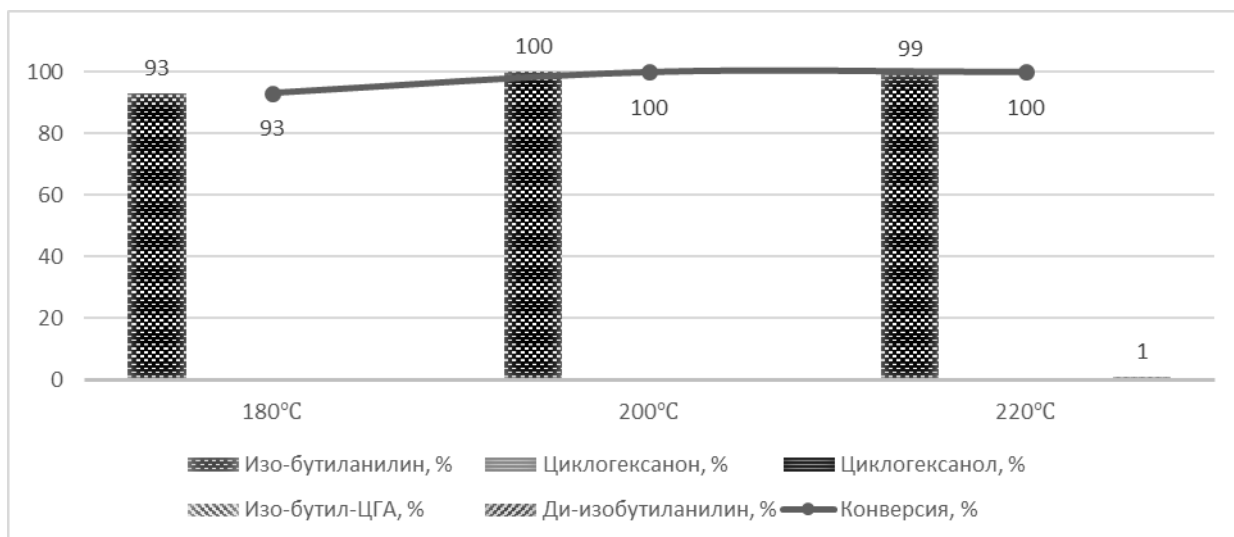


Рисунок 18 – Конверсия и выходы продуктов восстановительного алкилирования анилина *изо*-бутанолом на Cu(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

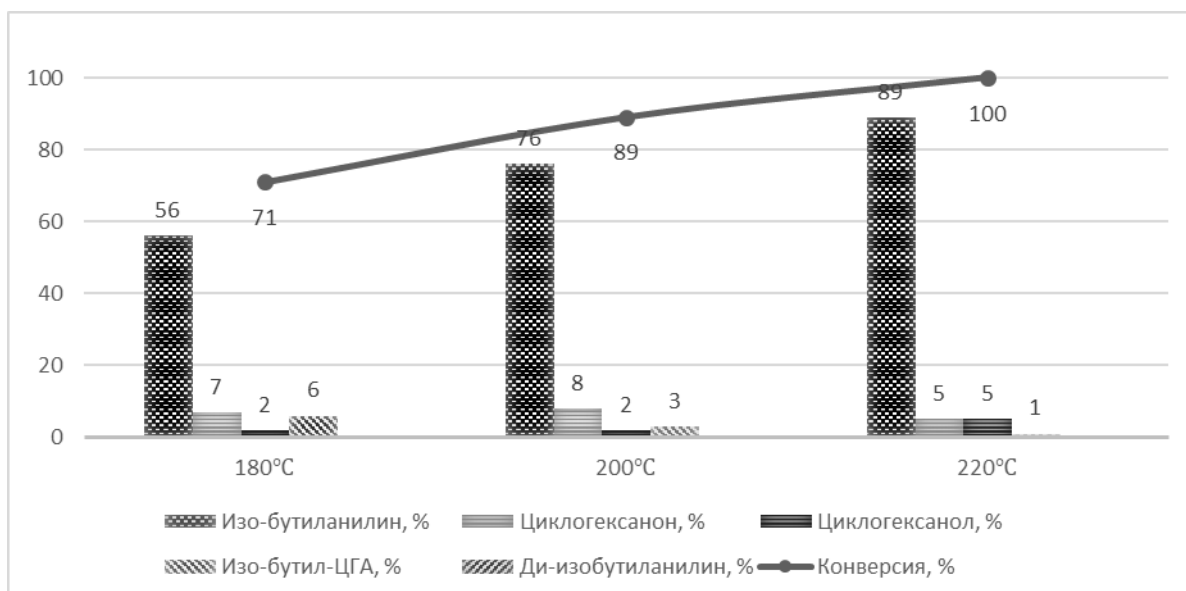


Рисунок 19 – Конверсия и выходы продуктов восстановительного алкилирования анилина *изо*-бутанолом на Ni(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Также протекает восстановительное дезаминирование анилина образующейся по реакции алкилирования водой с образованием циклогексанона и циклогексанола (схема 8, реакции 5-7), что согласуется с вышеописанными исследованиями процесса восстановительного алкилирования нитроаренов. Эти побочные процессы удается частично подавить уменьшением удельного расхода водорода, что позволяет увеличить выход целевых аминов до 86-89%. Выделяющийся при этом

аммиак в условиях процесса алкилируется избытком спирта с образованием соответствующих вторичных и третичных аминов с выходом до 100% в пересчете на выделившийся аммиак. В случае *изо*-бутанола происходит образование только ди-*изо*-бутиламина и соответствующего ему имина (с выходом до 20%).

В случае реакции алкилирования *n*-гексиламина спиртами на катализаторах Ni(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cu(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> процесс осложняется существенным вкладом реакции диспропорционирования исходного амина с образованием ди- и три-*n*-гексиламина, протекающей несмотря на 3-кратный избыток алкилирующего спирта.

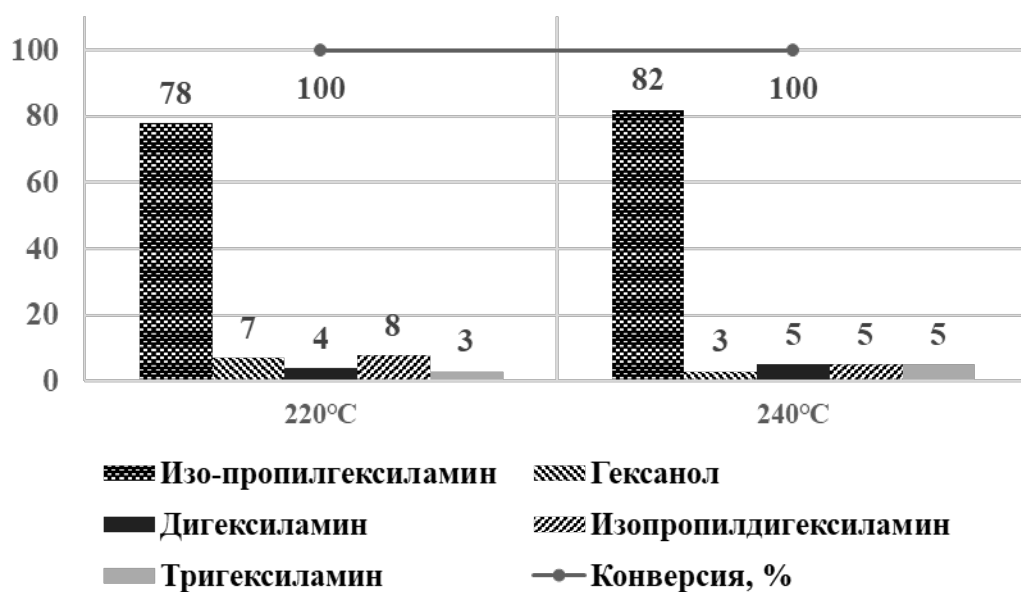


Рисунок 20 – Конверсия и выходы продуктов восстановительного алкилирования гексанола *изо*-пропанолом на Cu(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

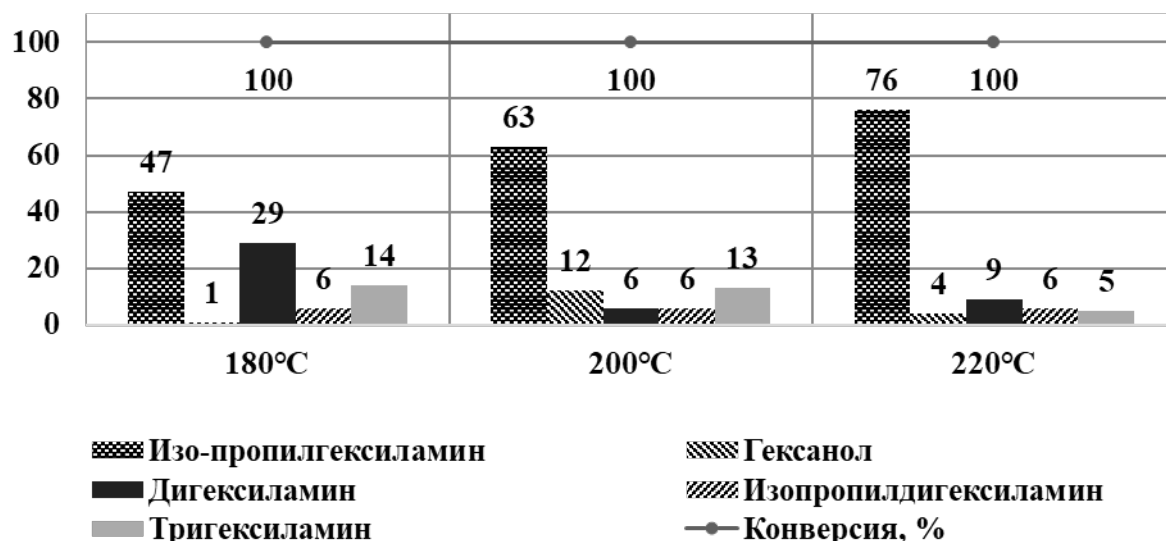


Рисунок 21 – Конверсия и выходы продуктов восстановительного алкилирования гексанола *изо*-пропанолом на Ni(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Продукты диспропорционирования способны вступать в дальнейшие превращения. Так, ди-*n*-гексиламин в условиях процесса алкилируется спиртами с образованием соответствующих третичных аминов с выходом до 30% (схема 21). При температуре выше 200°C наблюдается образование 1-гексанола при взаимодействии *n*-гексиламина с выделяющейся водой. Также в реакционной смеси обнаруживаются продукты алкилирования аммиака спиртами, состав которых зависит от строения алкилирующего спирта. Так, вследствие стерических затруднений при восстановлении *изо*-пропанол образует наряду с ди-*изо*-пропиламином (выход до 100% в пересчете на выделившийся аммиак) *изо*-пропилиден-*изо*-пропиламин с выходом до 35%. А в случае использования спиртов линейного строения образуются соответствующие вторичные и третичные амины с общим выходом до 76%.

При алкилировании спиртами линейного строения, образующих при моно-N-алкилировании на Cu(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> стерически незатруднённые амины, протекает их дальнейшее алкилирование второй молекулой спирта с образованием соответствующего N,N-диалкилгексиламина с выходом до 36%. Однако, в случае *изо*-пропанола основным продуктом остается

монозамещенный амин (выход до 82%). Обнаружено, что содержание побочных продуктов в реакционной смеси возрастает с ростом температуры и незначительно зависит от удельного расхода водорода.

В свою очередь, процесс алкилирования морфолина алканоллами на катализаторах  $\text{Cu(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ni(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  протекает селективно с образованием соответствующих N-алкилморфолинов. Выходы продуктов алкилирования возрастают с увеличением температуры. При алкилировании *изо*-бутанолом выход продукта алкилирования оказывается ниже, чем N-бутилморфолина, что может быть связано со стерическими затруднениями, препятствующими протеканию реакции. Никелевый катализатор в данном случае демонстрирует более высокую эффективность в реакции алкилирования *n*-бутанолом, например, при 200°C достигается выход целевого продукта 94%.

В процессе алкилирования морфолина, как при использовании  $\text{Cu(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , так и для  $\text{Ni(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  наблюдается протекание побочных процессов, связанных с деструкцией морфолинового цикла и образованием на поверхности катализатора труднодесорбируемых продуктов при температурах выше 200°C для никелевого и 220°C – для медного катализатора. Протекание процессов, происходящих с выделением аммиака, подтверждается наличием продуктов его алкилирования – вторичных и третичных аминов в реакционной смеси (до 5 масс. %).

Таким образом, применение в качестве катализаторов наночастиц никеля или меди, нанесенных на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в процессах алкилирования аминов спиртами в непрерывном режиме позволяет получать целевые продукты с высокими выходами и селективностью (до 100 %) при температурах 180–220°C и атмосферном давлении водорода. При проведении процесса ниже 180°C резко снижается конверсия, а выше 220°C – селективность, из-за увеличения доли побочных реакций.

Таблица 14 – Рекомендуемые параметры технологического режима и характеристики процесса получения вторичных и третичных аминов алкилированием аминов спиртами на никель- и медьсодержащих катализаторах

| №<br>п/п | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup> | X                   | Катализатор                                          | t, °C | Удельная<br>нагрузка<br>по амину<br>моль/(кг <sub>к</sub><br>ат·ч) | Соотношение<br>амин:спирт:H <sub>2</sub><br>(мольн.) | X,<br>% | S, % | f,<br>% | УП,<br>кг/(кг <sub>кат</sub> ·ч) |
|----------|----------------|----------------|----------------|---------------------|------------------------------------------------------|-------|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------|------|---------|----------------------------------|
| 1        | Et             | H              | Ph             | -                   | Ni(m)/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>*</sup>  | 200   | 1,14                                                               | 1:3:1                                                | 97      | 89   | 86      | 0,13                             |
|          |                |                |                |                     | Cu(m)/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>**</sup> | 220   | 1,14                                                               | 1:3:31                                               | 100     | 100  | 100     | 0,15                             |
| 2        | i-Pr           | H              | Ph             | -                   | Ni(m)/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>*</sup>  | 200   | 0,98                                                               | 1:3:5                                                | 100     | 89   | 89      | 0,13                             |
|          |                |                |                |                     | Cu(m)/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>**</sup> | 200   | 0,98                                                               | 1:3:27                                               | 100     | 100  | 100     | 0,15                             |
| 3        | Me             | Me             | Hex            | -                   | Ni(m)/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>*</sup>  | 220   | 1,0                                                                | 1:3:27                                               | 100     | 76   | 76      | 0,11                             |
|          |                |                |                |                     | Cu(m)/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>**</sup> | 240   | 1,0                                                                | 1:3:27                                               | 100     | 82   | 82      | 0,12                             |
| 4        | Pr             | H              | -              | -CH <sub>2</sub> O- | Ni(m)/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>*</sup>  | 200   | 1,0                                                                | 1:3:27                                               | 94      | 100  | 94      | 0,13                             |

\* Ni(m)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, получен методом нанесения-осаждения, восстановлен NaBH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

\*\* Cu(m)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, получен методом нанесения-осаждения, восстановлен NaBH<sub>4</sub>

Исходя из данных таблицы 14, наибольшую эффективность в алкилировании алифатических аминов продемонстрировали никелевые катализаторы (выходы до 82%), а при алкилировании анилина – медные (выходы до 100%). Катализаторы проявили высокую стабильность и не теряли активности не менее 30 ч непрерывной работы.

Таким образом, на основе полученных результатов разработанный метод может быть рекомендован для получения вторичных и третичных аминов различного строения с высокими выходами. При этом, для получения N-алкиланилинов наибольшую эффективность показал катализатор Cu(m)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, позволяющий достичь количественного выхода целевых продуктов. В то же время для получения алифатических аминов рекомендуется катализатор Ni(m)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, дающий выход алкилированных продуктов до 94%.

## 2.6.2 Восстановительное аминирование карбонильных соединений

С целью дальнейшего подтверждения схемы превращений в процессе алкилирования аминов спиртами было проведено изучение процесса восстановительного аминирования карбонильных соединений (схема 21, реакции 2-7).

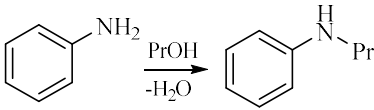
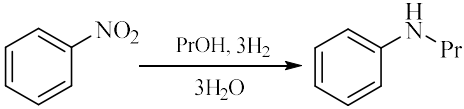
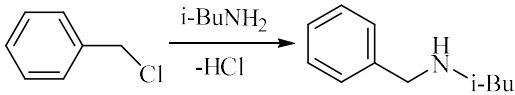
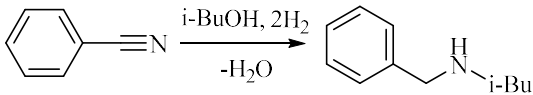
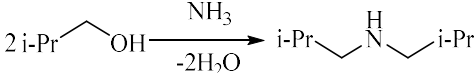
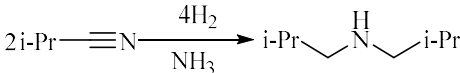
В качестве исходных карбонильных соединений были использованы альдегиды: *n*-бутаналь, *изо*-бутаналь, бензальдегид, а соответствующих исходных аминов – *n*-бутиламин, циклогексиламин, анилин, пирролидин и гексаметиленмин. Процесс проводили на катализаторе Ni/NaX при расходе карбонильных соединений и аминов 0,9-1,8 л/(кг<sub>кат</sub>·ч), мольном соотношении соединений карбонильное соединение: амин равном 1:1,5-3 в токе 10-15-кратного избытка водорода при атмосферном давлении и температуре 140-200 °С в зависимости от температуры кипения используемого субстрата в реакторе вытеснения. Обнаружено, что в данных условиях могут быть достигнуты выходы целевых алкилированных продуктов 85-95 %. В некоторых случаях в составе катализата присутствуют промежуточные продукты реакции – имины и енамины, образование которых подавляется увеличением избытка водорода или повышением температуры реакции. Установлено, что данный катализатор проявляет низкую активность в реакции гидрирования карбонильной группы, так как максимальное содержание продуктов гидрирования альдегидов – соответствующих алканолов не превышало 1,5-2 %, что объясняет высокую его селективность в реакции восстановительного аминирования.

Таким образом, применение катализатора Ni/NaX в процессах восстановительного аминирования позволяет получать целевые продукты с высокими выходами 85-95 % и селективностью 88-100 % при температурах 140-200°С и атмосферном давлении водорода.

### Глава 3. Технологические аспекты получения вторичных и третичных аминов

Сравнение разработанных методов с описанными в научно-технической литературе аналогами, показало, что применение модифицированных катализаторов, полученных химическим восстановлением, позволяет осуществлять получение целевых продуктов с большими выходами (таблица 15).

Таблица 15 – Сравнение разработанных способов с литературными аналогами

| Получение <i>n</i> -пропиланилина      |                                                                                      |                                                                                                                                          |
|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Способ-аналог [62].                    |     | Непрерывный метод, Cu/SiO <sub>2</sub> , анилин:пропанол = 5:1, 260°C, выход – 92%                                                       |
| Предлагаемый способ                    |    | Непрерывный метод, Cu(m)/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , нитробензол:пропанол:водород = 1:5:24, 220°C, <b>выход – 100%</b>            |
| Получение <i>изо</i> -бутилбензиламина |                                                                                      |                                                                                                                                          |
| Способ-аналог [78].                    |   | Периодический метод, Бензилхлорид: <i>изо</i> -бутиламин = 1:5, 1 ч, 50°C, выход – 48%                                                   |
| Предлагаемый способ                    |  | Непрерывный метод, Cu(s)/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , бензонитрил: <i>изо</i> -бутанол:водород = 1:5:42, 220°C, <b>выход – 65%</b> |
| Получение ди- <i>изо</i> -бутиламина   |                                                                                      |                                                                                                                                          |
| Способ-аналог [86].                    |   | Непрерывный метод, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 9 атм, 380-390°C, выход – 69% (по сумме аминов)                                      |
| Предлагаемый способ                    |   | Непрерывный метод, Ni/NaX, <i>изо</i> -бутиронитрил:водород = 1:2, 220°C, <b>выход – 97%</b>                                             |

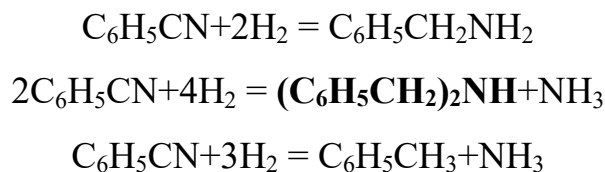
Так, получение N-пропиланилина осуществляют непрерывным алкилированием анилина *n*-пропанолом (соотношение анилин: *n*-пропанол 5:1) на Cu/SiO<sub>2</sub> при 260°C с выходом 92%. Предлагаемый способ получения данного вещества восстановительным алкилированием нитробензола *n*-пропанолом позволяет не только повысить выход целевого продукта до 100%, но и использовать в качестве сырья непосредственно нитробензол, совмещая стадии гидрирования и алкилирования в одном реакторе. Аналогично, разработанный процесс восстановительного алкилирования нитрилов позволяет повысить выход целевых продуктов. Например, N-*изо*-бутилбензиламин может быть получен методом алкилирования *изо*-бутиламина бензилхлоридом при 50°C с выходом 48% в течение 1 ч. В свою очередь, разработанный нами метод восстановительного алкилирования бензонитрила *изо*-бутанолом позволят достигнуть 65% выхода при проведении процесса в непрерывном режиме.

Также был разработан эффективный метод получения симметричных вторичных аминов гидрированием нитрилов. Так ди-*изо*-бутиламин можно получить с выходом 97%. В промышленности получение реализуется алкилированием аммиака *изо*-бутиловым спиртом на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 380-390°C и давлении 9 атм, при этом суммарный выход аминов составляет 69%.

Основным преимуществом является непрерывной режим осуществления синтеза целевых продуктов, который позволяет реализовать следующие преимущества: стационарные условия процесса, получение продуктов постоянного качества, высокий коэффициент использования оборудования, высокая степень автоматизации и производительность труда [97, 98]. Это достигается, в первую очередь, благодаря устранению такого недостатка катализаторов, используемых в промышленности, как склонность к отравлению азотистыми основаниями, что требует применения повышенных давлений и температур.

Для востребованного в промышленности продукта – дибензиламина, используемого для получения ускорителей вулканизации, разработаны

основы технологии его получения на катализаторе Ni-Cu(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Процесс описывается следующей химической схемой:



Для проведения этого процесса рекомендованы следующие технологические параметры – температура 200°C, соотношение бензонитрил: H<sub>2</sub>(мольн.) – 1:5, удельная нагрузка по нитрилу – 8,74 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). В этих условиях конверсия бензонитрила составляет 100%, селективность и выход продукта – 85%. Селективность и выход бензиламина – 8%, толуола – 7%. На заданную производительность 12000 тонн в год дибензиламина был рассчитан материальный баланс для реактора (таблица 16).

Таблица 16 – Материальный баланс реактора получения дибензиламина на 12000т/г на Ni-Cu(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

| Приход                          |                |                |                |                |
|---------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Вещество                        | кг/ч           | % (мас.)       | кмоль/ч        | % (мольн.)     |
| <b>Бензонитрил техн, в т.ч:</b> | <b>1796,15</b> | <b>91,139</b>  | <b>17,440</b>  | <b>16,667</b>  |
| Бензонитрил                     | 1796,12        | 91,138         | 17,438         | 16,665         |
| Вода                            | 0,03           | 0,002          | 0,002          | 0,002          |
| <b>Водород техн., т.ч.:</b>     | <b>174,62</b>  | <b>8,861</b>   | <b>87,199</b>  | <b>83,333</b>  |
| Водород                         | 174,38         | 8,848          | 87,190         | 83,325         |
| Азот                            | 0,24           | 0,012          | 0,009          | 0,008          |
| <b>Итого</b>                    | <b>1970,77</b> | <b>100,000</b> | <b>104,639</b> | <b>100,000</b> |
| Расход                          |                |                |                |                |
| Вещество                        | кг/ч           | % (мас.)       | кмоль/ч        | % (мольн.)     |
| Дибензиламин                    | 1460,00        | 74,083         | 7,411          | 12,089         |
| Толуол                          | 96,26          | 4,884          | 1,046          | 1,707          |
| Бензиламин                      | 167,93         | 8,521          | 1,569          | 2,560          |
| Вода                            | 0,03           | 0,002          | 0,002          | 0,003          |
| Водород                         | 102,54         | 5,203          | 51,268         | 83,627         |
| Азот                            | 0,24           | 0,012          | 0,009          | 0,014          |
| Аммиак                          | 143,78         | 7,295          | 8,457          | 13,796         |
| <b>Итого</b>                    | <b>1970,77</b> | <b>100,000</b> | <b>61,305</b>  | <b>100,000</b> |

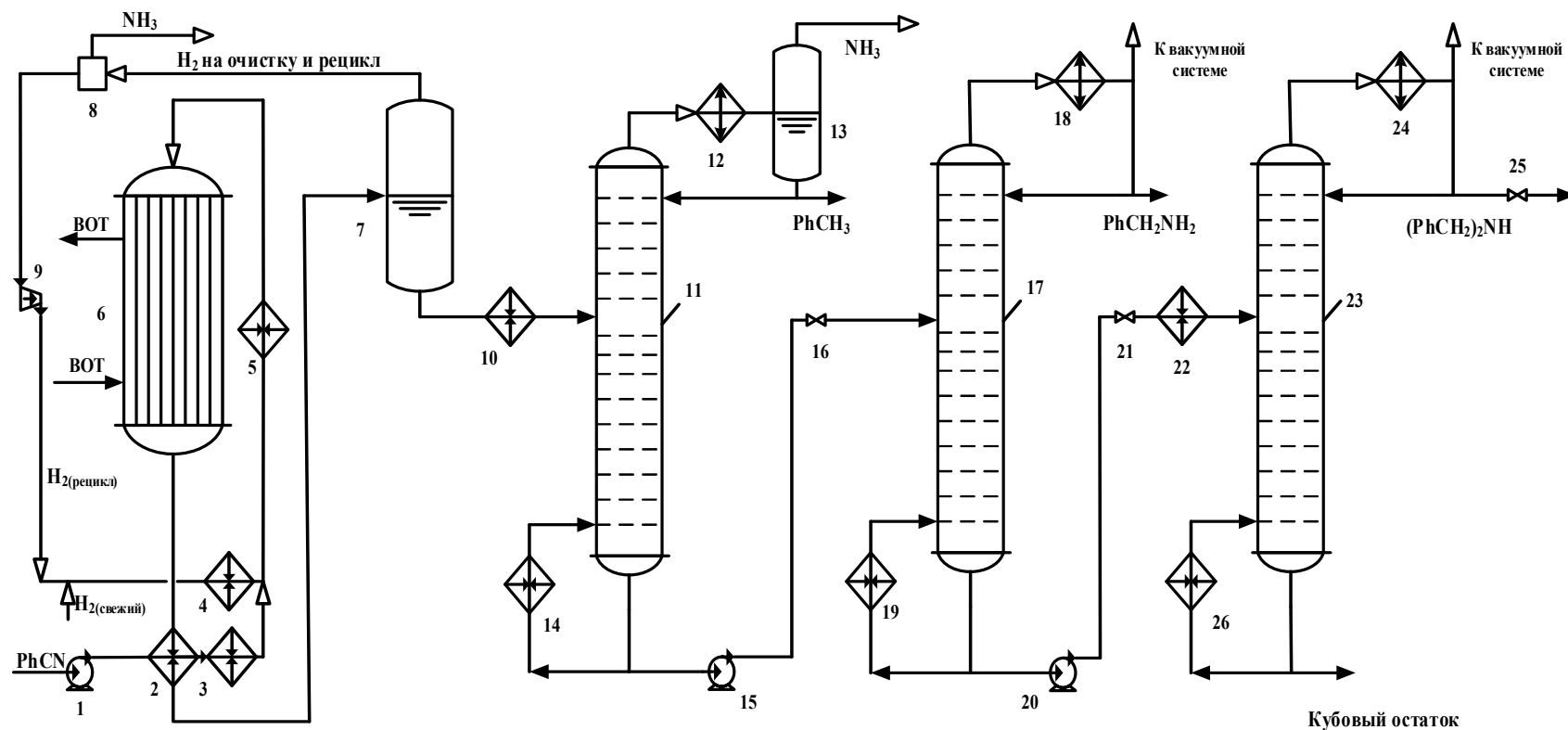


Рисунок 22 – Принципиальная технологическая схема процесса получения дибензиламина гидрированием бензонитрила:

1,15,20 – насосы; 2,4,5,22 – нагреватели; 3 – испаритель; 6 – реактор; 7,13 – сепараторы; 8 – секция очистки водорода; 9 – циркуляционный компрессор; 11 – колонна стабилизации; 17,23– вакуумные ректификационные колонны; 12,18,24– дефлегматоры; 14,19,26 – кипятильники; 16,21 – дроссельные клапаны.

Для данного процесса была разработана принципиальная технологическая схема (рисунок 22).

Предварительно нагретый в теплообменнике-рекуператоре (2) и испаренный в испарителе (3) смешивается с подогретым в теплообменнике (4) циркулирующим и свежим водородом. Смесь дополнительно подогревается в теплообменнике (5) во избежание конденсации бензонитрила и при 200°C поступает в реактор (6), после чего осуществляется химическое превращение на катализаторе  $\text{Ni-Cu(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Выходящая из реактора реакционная смесь охлаждается в теплообменнике-рекуператоре (2) и поступает в сепаратор (7), где сконденсировавшиеся продукты реакции отделяются от избытка водорода и части аммиака. Водород очищается от аммиака в секции (8), состоящей из скруббера, сепаратора и адсорберов для осушки водорода, и возвращается в процесс. Жидкая продуктовая смесь подогревается в теплообменнике (10) поступает в колонну стабилизации (11), в которой отгоняется толуол и растворенный аммиак. После чего смесь толуола и аммиака разделяется в сепараторе (13). Толуол и аммиак могут быть переработаны в исходный бензонитрил методом окислительного аммонолиза. С верха колонны (17) отбирается бензиламин, из куба – дибензиламин, который далее проходит через теплообменник (22) в колонну (23) на очистку от тяжелых примесей, образование которых возможно в процессе разделения смеси.

## Глава 4. Экспериментальная часть

### 4.1 Реактивы и материалы

Использовались: 2-нитротолуол (99+%), 4-нитротолуол (99%), пропионитрил (99%), *n*-бутиронитрил (99%), циклогексанон (99+%), морфолин (99%), гексаметиленимин (98+%), гексаналь (98%), гексагидрат хлорида никеля (99,3%) и тетрагидридоборат натрия (97%) поставщика AlfaAesar; 3-нитротолуол (99%) поставщика Aldrich; бензонитрил (99%) поставщика TCI; *изо*-бутиронитрил (99%), *n*-валеронитрил (98%), пентаналь (97%), *n*-октиламин (99+%) поставщика AcrosOrganics; бензиловый спирт(AR/ACS) поставщика CDH; *n*-гексиламин (99%) поставщика abcr; гидразин гидрат (100%), *n*-пропанол, бензиламин поставщика «ООО Кемикал Лайн»; оксид магния марки OxiMag поставщика «АО Каустик»; нитробензол (ч), *изо*-пропанол (хч), *изо*-бутанол (хч), *n*-бутанол (хч), борная кислота (ч), карбамид (ч), пентагидрат сульфата меди (II), дигидрат хлорида меди (II), цеолит NaX (ТУ 2163-003-21742510-2004) поставщика Реахим;  $\gamma$ -оксид алюминия (ГОСТ 8136-85); уголь активированный марки БАУ-А (ГОСТ 6217-74); алюмосиликатный катализатор Цеокар-2 (10% (масс.) NaY и до 1,8% (масс.)  $\text{La}_2\text{O}_3$ , остальное –  $\text{SiO}_2$ ).

Имины и енамины были синтезированы, выделены и очищены по известной методике [99-101]. Строение полученных веществ подтверждено методом ГХ-МС.

### 4.2 Приготовление катализаторов

Для приготовления образцов катализаторов использовалась фракция 1,0-1,5 мм. Загрузки приведены в расчете 3-4% металла (по данным XRF) на 5 г носителя. В случае необходимости получения образцов с увеличенным содержанием металла загрузки соответствующих солей увеличивались пропорционально. Катализаторы изготавливали по следующим методикам:

- катализаторы  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}/\text{MgO}$ ,  $\text{Cu}/\text{NaX}$ . К навеске носителя добавляли 10 мл водного раствора, содержащего 0,3 г  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Пропитывали в течение 24 ч, после чего проводили восстановление предшественника водным раствором  $\text{NaBH}_4$  (3 порции по 0,3 г в 10 мл воды) при  $90^\circ\text{C}$  в течение 1 ч;

- катализатор  $\text{Cu(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . К навеске носителя добавляли 40 мл водного раствора, содержащего 3 г  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  и 0,1 г  $\text{B(OH)}_3$ . Полученный раствор выдерживали при температуре  $90^\circ\text{C}$  в течение 30 минут. Отдельно готовили водный раствор (10 мл), содержащий 0,3 г  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и 0,1 г 4Na-ЭДТА, который добавляли к носителю и выдерживали при  $90^\circ\text{C}$  до исчезновения окраски. Восстановление предшественника проводили водным раствором  $\text{NaBH}_4$  (3 порции по 0,3 г в 10 мл воды) при  $90^\circ\text{C}$  в течение 1 ч;

- катализатор  $\text{Cu(a)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . К навеске носителя добавляли 40 мл водного раствора, содержащего 0,1 г  $\text{B(OH)}_3$ . Полученный раствор выдерживали при температуре  $90^\circ\text{C}$  в течение 30 минут. Отдельно готовили водный раствор (20 мл), содержащий 10 мл 25% водного раствора аммиака, 0,3 г  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и 0,1 г 4Na-ЭДТА, который добавляли к носителю и выдерживали при  $90^\circ\text{C}$  до исчезновения окраски. Восстановление предшественника проводили водным раствором  $\text{NaBH}_4$  (3 порции по 0,3 г в 10 мл воды) при  $90^\circ\text{C}$  в течение 1 ч;

- катализатор  $\text{Cu(s)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Навеску носителя, кипятили в течение 5-6 ч. с водным раствором, содержащим соответствующую загрузку  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Восстановление предшественника осуществляли водным раствором  $\text{NaBH}_4$  (3 порции по 0,2 г в 10 мл воды) при температуре  $60\text{-}80^\circ\text{C}$  в течение 20-40 мин;

- катализатор  $\text{Cu(m)}/\text{NaX}$ . К навеске носителя добавляли 10 мл водного раствора, содержащего 0,3 г  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Пропитывали в течение 24 ч, после чего промывали дистиллированной водой и обрабатывали 40 мл водного раствора, содержащим 3 г  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  и 0,1 г  $\text{B(OH)}_3$  при температуре  $90^\circ\text{C}$  в

течение 10 часов. Восстановление предшественника проводили водным раствором  $\text{NaBH}_4$  (3 порции по 0,3 г в 10 мл воды) при  $90^\circ\text{C}$  в течение 1 ч;

- катализаторы  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}/\text{C}$ ,  $\text{Ni}/\text{Цеокар-2}$ ,  $\text{Ni}/\text{NaX}$ . К навеске носителя добавляли 10 мл водного раствора, содержащего 0,42 г  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Пропитывали в течение 24 ч. Восстановление предшественника проводили смесью водного раствора  $\text{NaBH}_4$  (3 порции по 0,3 г в 10 мл воды).

- катализатор  $\text{Ni(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . К навеске носителя добавляли 40 мл водного раствора, содержащего 3 г  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  и 0,1 г  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Полученный раствор выдерживали при температуре  $90^\circ\text{C}$  в течение 30 минут. Отдельно подготавливали водный раствор (10 мл), содержащий 0,42 г  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 0,1 г 4Na-ЭДТА, который добавляли к носителю и выдерживали при  $90^\circ\text{C}$  до исчезновения окраски. Восстановление предшественника проводили смесью водного раствора  $\text{NaBH}_4$  (3 порции по 0,3 г в 10 мл воды) и 5 мл  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при  $90^\circ\text{C}$  в течение 1 ч;

- катализатор 10-Ni(m)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . К навеске носителя добавляли 40 мл водного раствора, содержащего 3 г  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  и 0,1 г  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Полученный раствор выдерживали при температуре  $90^\circ\text{C}$  в течение 30 минут. Отдельно подготавливали водный раствор (10 мл), содержащий 4,2 г  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 0,1 г 4Na-ЭДТА, который добавляли к носителю и выдерживали при  $90^\circ\text{C}$  до исчезновения окраски. Восстановление предшественника проводили смесью водного раствора  $\text{NaBH}_4$  (3 порции по 0,3 г в 10 мл воды) и 5 мл  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при  $90^\circ\text{C}$  в течение 1 ч;

- катализатор  $\text{Ni(a)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . К навеске носителя добавляли 40 мл водного раствора, содержащего 0,1 г  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Полученный раствор выдерживали при температуре  $90^\circ\text{C}$  в течение 30 минут. Отдельно подготавливали водный раствор (20 мл), содержащий 10 мл 25% водного раствора аммиака, 0,42 г  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 0,1 г 4Na-ЭДТА, который добавляли к носителю и выдерживали при  $90^\circ\text{C}$  до исчезновения окраски. Восстановление предшественника проводили смесью водного раствора  $\text{NaBH}_4$  (3 порции по 0,3 г в 10 мл воды) и 5 мл  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при  $90^\circ\text{C}$  в течение 1 ч;

- катализатор Ni(m)/NaX. К навеске носителя добавляли 10 мл водного раствора, содержащего 0,42 г  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Пропитывали в течение 24 ч. Пропитанный носитель промывали дистиллированной водой и обрабатывали 40 мл водного раствора, содержащим 3 г  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  и 0,1 г  $\text{B}(\text{OH})_3$  при температуре 90°C в течение 10 часов. Восстановление предшественника проводили смесью водного раствора  $\text{NaBH}_4$  (3 порции по 0,3 г в 10 мл воды) и 5 мл  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при 90°C в течение 1 ч.

- катализатор Ni-Cu(m)/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . К навеске носителя добавляли 40 мл водного раствора, содержащего 3 г  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  и 0,1 г  $\text{B}(\text{OH})_3$ . Полученный раствор выдерживали при температуре 90°C в течение 30 минут. Отдельно подготавливали водный раствор (10 мл), содержащий 0,21 г  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,15 г  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и 0,1 г 4Na-ЭДТА, который добавляли к носителю и выдерживали при 90°C до исчезновения окраски. Восстановление предшественника проводили смесью водного раствора  $\text{NaBH}_4$  (3 порции по 0,3 г в 10 мл воды) и 5 мл  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при 90°C в течение 1 ч;

- катализатор Ni-3Cu(m)/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . К навеске носителя добавляли 40 мл водного раствора, содержащего 3 г  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  и 0,1 г  $\text{B}(\text{OH})_3$ . Полученный раствор выдерживали при температуре 90°C в течение 30 минут. Отдельно подготавливали водный раствор (10 мл), содержащий 0,11 г  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,23 г  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и 0,1 г 4Na-ЭДТА, который добавляли к носителю и выдерживали при 90°C до исчезновения окраски. Восстановление предшественника проводили смесью водного раствора  $\text{NaBH}_4$  (3 порции по 0,3 г в 10 мл воды) и 5 мл  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при 90°C в течение 1 ч.

- катализаторы Cu(K-1)/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Cu(K-2)/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Cu(K-3)/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Образцы катализаторов изготавливались пропиткой носителя  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  водным раствором медных комплексов в течение 12 ч, с дальнейшим фильтрованием и промывкой водой. Синтез координационных соединений меди (II) со структурой  $[\text{Cu}(\text{fur})_2(\text{Im})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{L}$  (fur = 2-фуранкарбоновая кислота, 3-фуранкарбоновая кислота; Im = имидазол; L = MeCN) и анализ их строения проводился на базе Института общей и неорганической химии им. Н. С.

Курнакова РАН. Полученный прекатализатор восстанавливался  $\text{NaBH}_4$  в воде при 60-80°C в течение 30-40 мин.

#### **4.3 Методика проведения анализов**

Определение содержания металла в образцах катализаторов выполняли методом рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) на приборе Shimadzu EDX-8000 рентгеновская трубка с родиевым анодом ( $\text{Rh-K}\alpha$ ); неразрушающий количественный анализ проводился в вакууме, материал дна кюветы – полипропилен.

Морфологию поверхности полученных катализаторов изучали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе FEI Versa 3D DualBeam (10 мм, детектор вторичных электронов – ETD, детектор отраженных электронов – CBS, метод элементного анализа – EDS).

Хромато-масс-спектральный анализ был выполнен на приборе Хроматэк-Кристалл 5000 225238 ЭУ, 70эВ. Идентификация содинений, содержащихся в реакционной массе проводилось по совпадению масс-спектров с базой данных прибора.

Количественный ГЖХ-анализ реакционной массы проводили на хроматографе Кристаллюкс-4000М ( $t_{\text{н}} = 100\text{-}210^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{исп}} = 250^\circ\text{C}$ , полярная колонка НР-5,  $l_{\text{кол}} = 50\text{м}$ ,  $d_{\text{кол}} = 0.32\text{ мм}$ , газ-носитель – азот, детектор – ПИД,  $t_{\text{ПИД}} = 250^\circ\text{C}$ , растворитель – этанол либо изопропиловый спирт).

#### **4.4 Методика проведения экспериментов**

Для проведения процессов получения вторичных и третичных аминов использовалась лабораторная установка, представляющая собой трубку из стали 12Х18Н10Т с внутренним диаметром 9 мм и высотой зоны нагрева 50 мм, помещенный в электрическую печь. В средней части реактора размещали слой катализатора. Катализатор (1-5 г) после промывки дистиллированной водой загружали в реактор во влажном виде между слоями инертной насадки (насадка из кварцевого стекла аналогичной фракции) толщиной 10 мм, и

осушали в токе водорода при 220°C в течение 2 ч. Источником водорода являлся генератор водорода ГВ-7 с регулируемой подачей газа.

Катализаторы загружали в реактор во влажном виде, сверху засыпали инертный носитель (насадка из кварцевого стекла такой же фракции) слоем толщиной 10 мм, и осушали в токе водорода при 220°C в течение 2 ч. После подготовки катализатора в реактор при заданной температуре дозировали жидкие реагенты и водород с требуемым соотношением.

Стабильность работы катализаторов оценивали в течение не менее 10 ч непрерывной работы.

#### **4.4.1 Проведение процесса восстановительного алкилирования и гидрирования нитроаренов**

##### **Восстановительное алкилирование нитробензола *изо*-бутанолом.**

Удельная нагрузка по нитроарену – 0,64 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч), соотношение нитроарен: спирт: H<sub>2</sub>(мольн.) – 1:5:28.

а. Катализатор – Cu/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, температура – 220°C. Конверсия нитробензола – 100%. Выход N-*изо*-бутиланилина – 100%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (I<sub>отн</sub>, %): 151 (10) [M+2]<sup>+</sup>, 150 (100) [M+1]<sup>+</sup>, 149 (51) [M]<sup>+</sup>, 107 (6), 106 (75).

б. Аналогично, при температуре 200°C. Конверсия нитробензола – 100%. Выход N-*изо*-бутиланилина – 52%. Выход анилина – 48%. Масс спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (I<sub>отн</sub>, %): 94 (13) [M+1]<sup>+</sup>, 93 (100) [M]<sup>+</sup>, 92 (9), 66 (35), 65 (20), 63 (5).

в. Катализатор – Cu(m)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, температура – 220°C. Конверсия нитробензола – 100%. Выход N-изобутиланилина – 100%.

г. Аналогично, при температуре 200°C. Конверсия нитробензола – 100%. Выход N-изобутиланилина – 100%.

д. Катализатор – Ni(m)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, температура – 220°C. Выход N-изобутиланилина – 72%. Выход *изо*-бутилиден-*изо*-бутиламина – 5% (в расчете на выделившийся аммиак), масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (I<sub>отн</sub>, %):

128.0 (34) [M+1], 127 (6) [M], 84 (100), 41 (57), 57 (51), 56 (40), 42 (26), 70 (10). Выход ди-*изо*-бутиламина – 63% (в расчете на выделившийся NH<sub>3</sub>), масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 130 (16) [M+1]<sup>+</sup>, 129 (2) [M]<sup>+</sup>, 86 (100), 57 (30), 44 (19), 42 (10). Выход циклогексанона – 10%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 99 (100) [M+1]<sup>+</sup>, 98 (74) [M]<sup>+</sup>, 97 (21), 96 (5), 83 (5), 81 (11), 69 (21), 55 (62), 41 (5). Выход циклогексанола – 16. Выход *изо*-бутилциклогексиламина – 2%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 157 (6) [M+2]<sup>+</sup>, 156 (54) [M+1]<sup>+</sup>, 154 (4) [M-1]<sup>+</sup>, 112 (100), 84 (14), 70 (15), 56 (12), 43 (19), 41 (22).

е. Катализатор – Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, температура – 220°C. Выход N-изобутиланилина – 56%. Выход *изо*-бутилиден-*изо*-бутиламина – 5% (в расчете на выделившийся NH<sub>3</sub>). Выход ди-*изо*-бутиламина – 75% (в расчете на выделившийся NH<sub>3</sub>). Выход циклогексанона – 10%. Выход циклогексанола – 29%. Выход *изо*-бутилциклогексиламина – 5%.

ж. Катализатор Cu/NaX, температура – 220°C. Выход N-изобутиланилина – 31%. Выход анилина – 69%.

з. Катализатор – Ni(a)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, температура – 220°C. Выход N-изобутиланилина – 19%. Выход ди-*изо*-бутиламина – 99% (в расчете на выделившийся NH<sub>3</sub>). Выход циклогексанона – 42%. Выход циклогексанола – 20%. Выход *изо*-бутилциклогексиламина – 19%.

**Восстановительное алкилирование нитробензола *n*-бутанолом.** Катализатор – Cu(m)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, удельная нагрузка по нитроарену – 0,64 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч), соотношение нитроарен: спирт: H<sub>2</sub>(мольн.) – 1:5:28, температура – 200°C. Выход N-бутиланилина – 100%. Масс спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 150 (7) [M+1]<sup>+</sup>, 149 (25) [M]<sup>+</sup>, 107 (8), 106 (100), 77 (21), 51 (9).

**Восстановительное алкилирование нитробензола циклогексанолам.** Катализатор – Cu(m)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, удельная нагрузка по нитроарену – 0,58 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч), соотношение нитроарен: спирт: H<sub>2</sub>(мольн.) – 1:5:31, температура – 200°C. Выход N-циклогексиланилина – 100%. Масс

спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 175 (8.1)  $[M+2]^+$ , 174 (64.9)  $[M+1]^+$ , 173 (100)  $[M]^+$ , 172 (13.4), 144 (8.7), 131 (8.8), 130 (83.4), 117 (6.5), 77 (5.6), 51 (4.7), 50 (2.8).

**Восстановительное алкилирование нитробензола *n*-пропанолом.**

Катализатор –  $Cu(m)/\gamma-Al_2O_3$ , удельная нагрузка по нитроарену – 0,75 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч), соотношение нитроарен: спирт:  $H_2$  – (мольн.) 1:5:24,

а. Температура – 220°C. Выход N-пропиланилина – 100%. Масс спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 137 (3.5)  $[M+2]^+$ , 136 (39.7)  $[M+1]^+$ , 135 (41.4)  $[M]^+$ , 107 (7.5), 106 (100), 104 (4.1), 79 (14.1), 77 (19.1), 65 (3.6), 50.9 (9.4), 50 (6.1), 43.9 (1.4).

б. Температура – 200°C. Выход N-пропиланилина – 81%. Выход анилина – 19%.

**Восстановительное алкилирование нитробензола *изо*-пропанолом.**

Катализатор –  $Cu(m)/\gamma-Al_2O_3$ , удельная нагрузка по нитроарену – 0,74 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч), соотношение нитроарен: спирт:  $H_2$ (мольн.) – 1:5:24.

а. Температура – 220°C. Выход N-пропиланилина – 100%. Масс спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 136 (7)  $[M+1]^+$ , 135 (22)  $[M]^+$ , 120 (100), 118 (10), 93 (10), 77 (16), 65 (10), 51 (11).

б. Температура – 200°C. Выход N-пропиланилина – 50%. Выход анилина – 50%.

**Восстановительное алкилирование *о*-нитротолуола *изо*-бутанолом.** Катализатор –  $Cu(m)/\gamma-Al_2O_3$ , удельная нагрузка по нитроарену – 0,62 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч), соотношение нитроарен: спирт:  $H_2$ (мольн.) – 1:5:29, температура – 200°C. Выход N-изобутил-*о*-толуидина – 100%. Масс спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 165 (3)  $[M+2]^+$ , 164 (7)  $[M+1]^+$ , 163 (100)  $[M]^+$ , 163 (24), 162 (10), 161 (6).

**Восстановительное алкилирование *м*-нитротолуола *изо*-бутанолом.** Катализатор –  $Cu(m)/\gamma-Al_2O_3$ , удельная нагрузка по нитроарену – 0,62 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч), соотношение нитроарен: спирт:  $H_2$ (мольн.) – 1:5:29, температура – 200°C. Выход N-изобутил-*м*-толуидина – 100%. Масс спектр

(ЭУ, 70ЭВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 165 (11)  $[M+2]^+$ , 164 (100)  $[M+1]^+$ , 163 (47)  $[M]^+$ , 121 (3), 120 (38), 118 (2), 93 (1).

**Восстановительное алкилирование *n*-нитротолуола изобутанолом.** Катализатор –  $Cu(m)/\gamma-Al_2O_3$ , удельная нагрузка по нитроарену 0,61 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч), соотношение нитроарен: спирт:  $H_2$ (мольн.) – 1:5:29, температура – 200°C. Выход N-изобутил-*n*-толуидина – 100%. Масс спектр (ЭУ, 70ЭВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 165 (3)  $[M+2]^+$ , 164 (27)  $[M+1]^+$ , 163 (31)  $[M]^+$ , 121 (9), 120 (100), 118 (4), 106 (2).

**Восстановление нитробензола.** а) Катализатор  $Cu(m)/\gamma-Al_2O_3$ , удельный расход нитробензола 3,51 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч), соотношение нитробензол: водород – 1:13 (мольн.) температура – 220°C. Конверсия нитробензола – 100%. Выход анилина – 100%.

б) Катализатор  $Cu(K-1)/\gamma-Al_2O_3$ , температура – 240°C. Конверсия нитробензола – 14%. Выход анилина – 14%.

в) Катализатор  $Cu(K-2)/\gamma-Al_2O_3$ , температура – 240°C. Конверсия нитробензола – 24%. Выход анилина – 24%.

г) Катализатор  $Cu(K-3)/\gamma-Al_2O_3$ , температура – 240°C. Конверсия нитробензола – 4%. Выход анилина – 4%.

#### 4.4.2 Проведение процесса восстановительного алкилирования нитрилов

**Восстановительное алкилирование бензонитрила изобутанолом.**

а) Катализатор –  $Cu(m)/\gamma-Al_2O_3$ . Удельная нагрузка по нитрилу – 0,35 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: спирт:  $H_2$  (мольн.) – 1:10:76. Температура – 180°C. Конверсия бензонитрила – 100 %. N-изобутилбензиламин, выход – 85 %, масс-спектр (ЭУ, 70ЭВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 164 (0,3)  $[M+1]^+$ , 163 (2,4)  $[M]^+$ , 120 (35,9), 92 (7,5), 91 (100), 77 (3,6), 65 (20,7), 43 (9,3), 42 (4), 41 (16,4), 29 (5,7), 28 (10,8). Дибензиламин, выход 15 %, масс-спектр (ЭУ, 70ЭВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 198 (1,3)  $[M+1]^+$ , 197 (9,6)  $[M]^+$ , 196 (10), 120

(5,5), 106 (43), 104 (5,4), 92 (19,1), 91 (100), 89 (5), 79 (6,3), 78 (5,4), 77 (11,6), 65 (23,6), 63 (5,7), 51 (11,3), 39 (8,4), 28 (5,6).

б) Катализатор – Cu/NaX. Удельная нагрузка по нитрилу – 1,59 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: спирт: H<sub>2</sub> (мольн) – 1:5:42. Температура – 220°C. Конверсия бензонитрила – 100 %. Выход N-изо-бутилбензиламина – 55 %. Дибензиламин, выход 45 %

в) Катализатор – Cu(s)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Удельная нагрузка по нитрилу – 1,59 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: спирт: H<sub>2</sub> (мольн) – 1:5:42. Температура – 220°C. Конверсия бензонитрила – 100 %. N-изо-бутилбензиламин, выход 65 %. Толуол – 4%. Бензиловый спирт – 10%. Дибензиламин – 16%. Изо-бутилдибензиламин – 5%. Изо-бутилиден-изо-бутиламин – 9% (в расчете на выделившийся NH<sub>3</sub>). Ди-изо-бутиламин – 78% (в расчете на выделившийся NH<sub>3</sub>).

**Восстановительное алкилирование бензонитрила n-бутанолом.** а) Катализатор – Cu(m)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Удельная нагрузка по нитрилу 0,42 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: спирт: H<sub>2</sub> (мольн.) – 1:10:65. Температура – 180°C. Конверсия бензонитрила – 100 %. N-бутилбензиламин, выход 65 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I<sub>отн</sub>, %): 164 (0,2) [M+1]<sup>+</sup>, 163 (2) [M]<sup>+</sup>, 120 (44,7), 106 (6,2), 92 (8,5), 91 (100), 77 (3), 65 (12,2), 43 (1,5), 42 (1,4), 41 (5,3), 29 (5), 28 (2,1). Дибензиламин, выход 35 %.

б) Катализатор – Cu(s)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Удельная нагрузка по нитрилу 1,04 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: спирт: H<sub>2</sub> (мольн.) – 1:10:65. Температура – 220°C. Конверсия бензонитрила – 100 %. N-бутилбензиламин, выход 38%. Толуол – 4%. Бензиламин – 6%. Дибутилбензиламин – 52%. Ди-n-бутиламин – 59% (в расчете на выделившийся NH<sub>3</sub>). Три-n-бутиламин – 41% (в расчете на выделившийся NH<sub>3</sub>)

**Восстановительное алкилирование бензонитрила изо-пропанолом.** а) Катализатор – Cu(m)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Удельная нагрузка по нитрилу 0,42 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: спирт: H<sub>2</sub> (мольн.) – 1:10:65. Температура – 180°C. Температура – 180°C. Конверсия бензонитрила – 100

%. N-изопропилбензиламин, выход 75 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ( $I_{\text{отн}}$ , %): 150 (0,2)  $[M+1]^+$ , 149 (3,1)  $[M]^+$ , 134 (32,2), 92 (7,1), 91 (100), 77 (6,2), 65 (14,2), 43 (4,3), 42 (5,4), 41 (6,6), 28 (9,2). Дибензиламин, выход – 25 %.

б) Катализатор – Cu(s)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Удельная нагрузка по нитрилу 1,04 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: спирт: H<sub>2</sub> (мольн.) – 1:10:65. Температура – 220°C. Конверсия бензонитрила – 100 %. Выход N-изопропилбензиламина – 59%. Тoluол – 7%. Бензиламин – 2%. Дибензиламин – 4%. N-Изо-пропилдибензиламин – 28%. Изо-пропилиден-изо-пропиламин – 10% (в расчете на выделившийся NH<sub>3</sub>). Ди-изо-пропиламин – 37% (в расчете на выделившийся NH<sub>3</sub>).

**Восстановительное алкилирование бутиронитрила изо-пропанолом.** а) Катализатор – Cu(s)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Удельная нагрузка по нитрилу 0,56 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: спирт: H<sub>2</sub> (мольн) – 1:20:120. Конверсия бутиронитрила – 90%. Температура – 220°C. Выход N-изо-пропилбутиламина – 57%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ( $I_{\text{отн}}$ , %): 115 (4)  $[M]^+$ , 114 (1), 101 (3), 100 (60), 72 (47), 58 (16), 44 (38), 41 (20), 30(100), 27 (20). Выход ди-н-бутиламина – 43%.

б) Катализатор – Ni-Cu(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Удельная нагрузка по нитрилу – 4,48 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: спирт: H<sub>2</sub> (мольн) – 1:5:30. Конверсия бутиронитрила – 100%. Температура – 180°C. Выход N-изо-пропилбутиламина – 63%. Выход ди-н-бутиламина – 37%.

**Восстановительное алкилирование изо-бутиронитрила изо-пропанолом.** а) Катализатор – Cu(s)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Удельная нагрузка по нитрилу 0,56 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: спирт: H<sub>2</sub> (мольн) 1:20:120. Температура – 220°C. Конверсия изо-бутиронитрила – 85%. Выход N-изо-пропил-изо-бутиламина – 61%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ( $I_{\text{отн}}$ , %): 116 (1)  $[M+1]^+$ , 115 (5)  $[M]^+$ , 114 (1), 109 (2), 100 (2), 86 (13), 72 (100), 58 (7), 44 (12), 41 (27), 30(97), 27 (19). Выход ди-изо-бутиламина – 39%.

б) Катализатор – Ni-Cu(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Удельная нагрузка по нитрилу 4,48 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: спирт: H<sub>2</sub> (мольн) 1:5:30. Температура –

200°C. Конверсия *изо*-бутиронитрила – 100%. Выход *N-изо*-пропил-*изо*-бутиламина – 72%. Выход ди-*изо*-бутиламина – 28%.

**Восстановительное алкилирование бензонитрила циклогексанолам.** Катализатор –  $\text{Cu(s)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Удельная нагрузка по нитрилу 1,45 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: спирт:  $\text{H}_2$  (мольн) – 1:5:46. Температура – 220°C. Конверсия бензонитрила – 85%. Выход циклогексилбензиламина – 63%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %):

**Восстановительное алкилирование бензонитрила бензиловым спиртом.** а) Катализатор –  $\text{Ni(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Удельная нагрузка по нитрилу – 0,87 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: спирт:  $\text{H}_2$  (мольн) – 1:3:51. Температура – 220°C. Конверсия бензонитрила – 100%. Выход бензола – 1%. Выход толуола – 99%.

б) Катализатор – 36%Ni(m)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Удельная нагрузка по нитрилу – 0,87 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: спирт:  $\text{H}_2$  (мольн) – 1:3:51. Температура – 160°C. Конверсия бензонитрила – 100%. Выход дибензиламина – 23%. Выход толуола – 38%. Выход трибензиламина – 34%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 289 (1,2)  $[\text{M}+2]^+$ , 288 (10)  $[\text{M}+1]^+$ , 287 (44)  $[\text{M}]^+$ , 210 (46,5), 196 (37), 91 (100), 65 (22). Выход бензилбензоата – 5%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 214 (0,9)  $[\text{M}+2]^+$ , 213 (8,4)  $[\text{M}+1]^+$ , 212 (61)  $[\text{M}]^+$ , 194 (22,9), 167 (11,2), 105 (100), 91 (70), 77 (52).

в) Катализатор –  $\text{Ni(m)}/\text{NaX}$ . Удельная нагрузка по нитрилу 0,87 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: спирт:  $\text{H}_2$  (мольн) 1:3:51. Температура – 220°C. Конверсия бензонитрила – 42%. Выход дибензиламина – 23%. Выход толуола – 38%. Выход трибензиламина – 34%. Выход бензилбензоата – 5%.

**Восстановительное алкилирование бутиронитрила гексаналям.** а) Катализатор –  $\text{Ni(m)}/\text{NaX}$ . Удельная нагрузка по нитрилу 0,79 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: альдегид:  $\text{H}_2$  (мольн) 1:3:22. Температура – 160 °C. Конверсия бутиронитрила – 100 %. Бутилдигексиламин, выход – 65%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 242 (2)  $[\text{M}+1]^+$ , 241 (2)  $[\text{M}]^+$ , 198 (43.5), 170 (100), 128 (34), 100 (36), 58 (49), 41 (9). Бутиламин, выход – 23%.

Дибутиламин, выход – 11%. Дигексиламин, выход – 100 % (в расчете на выделившийся  $\text{NH}_3$ ), масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 187 (8)  $[\text{M}+2]^+$ , 186 (50)  $[\text{M}+1]^+$ , 185 (4)  $[\text{M}]^+$ , 114 (60), 44 (100).

б) Аналогично, при соотношении нитрил: альдегид:  $\text{H}_2$  (мольн) 1:3:11. Температура – 180 °С. Конверсия бутиронитрила – 100 %. Бутилдигексиламин, выход – 65%. Бутиламин, выход – 8 %. Дибутиламин, выход – 27%. Дигексиламин, выход – 100 % (в расчете на выделившийся  $\text{NH}_3$ ).

**Восстановительное алкилирование бутиронитрила пентаналем. а)**

Катализатор –  $\text{Ni(m)/NaX}$ . Удельная нагрузка по нитрилу – 0,87 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: альдегид:  $\text{H}_2$  (мольн) – 1:3:10. Температура – 140 °С. Конверсия бутиронитрила – 80 %. Бутилпентиламин, выход – 4 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 145 (2)  $[\text{M}+2]^+$ , 144 (21)  $[\text{M}+1]^+$ , 143 (1)  $[\text{M}]^+$ , 100 (21), 86 (20), 44 (100), 41 (10). Бутиламин, выход – 42%. Дибутиламин, выход – 12%. Бутилдипентиламин, выход – 22 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 213  $[\text{M}]^+$  (5.8), 212  $[\text{M}-1]^+$  (39.6), 169 (65.2), 156 (100), 114 (32.3), 100 (23.4), 58 (68.6). Трипентиламин, выход – 100 % (в расчете на выделившийся  $\text{NH}_3$ ), масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 228 (14)  $[\text{M}+1]^+$ , 170 (100), 114 (55), 58 (40), 171 (12).

б) Аналогично, при 160°С. Конверсия бутиронитрила – 98 %. Бутилпентиламин, выход – 7%. Бутиламин, выход – 25%. Дибутиламин, выход – 8%. Бутилдипентиламин, выход – 58%. Трипентиламин, выход – 100 % (в расчете на выделившийся  $\text{NH}_3$ ).

**Восстановительное алкилирование бутиронитрила циклогексаном а)** Катализатор –  $\text{Ni(m)/NaX}$ . Удельная нагрузка по нитрилу 0,91 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: кетон:  $\text{H}_2$  (мольн) 1:3:10. Температура – 180°С. Конверсия бутиронитрила – 100 %. Бутилциклогексиламин, выход 61%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 157 (6)  $[\text{M}+2]^+$ , 156 (54.5)  $[\text{M}+1]^+$ , 154 (4)  $[\text{M}-1]^+$ , 112 (100), 84 (13,6), 70 (14.5), 56 (13), 43 (18,5), 41 (21). Бутиламин, выход – 11%. Дибутиламин, выход – 28%.

Дициклогексиламин, выход – 59% (в расчете на выделившийся  $\text{NH}_3$ ), масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 183 (8)  $[\text{M}+2]^+$ , 182 (73)  $[\text{M}+1]^+$ , 181 (14)  $[\text{M}]^+$ , 139 (10), 138 (100), 56 (31), 55 (10).

б) Аналогично, при 160°C. Конверсия бутиронитрила – 100%. Бутилциклогексиламин, выход – 63%. *n*-Бутиламин, выход – 12%. Дибутиламин, выход – 25%. Дициклогексиламин, выход – 32% (в расчете на выделившийся  $\text{NH}_3$ )

**Восстановительное алкилирование *изо*-бутиронитрила циклогексаном.** а) Удельная нагрузка по нитрилу – 0,91 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: кетон:  $\text{H}_2$  (мольн) – 1:3:10. Температура – 140°C. Конверсия *изо*-бутиронитрила – 100 %. *Изо*-бутилциклогексиламин, выход – 88%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 157 (6)  $[\text{M}+2]^+$ , 156 (54.5)  $[\text{M}+1]^+$ , 154 (4)  $[\text{M}-1]^+$ , 112 (100), 84 (13,6), 70 (14.5), 56 (13), 43 (18.5), 41 (21). *Изо*-бутиламин, выход – 2%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 74 (2.1)  $[\text{M}+1]^+$ , 73 (49.9)  $[\text{M}]^+$ , 43 (13,3), 41 (39.5). Ди-*изо*-бутиламин, выход – 10%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 130 (16)  $[\text{M}+1]^+$ , 129 (2)  $[\text{M}]^+$ , 86 (100), 85 (39), 57 (30), 41 (30), 44 (19), 42 (10). Дициклогексиламин, выход – 97% (в расчете на выделившийся  $\text{NH}_3$ )

б) Аналогично, при 160 °С. Конверсия *изо*-бутиронитрила – 100 %. *Изо*-бутилциклогексиламин, выход – 70%. *Изо*-бутиламин, выход – 7%. Ди-*изо*-бутиламин, выход – 23 %. Дициклогексиламин, выход – 31% (в расчете на выделившийся  $\text{NH}_3$ ).

в) Аналогично, при 200 °С. Конверсия изобутиронитрила – 100 %. *Изо*-бутилциклогексиламин, выход – 59%. *изо*-Бутиламин, выход – 15%. Ди-*изо*-бутилиламин, выход – 26%. Дициклогексиламин, выход – 41% (в расчете на выделившийся  $\text{NH}_3$ ).

#### 4.4.3 Проведение процесса гидрирования нитрилов

**Гидрирование *изо*-бутиронитрила.** а) Катализатор – Ni/NaX. Удельная нагрузка по нитрилу – 50,14 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил:  $\text{H}_2$

(мольн.) 1:2. Температура – 220 °С. Конверсия нитрила – 100 %. Выход ди-*изо*-бутиламина – 98%. Выход *N-изо*-бутилен-*изо*-бутиламина – 2 %.

б) Катализатор – Ni(m)/NaX. Удельная нагрузка по нитрилу – 10,04 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: Н<sub>2</sub> (мольн.) – 1:3. Температура – 180 °С. Конверсия нитрила – 100 %. Выход ди-*изо*-бутиламина – 93%. Выход *изо*-бутиламина – 7%.

**Гидрирование пропионитрила.** Катализатор – Ni/NaX. Удельная нагрузка по нитрилу – 12,63 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: Н<sub>2</sub> (мольн.) 1:5,5. Температура – 220°С. Конверсия нитрила – 100%. Выход ди-*н*-пропиламина – 89%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*<sub>отн</sub>, %): 102 (76) [M+1]<sup>+</sup>, 101 (7) [M]<sup>+</sup>, 72 (100), 44 (87), 41 (32), 43 (27), 42 (17). Выход три-*н*-пропиламина – 8,5%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*<sub>отн</sub>, %): 144 (10) [M+1]<sup>+</sup>, 143 (1) [M]<sup>+</sup>, 114 (100), 86 (60), 58 (12), 44 (9), 115 (8), 142 (5). Выход *N*-пропилиден-*н*-пропиламина – 2,5 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*<sub>отн</sub>, %): 100 (21) [M+1], 99 (6) [M], 70 (100), 42 (59), 41 (50), 43 (45).

**Гидрирование *н*-бутиронитрила.** а) Катализатор – Ni/NaX. Удельная нагрузка по нитрилу – 20,71 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: Н<sub>2</sub> (мольн.) 1:3,5. Температура – 200°С. Конверсия нитрила – 100 %. Выход ди-*н*-бутиламина – 85%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*<sub>отн</sub>, %): 130 (26) [M+1]<sup>+</sup>, 129 (2) [M]<sup>+</sup>, 86(39), 44(100), 41 (31), 42 (17), 57 (62), 43 (5). Выход три-*н*-бутиламина – 13%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*<sub>отн</sub>, %): 186 (16) [M+1]<sup>+</sup>, 142 (100), 100 (90), 58 (60), 143 (10), 141 (8). Селективность по бутил-1-иден-ди-*н*-бутиламину – 2%, выход – 2%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*<sub>отн</sub>, %): 184 (2) [M+1]<sup>+</sup>, 156 (4), 86 (49), 57 (55), 44 (100), 41 (12).

б) Катализатор – Ni(m)/NaX. Удельная нагрузка по нитрилу – 10,36 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: Н<sub>2</sub> (мольн.) 1:3. Температура – 180°С. Конверсия нитрила – 100 %. Выход ди-*н*-бутиламина – 90%. Выход три-*н*-бутиламина – 5%. Выход *н*-бутиламина – 5%.

**Гидрирование *н*-валеронитрила.** Удельная нагрузка по нитрилу – 8,67 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: Н<sub>2</sub> (мольн.) 1:6,5. Температура –

200°C. Конверсия нитрила – 99%. Выход ди-*n*-пентиламина – 63%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 158 (36)  $[M+1]^+$ , 157 (2)  $[M]^+$ , 44 (100), 100 (47), 43 (12), 41 (9). Выход три-*n*-пентиламина – 11 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 228 (14)  $[M+1]$ , 170 (100), 114 (55), 58 (40), 171 (12). Выход *N*-пентилиденпентиламина – 1%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 156 (100)  $[M+1]^+$ , 98 (94), 41 (29), 42 (25), 56 (24). Выход *n*-пентиламина – 24%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 88 (100)  $[M+1]^+$ , 87 (19), 86 (6), 84 (2), 83 (1).

**Гидрирование бензонитрила.** а) Катализатор – Ni(m)/NaX. Удельная нагрузка по нитрилу – 8,74 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: H<sub>2</sub> (мольн.) 1:5. Температура – 160°C. Конверсия нитрила – 100 %. Выход дибензиламина – 72%. Выход трибензиламина – 28%.

б) Катализатор – Ni-Cu(m)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Удельная нагрузка по нитрилу – 8,74 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: H<sub>2</sub> (мольн.) 1:5. Температура – 200°C. Конверсия нитрила – 100 %. Выход дибензиламина – 85%. Выход толуола – 7%. Выход бензиламина – 8%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 107 (27)  $[M]^+$ , 106 (100), 91 (15), 79 (37), 51 (17).

#### 4.4.4 Проведение процесса диспропорционирования аминов

**Диспропорционирование циклогексиламина.** а) Катализатор – Ni/C. Удельная нагрузка по амину – 7,86 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение циклогексиламин: водород – 1:3 (мольн.). Температура – 230°C. Конверсия циклогексиламина – 96%. Выход дициклогексиламина – 32%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 183 (8)  $[M+2]^+$ , 182 (73)  $[M+1]^+$ , 181 (14)  $[M]^+$ , 139 (10), 138 (100), 56 (31), 55 (10). Выход фенилциклогексиламина – 50%.

б) Катализатор – Ni(m)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Удельная нагрузка по амину – 3,12 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч), соотношение циклогексиламин: водород 1:3 (мольн.). Температура – 200°C. Конверсия циклогексиламина – 52 %. Выход дициклогексиламина – 50 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 183 (8)  $[M+2]^+$ , 182 (73)  $[M+1]^+$ , 181 (14)  $[M]^+$ , 139 (10), 138 (100), 56 (31), 55 (10). Выход фенилциклогексиламина – 1 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %):

175 (8.1)  $[M+2]^+$ , 174 (64.9)  $[M+1]^+$ , 173.0 (100)  $[M]^+$ , 172 (13,4), 144 (8,7), 131 (8.8), 130 (83.4), 117 (6,5), 77 (5.6), 51 (4,7), 50 (2.8).

в) Аналогично, при 180 °С Конверсия циклогексиламина – 27 %. Выход дициклогексиламина – 27 %.

з) Аналогично, при 160 °С. Конверсия циклогексиламина – 24%. Выход дициклогексиламина – 24 %.

д) Аналогично, при 140 °С. Конверсия циклогексиламина – 21%. Выход дициклогексиламина – 21 %.

е) Аналогично, при 120 °С. Конверсия циклогексиламина – 9 %. Выход дициклогексиламина – 9 %.

**Реакция диспропорционирования бензиламина.** Катализатор – Ni/C. Удельная нагрузка по амину – 8,24 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение бензиламин: водород 1:3 (мольн.). Температура – 200 °С. Конверсия бензиламина – 70%. Выход дибензиламина – 25%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 198 (18)  $[M+1]^+$ , 197 (8)  $[M]^+$ , 196 (25)  $[M-1]^+$ , 106 (72), 92 (14), 91 (100), 77 (10), 65 (21).

**Реакция диспропорционирования *n*-гексиламина.** а) Катализатор – Ni/C. Удельная нагрузка по амину – 6,86 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение *n*-гексиламин: водород 1:3 (мольн.). Температура – 200 °С. Конверсия 1-гексиламина – 10%. Выход ди-*n*-гексиламина – 6%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 186 (10)  $[M+1]^+$ , 114 (59), 44 (100), 43 (10), 41 (11).

б) Катализатор – Ni/Цеокар-2. Удельная нагрузка по амину – 6,86 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение *n*-гексиламин: водород 1:3 (мольн.). Температура – 200 °С. Конверсия гексиламина 64%. Выход дигексиламина – 19%.

в) Катализатор – Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Удельная нагрузка по амину – 6,86 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение гексиламин: водород – 1:3 (мольн.). Температура – 200 °С. Конверсия *n*-гексиламина – 95%. Выход дигексиламина – 88%.

**Диспропорционирование *n*-бутиламина.** а) Катализатор – Ni(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Удельная нагрузка по амину – 3,64 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч), соотношение *n*-бутиламин: водород 1:2,5 (мольн.). Температура – 200 °С. Конверсия

бутиламина – 85 %. Выход ди-*n*-бутиламина – 60 %. Выход три-*n*-бутиламина – 25 %.

б) Аналогично, при 180°C. Конверсия *n*-бутиламина – 87 %. Выход ди-*n*-бутиламина – 59 %. Выход три-*n*-бутиламина – 27 %.

в) Аналогично, при 160°C. Конверсия *n*-бутиламина – 87 %. Выход ди-*n*-бутиламина – 64 %. Выход три-*n*-бутиламина – 23 %.

г) Аналогично, при 140°C. Конверсия *n*-бутиламина – 76 %. Выход ди-*n*-бутиламина – 70 %. Выход три-*n*-бутиламина – 7 %.

д) Аналогично, при 120°C. Конверсия *n*-бутиламина – 37 %. Выход ди-*n*-бутиламина – 33 %. Выход три-*n*-бутиламина – 4 %.

**Диспропорционирование *изо*-бутиламина.** а) Катализатор – Ni(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Удельная нагрузка по амину – 3,64 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч), соотношение бутиламин: водород 1:2,5 (мольн.). Температура – 200 °C. Конверсия *изо*-бутиламина – 82 %. Выход ди-*изо*-бутиламина – 82 %.

б) Аналогично, при 180 °C. Конверсия *изо*-бутиламина – 82 %. Выход ди-*изо*-бутиламина – 82 %.

в) Аналогично, при 160 °C. Конверсия *изо*-бутиламина – 81 %. Выход ди-*изо*-бутиламина – 81 %.

г) Аналогично, при 140 °C. Конверсия *изо*-бутиламина – 81 %. Выход ди-*изо*-бутиламина – 81 %.

д) Аналогично, при 120 °C. Конверсия *изо*-бутиламина – 58 %. Выход ди-*изо*-бутиламина – 58 %.

#### 4.4.5 Проведение процесса гидрирования иминов и енаминов

**N-Изо-бутилпирролидин.** а) Катализатор – Ni/C. Подается водород с расходом 4 л/(г<sub>кат</sub>·ч) и N-(2-метилпроп-1-енил)пирролидин с расходом 3.6 мл/(г<sub>кат</sub>·ч). Температура – 140°C. Конверсия енамина – 98%. Выход N-*изо*-бутилпирролидина – 98%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I<sub>отн</sub> %): 129 (5) [M+2]<sup>+</sup>, 128 (60) [M+1]<sup>+</sup>, 126 (17) [M-1]<sup>+</sup>, 125 (3,5), 84 (100), 83 (17,5), 82 (7).

б) Катализатор – Ni/NaX. Подается водород с расходом 1 л/(Г<sub>кат</sub>·ч) и N-(2-метилпроп-1-енил)пирролидин с расходом 3,6 мл/(Г<sub>кат</sub>·ч). Температура – 180°C. Конверсия енамина – 76%. Выход N-изо-бутилпирролидина – 76%.

**N-Пропилморфолин.** Катализатор – Ni/NaX. Подается водород с расходом 1 л/(Г<sub>кат</sub>·ч) и N-(проп-1-енил)морфолин с расходом 0,9 мл/(Г<sub>кат</sub>·ч). Температура – 160°C. Конверсия енамина – 90 %. Выход N-пропилморфолина – 90%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I<sub>отн</sub>%): 129 (7) [M+2]<sup>+</sup>, 128 (23) [M+1]<sup>+</sup>, 127 (2) [M]<sup>+</sup>, 100 (100), 84 (3), 72 (6), 70 (18), 56 (8), 42 (6.5).

**N-1-Пропиланилин.** Катализатор – Ni/C. Подается водород с расходом 4 л/(Г<sub>кат</sub>·ч) и N-н-пропилиденанилин с расходом 3,6 мл/(Г<sub>кат</sub>·ч). Температура – 180°C. Конверсия имина – 98 %. Выход N-1-пропиланилина – 98%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I<sub>отн</sub>%): 137 (7) [M+2]<sup>+</sup>, 136 (59) [M+1]<sup>+</sup>, 135 (50) [M], 107 (9), 106 (100), 79 (11), 77 (12), 51 (7).

**Изо-бутил-трет-бутиламин.** а) Катализатор – Ni/C. Подается водород с расходом 4 л/(Г<sub>кат</sub>·ч) и *изо*-бутилиден-трет-бутиламин с расходом 3,6 мл/(Г<sub>кат</sub>·ч). Температура – 140 °C. Конверсия имина – 87 %. Выход *изо*-бутил-трет-бутиламина – 68%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I<sub>отн</sub>%): 131 (5) [M+2]<sup>+</sup>, 130 (45) [M+1]<sup>+</sup>, 128 (1) [M]<sup>+</sup>, 115 (10,4), 114 (100), 86 (6,5), 74 (1), 58 (37).

б) Катализатор – Ni/NaX. Подается водород с расходом 1 л/(Г<sub>кат</sub>·ч) и *изо*-бутилиден-трет-бутиламин с расходом 3,6 мл/(Г<sub>кат</sub>·ч). Температура – 200 °C. Выход *изо*-бутил-трет-бутиламина – 42%.

**Ди-н-бутиламин.** Катализатор – Ni/NaX. Подается водород с расходом 1 л/(Г<sub>кат</sub>·ч) и N-бутилиденбутиламин с расходом 0,9 мл/(Г<sub>кат</sub>·ч). Температура – 180°C. Конверсия имина – 97 %. Выход N-бутилгексиламина – 95%.

**N-Бутилгексиламин.** Катализатор – Ni/NaX. Подается водород с расходом 1 л/(Г<sub>кат</sub>·ч) и N-бутилиденгексиламин с расходом 0,9 мл/(Г<sub>кат</sub>·ч). Температура – 180°C. Конверсия имина – 100 %. Выход N-бутилгексиламина – 25%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I<sub>отн</sub>%): 159 (12) [M+2]<sup>+</sup>, 158 (100) [M+1]<sup>+</sup>, 114 (3), 86 (3), 44 (57), 41 (3). Выход три-1-бутиламина – 30%. Масс-

спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}\%$ ): 187 (11)  $[M+2]^+$ , 186 (100)  $[M+1]^+$ , 185 (3)  $[M]^+$ , 114 (6), 113 (5), 44 (80), 41 (6). Выход дибутилгексиламина – 15%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}\%$ ): 215 (11)  $[M+2]^+$ , 214 (100)  $[M+1]^+$ , 115 (3), 114 (22), 113 (4), 44 (60), 41 (5).

***n*-Этил-N-бутиланилин.** Катализатор – Ni/C. Подается водород с расходом 4 л/( $\Gamma_{кат} \cdot ч$ ) и *n*-этил-N-бутилиденанилин с расходом 3,6 л/( $\Gamma_{кат} \cdot ч$ ). Температура – 180°C. Конверсия имина – 95 %. Выход *n*-этил-N-бутиланилина – 74%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}\%$ ): 179 (10)  $[M+2]^+$ , 178 (100)  $[M+1]^+$ , 177 (28)  $[M]$ , 176 (5)  $[M-1]^+$ , 134 (21), 106 (4). Выход *n*-этил-N,N-дибутиланилина – 22%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}\%$ ): 234 (2)  $[M+1]^+$ , 233 (15)  $[M]^+$ , 232 (100)  $[M-1]^+$ , 175 (8), 174 (5), 160 (5), 130 (2).

***o*-Этил-N-бутиланилин.** Катализатор – Ni/C. Подается водород с расходом 4 л/( $\Gamma_{кат} \cdot ч$ ) и *o*-этилиден-N-бутиланилин с расходом 3,6 мл/( $\Gamma_{кат} \cdot ч$ ). Температура – 180°C. Конверсия имина – 75%. Выход *o*-этил-N-бутиланилина – 7%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}\%$ ): 179 (11)  $[M+2]^+$ , 178 (100)  $[M+1]^+$ , 177 (48)  $[M]^+$ , 176 (8)  $[M-1]^+$ , 134 (29), 106 (5). Выход *o*-этил-N,N-дибутиланилина – 47%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}\%$ ): 232 (2)  $[M-1]^+$ , 231 (16), 230 (100), 229 (68), 214 (30), 200 (9), 132 (9), 106 (6).

#### 4.4.6 Проведение процесса восстановительного аминирования нитрилов

**N-*n*-Бутилморфолин.** а) Катализатор – Ni/C. Удельная нагрузка по нитрилу – 11,12 моль/( $\Gamma_{кат} \cdot ч$ ). Соотношение нитрил: амин: водород – 1:1:15. Температура – 120 °С. Конверсия нитрила – 93%. Выход *N-n*-бутилморфолина – 45%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}\%$ ): 144 (10)  $[M+1]^+$ , 143 (3)  $[M]^+$ , 100 (100), 70 (16). Выход ди-*n*-бутиламина – 31%. Выход три-*n*-бутиламина – 15%.

б) Катализатор – Ni/C. Удельная нагрузка по нитрилу – 5,56 моль/( $\Gamma_{кат} \cdot ч$ ). Соотношение нитрил: амин: водород 1:2:20. Температура – 120

°С. Конверсия нитрила – 92%. *N*-*n*-Бутилморфолин, выход – 75%. Ди-*n*-бутиламин, выход – 11%. Три-*n*-бутиламин, выход – 5%.

в) Катализатор – Ni/Цеокар-2. Удельная нагрузка по нитрилу – 1,39 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: амин: водород – 1:2:6. Температура – 200 °С. Конверсия нитрила – 82%. Выход *N*-*n*-бутилморфолина – 67%. Выход ди-*n*-бутиламина – 12%. Выход три-*n*-бутиламина – 2%.

***N*-*n*-Пентилморфолин.** а) Катализатор – Ni/С. Удельная нагрузка по нитрилу – 5,2 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: амин: водород – 1:2:20. Температура – 120°С. Конверсия валеронитрила – 81%. *N*-*n*-Пентилморфолин, выход – 77%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*<sub>отн</sub>, %): 158 (28) [M+1]<sup>+</sup>, 100 (100), 99 (7), 70 (12). Три-*n*-пентиламин, выход – 4%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*<sub>отн</sub>, %): 228 (14) [M+1]<sup>+</sup>, 170 (100), 114 (55), 58 (40), 171 (12).

б) Катализатор – Ni/Цеокар-2. Удельная нагрузка по нитрилу – 1,3 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: амин: водород – 1:2:6. Температура – 180 °С. Конверсия нитрила – 89%. *N*-*n*-Пентилморфолин, выход – 78%. Три-*n*-пентиламин, выход – 9%.

***N*-*изо*-Бутилпирролидин.** Катализатор – Ni/Цеокар-2. Удельная нагрузка по нитрилу – 1,42 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: амин: водород – 1:2:10. Температура – 200 °С. Конверсия *изо*-бутиронитрила – 75%. *N*-*изо*-Бутилпирролидин, выход – 60%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*<sub>отн</sub>, %): 128 (19) [M+1]<sup>+</sup>, 127 (2) [M]<sup>+</sup>, 84 (100), 42 (8). *N*-*Изо*-бутилиден-*изо*-бутиламин, выход – 10%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*<sub>отн</sub>, %): 128 (13) [M+1]<sup>+</sup>, 127 (4) [M]<sup>+</sup>, 112 (8), 84 (100), 82 (8), 70 (10), 67 (11), 57 (46), 56 (38), 55 (15), 42 (23), 41 (43), 40 (4). Ди-*изо*-бутиламин, выход – 5%.

***N*-Бензилпирролидин.** Катализатор – Ni/Цеокар-2. Удельная нагрузка по нитрилу – 1,35 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: амин: водород – 1:2:12. Температура – 200 °С. Конверсия бензонитрила – 100%. *N*-Бензилпирролидин, выход – 38%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*<sub>отн</sub>, %): 162 (11) [M+1]<sup>+</sup>, 161 (38) [M]<sup>+</sup>, 91 (100), 84 (47), 70 (48), 65 (28), 42 (26). Бензиламин, выход – 38%. Дибензиламин, выход – 24%, масс-спектр (ЭУ,

70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 198 (18)  $[M+1]^+$ , 197 (8)  $[M]^+$ , 196 (25), 106 (72), 91 (100), 65 (21).

**N-н-Бутилциклогексиламин.** а) Катализатор – Ni/C. Удельная нагрузка по нитрилу – 7,16 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: амин: водород – 1:1:15. Температура – 150°C. Конверсия бутиронитрила – 92%. N-н-Бутилциклогексиламин, выход – 45%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 157 (4)  $[M+2]^+$ , 156 (33)  $[M+1]^+$ , 155 (3)  $[M]^+$ , 112 (100), 83 (2), 70 (6), 57 (3), 56 (15), 41 (10). Ди-н-бутиламин, выход – 47%. Дициклогексиламин, выход – 10%.

б) Катализатор – Ni/Цеокар-2. Удельная нагрузка по нитрилу – 1,79 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: амин: водород – 1:1:5. Температура – 220 °C. Конверсия нитрила – 83%. N-н-Бутилциклогексиламин, выход – 52%. Ди-н-бутиламин, выход – 22%. Три-н-бутиламин, выход – 9%. Дициклогексиламин, выход – 4%.

**N-изо-Бутиланилин.** Катализатор – Ni/Цеокар-2. Удельная нагрузка по нитрилу – 1,32 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение нитрил: амин: водород – 1:2:10. Температура – 240 °C. Конверсия *изо*-бутиронитрила – 83%. N-изо-Бутиланилин, выход – 62%. Ди-изо-бутиламин, выход – 19%. N-изо-бутилиден-*изо*-бутиламин, выход – 2%.

#### 4.4.7 Проведение процесса кросс-сочетания аминов

Процессы проводили при расходе аминов 0,9 мл/(г<sub>кат</sub>·ч) и расходе водорода (газ-носитель) 0,5 л/(ч·г<sub>кат</sub>).

**Реакция кросс-сочетания циклогексиламина и пиперидина.** Катализатор – Ni/C. Мольное соотношение циклогексиламина и пиперидина 1:10. Температура – 160°C. Конверсия циклогексиламина – 85%. Выход N-циклогексилпиперидина – 62%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 167 (12)  $[M]^+$ , 125 (9), 124 (100), 96 (8). Выход дициклогексиламина – 26%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 182 (13)  $[M+1]^+$ , 181 (12)  $[M]^+$ , 138 (100), 56 (28), 55 (9).

**Реакция кросс-сочетания 1-октиламина и 1-бутиламина.** Катализатор – Ni/C. Мольное соотношение 1-октиламина и 1-бутиламина

1:10. Температура – 190°C. Конверсия октиламина 99%. Селективность по 1-октил-1-бутиламину 29%, выход 28%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 187 (13)  $[M+1]^+$ , 186 (100)  $[M+1]^+$ , 44 (46). Выход ди-1-октиламина – 40 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 242 (10)  $[M+1]^+$ , 199 (14), 198 (100), 156 (12), 142 (60), 100 (71), 58 (51). Выход три-1-бутиламина – 15 %.

**Реакция кросс-сочетания октиламина и пиперидина.** Катализатор – Ni/C. Мольное соотношение октиламина и пиперидина 1:10. Температура – 180°C. Конверсия 1-октиламина 99%. Выход N-октилпиперидина 75%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 198 (10)  $[M]^+$ , 99 (7), 98 (100).

**Реакция кросс-сочетания циклогексиламина и морфолина.** Катализатор – Ni/C. Мольное соотношение циклогексиламина и морфолина 1:10. Температура – 180°C. Конверсия циклогексиламина 99%. Выход N-циклогексилморфолина 86%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 200(16)  $[M+1]^+$ , 101 (6), 100 (100), 70 (6). Выход ди-1-октиламина 18 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 182 (26)  $[M+1]^+$ , 181 (14)  $[M]^+$ , 139 (10), 138 (100), 56 (29), 55 (9).

**Реакция кросс-сочетания октиламина и морфолина.** а) Катализатор – Ni/C. Мольное соотношение 1-октиламина и морфолина 1:10. Температура – 180°C. Конверсия октиламина – 99%. Селективность по N-1-октилморфолину 82%, выход 81%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 200(16)  $[M+1]^+$ , 101 (6), 100 (100), 70 (6). Выход ди-1-октиламина 18 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 243 (17)  $[M+2]^+$ , 242 (100)  $[M+1]^+$ , 142 (23), 44 (77), 41 (9).

б) Катализатор – Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Мольное соотношение 1-октиламина и морфолина 1:10. Температура – 200°C. Конверсия 1-октиламина – 6%. Селективность по N-1-октилморфолину – 71%, выход – 5%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 200(16)  $[M+1]^+$ , 101 (6), 100 (100), 70 (6).

**Реакция кросс-сочетания бензиламина и пиперидина.** Катализатор – Ni/C. Мольное соотношение бензиламина и пиперидина 1:10. Температура – 190°C. Конверсия бензиламина 98.5%. Селективность по N-

бензилпиперидину 80%, выход 79%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 176 (12)  $[M+1]^+$ , 175 (52)  $[M]$ , 174 (100)  $[M-1]^+$ , 98 (45), 92 (9), 91 (100), 84 (33), 65 (20), 42 (12). Выход дибензиламина – 21%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 198 (22)  $[M+1]^+$ , 197 (9)  $[M]^+$ , 196 (28)  $[M-1]^+$ , 120 (9), 106 (83), 92 (14), 91 (100), 65 (19), 51 (10).

**Реакция кросс-сочетания бензиламина и морфолина.** Катализатор – Ni/C. Мольное соотношение бензиламина и морфолина 1:10. Температура – 185°C. Конверсия бензиламина 99%. Выход N-бензилморфолина 74%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 197 (8)  $[M+1]^+$ , 177 (42)  $[M]^+$ , 176 (16)  $[M-1]^+$ , 146 (35), 92 (10), 91 (100), 86 (35), 65 (18). Выход дибензиламина – 7 %.

**Реакция кросс-сочетания гексиламина и морфолина.** Катализатор – Ni/C. Мольное соотношение гексиламина и морфолина 1:10. Температура – 200°C. Конверсия гексиламина 98%. Селективность по N-гексилморфолину 43%, выход 15%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 173 (2)  $[M+2]^+$ , 172 (20)  $[M+1]^+$ , 100 (100), 70 (12).

**Реакция кросс-сочетания гексиламина и пирролидина:** Катализатор – Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Мольное соотношение гексиламина и пирролидина 1:10. Температура – 180°C. Конверсия гексиламина – 86%. Селективность по N-гексилпирролидину 74%, выход 14%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 155 (3)  $[M]^+$ , 154 (25)  $[M-1]^+$ , 153 (15)  $[M-2]^+$ , 152 (10)  $[M-3]^+$ , 110 (100), 96 (5). Выход ди-1-гексиламина – 5%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 186 (10)  $[M+1]^+$ , 114 (59), 44 (100), 43 (10), 41 (11).

**Реакция кросс-сочетания *n*-октиламина и пирролидина.** Катализатор – Ni/Цеокар-2. Мольное соотношение октиламина и пирролидина 1:10. Температура – 180°C. Конверсия октиламина – 99%. Селективность по N-*n*-октилпирролидину 56%, выход 61%, масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 185 (1)  $[M+2]^+$ , 184 (8)  $[M+1]^+$ , 182 (3)  $[M-1]^+$ , 84 (100), 42 (8). Выход ди-*n*-октиламина 22%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 243 (17)  $[M+2]^+$ , 242 (100)  $[M+1]^+$ , 142 (23), 44 (77), 41 (9). Выход три-*n*-

октиламина 16%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 354 (2)  $[M+1]^+$ , 353 (2)  $[M]^+$ , 352 (5)  $[M-1]^+$ , 255 (21), 255 (100), 156 (14), 58 (16).

#### 4.4.8 Проведение процесса алкилирования аминов спиртами

**Изо-пропил-*n*-гексиламин.** Катализатор – Ni-Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Удельная нагрузка по амину 0,74 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение амин: спирт: Н<sub>2</sub> (мольн.) 1:10:30. Температура – 220°C. Конверсия 1-гексиламина – 100%. Выход *изо*-пропил-*n*-гексиламина – 98%. Масс-спектр (ионизация электронным ударом (ЭУ), 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 144 (17)  $[M+1]^+$ , 143 (23)  $[M]^+$ , 72 (100), 44 (35), 30 (60).

б) Катализатор – Ni(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Удельная нагрузка по амину 0,98 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение амин: спирт: Н<sub>2</sub> (мольн.) – 1:3:1. Температура – 180°C. Конверсия 1-гексиламина – 100%. Выход *изо*-пропил-*n*-гексиламина 15.5%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 144 (17)  $[M+1]^+$ , 143 (23)  $[M]^+$ , 72 (100), 44 (35), 30 (60). Выход *N-изо*-пропил дигексиламина – 10%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 228 (3)  $[M+1]^+$ , 227  $[M]^+$  (1), 212 (25), 157 (11), 156 (100), 86 (51), 44 (22). Выход три-*n*-гексиламина – 74.5%.

в) Аналогично, при соотношении амин: спирт: Н<sub>2</sub> – (мольн.) 1:3:9. Конверсия *n*-гексиламина – 100%, выход *изо*-пропил-*n*-гексиламина – 36%, ди-1-гексиламина – 25%, *N-изо*-пропил дигексиламина – 7%, три-1-гексиламина – 28%.

г) Аналогично, при соотношении амин: спирт: Н<sub>2</sub> (мольн.) – 1:3:27. Конверсия 1-гексиламина – 100%, выход *изо*-пропил-*n*-гексиламина – 47%, гексанола – 1%, ди-1-гексиламина – 29%, *N-изо*-пропил дигексиламина – 6%, три-1-гексиламина – 14%. Выход ди-*изо*-пропиламина в пересчете на выделившийся NH<sub>3</sub> – 1%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 102 (2)  $[M+1]^+$ , 101 (11)  $[M]^+$ , 100 (4), 87 (5), 86 (64), 70 (7), 58 (22), 45 (5), 44 (100), 43 (17), 42 (17), 39 (8), 30 (4), 27 (9). Выход *N-изо*-пропилиден-*изо*-пропиламина в пересчете на выделившийся NH<sub>3</sub> – 1%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 100 (2)  $[M+1]^+$ , 99 (22)  $[M]^+$ , 98 (7), 85 (5), 84 (66), 68 (4), 58 (4), 44 (8), 43 (21), 42 (100), 41 (26), 39 (17), 29(2), 27 (9).

д) Аналогично, при соотношении амин:спирт:H<sub>2</sub> (мольн.) 1:3:27 и 200°C. Конверсия 1-гексиламина – 100%, выход *изо*-пропил-1-гексиламина – 63%, гексанола – 15%, ди-*н*-гексиламина – 6%, N-*изо*-пропил дигексиламина – 6%, три-*н*-гексиламина – 13%. Выход ди-*изо*-пропиламина в пересчете на выделившийся NH<sub>3</sub> – 13%. Выход N-*изо*-пропилиден-*изо*-пропиламина в пересчете на выделившийся NH<sub>3</sub> – 10%.

е) Аналогично, при 220°C. Конверсия 1-гексиламина – 100%, выход *изо*-пропил-*н*-гексиламина – 76%, гексанола – 4%, ди-1-гексиламина – 6%, N-*изо*-пропил ди-*н*-гексиламина – 6%, три-*н*-гексиламина – 9%. Выход ди-*изо*-пропиламина в пересчете на выделившийся NH<sub>3</sub> – 50%. Выход N-*изо*-пропилиден-*изо*-пропиламина в пересчете на выделившийся NH<sub>3</sub> – 35%.

ж) Катализатор – Cu(m)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Удельная нагрузка по амину 0,98 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение амин: спирт: H<sub>2</sub> (мольн.) – 1:3:27. Температура – 220°C. Конверсия 1-гексиламина – 100%, выход *изо*-пропил-*н*-гексиламина – 78%, гексанола – 7%, ди-*н*-гексиламина – 4%, N-*изо*-пропил дигексиламина – 8%, три-1-гексиламина – 3%. Выход ди-*изо*-пропиламина в пересчете на выделившийся NH<sub>3</sub> – 97%. Выход N-*изо*-пропилиден-*изо*-пропиламина в пересчете на выделившийся NH<sub>3</sub> – 3%.

з) Аналогично, при 240°C. Конверсия 1-гексиламина – 100%, выход *изо*-пропил-1-гексиламина – 82%, гексанола – 3%, N-*изо*-пропил дигексиламина – 11%, три-1-гексиламина – 5%. Выход ди-*изо*-пропиламина в пересчете на выделившийся NH<sub>3</sub> – 100%.

**Изо-пропил-1-октиламин.** а) Катализатор – Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Удельная нагрузка по амину 1,96 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение амин: спирт: H<sub>2</sub> (мольн.) 1:10:11. Температура – 180°C. Конверсия 1-октиламина – 99%. Выход *изо*-пропил-1-октиламина – 96%. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 172 (5) [M+1]<sup>+</sup>, 171 (16) [M]<sup>+</sup>, 113 (100), 55 (6), 44 (26).

**1-Бутилпиперидин.** а) Катализатор – Ni-Cu/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Удельная нагрузка по амину 5,3 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение амин: спирт: H<sub>2</sub> (мольн.) 1:2,5:4. Температура – 200°C. Конверсия пиперидина – 99%. Выход 1-

бутилпиперидина – 97%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 142(6)  $[M+1]^+$ , 141 (2)  $[M]^+$ , 140 (5), 99 (6), 98 (100), 70 (10), 42 (7).

б) Катализатор – Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Удельная нагрузка по амину – 5,3 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение амин: спирт: Н<sub>2</sub> (мольн.) 1:2,5:4. Температура – 200°C. Конверсия пиперидина – 99%. Выход 1-бутилпиперидина – 91.5%.

в) Аналогично, при удельной нагрузке по амину 3,31 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч), соотношении амин: спирт: Н<sub>2</sub> (мольн.) 1:4:20. Температура – 240°C. Конверсия пиперидина – 46%. Выход 1-бутилпиперидина – 46%.

**1-Пентилпиперидин.** Катализатор – Ni-Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Удельная нагрузка по амину – 4,14 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение амин: спирт: Н<sub>2</sub> (мольн.) 1:3:16. Температура – 200°C. Конверсия пиперидина – 99%. Выход 1-пентилпиперидина – 99%. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 159 (2)  $[M+2]^+$ , 158 (32)  $[M+1]^+$ , 156 (6)  $[M]^+$ , 126 (5), 100 (100), 98 (5), 70 (12), 56 (2).

**N-Пентилморфолин.** а) Катализатор – Ni-Cu/NaX. Удельная нагрузка по амину – 18,39 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение амин: спирт: Н<sub>2</sub> (мольн.) 1:1:1. Температура – 240°C. Конверсия морфолина – 85%. Выход N-пентилморфолина – 85%. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 158 (28)  $[M+1]^+$ , 100 (100), 99 (7), 70 (12).

б) Катализатор – Ni-Cu/MgO. Удельная нагрузка по амину – 3,07 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение амин: спирт: Н<sub>2</sub> (мольн.) 1:3:7. Температура – 160°C. Конверсия морфолина – 99.5%. Выход 1-пентилморфолина – 92.5%.

в) Катализатор – Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Удельная нагрузка по амину – 1,84 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение амин: спирт: Н<sub>2</sub> (мольн.) 1:5:12. Температура – 180°C. Конверсия морфолина – 50%. Выход 1-пентилморфолина – 50%.

г) Катализатор – Cu/MgO. Удельная нагрузка по амину – 1,84 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение амин: спирт: Н<sub>2</sub> (мольн.) 1:5:12. Температура – 220°C. Конверсия морфолина – 25%. Выход 1-пентилморфолина – 25%.

**N-Этиланилин.** Катализатор – Ni-Cu/NaX. Удельная нагрузка по амину – 5,18 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение амин: спирт: Н<sub>2</sub> (мольн.) – 1:10:13. Температура – 240°C подается смесь этанола и анилина с мольным

соотношением 10:1. Конверсия анилина – 85%. Выход N-этиланилина – 71%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 122 (6)  $[M+1]^+$ , 121 (38)  $[M]^+$ , 120 (8)  $[M-1]^+$ , 107 (11), 108 (100), 91 (5), 79 (16), 77 (23), 65 (10), 51 (12). Выход N,N-диэтиланилина – 13.5%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 150 (7)  $[M+1]^+$ , 149 (35)  $[M]^+$ , 148 (6)  $[M-1]^+$ , 135 (14), 134.0 (100), 119 (3), 118 (5), 107 (7), 108 (51), 104 (15), 91 (6), 77 (28), 51 (9).

**N-1-Бутиланилин.** Катализатор – Ni-Cu/NaX. Удельная нагрузка по амину – 5,65 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение амин: спирт: H<sub>2</sub> (мольн.) 1:4:12. Температура – 240°C. Конверсия анилина – 96%. Выход N-1-бутиланилина – 85%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 150 (6.2)  $[M+1]^+$ , 149 (23.3)  $[M]$ , 118 (3.4), 107 (7.9), 106 (100), 79 (12.0), 77 (17.2), 65 (3.8), 51 (7), 50 (4.0). Выход N,N-ди-1-бутиланилина – 11%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 207 (6.0)  $[M+2]^+$ , 206 (40.5)  $[M+1]^+$ , 205 (35.8)  $[M]^+$ , 204 (5.2), 198 (6.7), 170 (15.5), 163 (8.4), 162 (74.1), 121 (8.7), 120 (100), 106 (11.7), 100 (4.7), 58 (7.3), 41 (2.2).

**N-1-Пентиланилин.** Катализатор – Ni-Cu/NaX. Удельная нагрузка по амину – 8,77 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение амин: спирт: H<sub>2</sub> (мольн.) 1:3:8. Температура – 240°C. Конверсия анилина – 75.5%. Селективность – 88.5%. Выход N-н-пентиланилина – 66.8%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 165 (13.1)  $[M+2]^+$ , 164 (100)  $[M+1]^+$ , 163 (41.5)  $[M]$ , 162 (10.8), 161 (5.2), 160 (3.4), 158 (2.1), 106 (1.7). Выход N,N-ди-1-пентиланилина – 15.7 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 235 (5.9)  $[M+2]^+$ , 234 (35.9)  $[M+1]^+$ , 233 (32.0)  $[M]$ , 232 (6.9)  $[M-1]^+$ , 177 (12.6), 176 (97.5), 121 (8.7), 120 (100), 106 (11.4), 104 (3.4), 41 (3.5).

**N-Бензил-1-гексиламин.** Катализатор – Ni/NaX. Удельная нагрузка по амину – 15,37 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение амин: спирт: H<sub>2</sub> (мольн.) 1:1:0,5. Температура – 240°C. Конверсия 1-гексиламина – 98%. Выход N-бензил-1-гексиламина – 69%, масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 193 (4)  $[M+2]^+$ , 192 (32)  $[M+1]^+$ , 190 (4), 120 (65), 106 (15), 92 (8), 91 (100), 65 (9), 41 (5). Выход ди-1-гексиламина – 24%, масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 187 (12)

$[M+2]^+$ , 186 (100)  $[M+1]^+$ , 184 (2), 114 (34), 44.0 (84), 41.0 (7). Выход *N*-гексил-1-бензилимина – 5%, масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 191 (5)  $[M+2]^+$ , 190 (31)  $[M+1]^+$ , 189 (2)  $[M]^+$ , 174 (7), 160 (100), 146.1 (10), 131.9 (34), 118.0 (54), 104 (23), 91 (78), 77 (11), 65 (11), 41 (13.5).

***N*-Бензил-1-октиламин.** Катализатор – Ni/NaX. Удельная нагрузка по амину – 6,55 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение амин: спирт: H<sub>2</sub> (мольн.) 1:1,1:1. Температура – 220°C. Конверсия 1-октиламина – 98.5%. *N*-Бензил-1-октиламин, выход 52.5%, масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 220 (51)  $[M+2]^+$ , 218 (5)  $[M]^+$ , 128 (8), 121 (7), 120 (80), 106 (13.6), 92 (7.4), 91 (100), 65 (8), 41 (7). Бензил-1-октилимин, выход 6%, масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 218 (97)  $[M+2]^+$ , 216 (7)  $[M]^+$ , 174 (19), 160 (100), 132 (26), 118 (41), 91 (45), 77 (5), 65 (7), 51 (6), 41 (14). Ди-1-октиламин, выход 40.2%, масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 243 (16)  $[M+2]^+$ , 242 (100)  $[M+1]^+$ , 142 (9.4), 44 (44).

***N*-1-Гексил-1-октиламин.** Катализатор – Ni/MgO. Удельная нагрузка по амину – 3,98 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение амин: спирт: H<sub>2</sub> (мольн.) – 1:2:17. Температура – 220°C. Конверсия 1-гексиламина – 99%. Выход *N*-1-гексил-1-октиламина – 97%. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 215 (14.5)  $[M+2]^+$ , 214 (83)  $[M+1]^+$ , 212 (4), 142 (21), 114 (31), 44 (100).

**1-Октилпиперидин.** Катализатор – Ni-Cu/NaX. Удельная нагрузка по амину – 3,15 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение амин: спирт: H<sub>2</sub>(мольн.) – 1:3:28. Температура – 180°C. Конверсия пиперидина – 94%. Выход 1-окт-1-илпиперидина – 94%. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 199 (4)  $[M+2]^+$ , 198 (25)  $[M+1]^+$ , 196 (8), 98 (100), 70 (8).

**1-Окт-1-илазациклогептан.** Катализатор – Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Удельная нагрузка по амину – 3,04 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение амин: спирт: H<sub>2</sub>(мольн.) – 1:3:22. Температура – 240°C. Конверсия гексаметиленмина – 97%. Выход 1-окт-1-илазациклогептана – 97%. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 211 (10)  $[M]^+$ , 99 (7), 98 (100).

***N*-1-Пропиланилин.** а) Катализатор – Ni(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Удельная нагрузка по амину – 1,14 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение амин: спирт: H<sub>2</sub>(мольн.)

– 1:3:1. Температура – 180°C. Конверсия анилина – 93%. Выход N-1-пропиланилина – 82%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 137 (3.5)  $[M+2]^+$ , 136 (40)  $[M+1]^+$ , 135 (41)  $[M]^+$ , 107 (7), 106 (100), 104 (4), 79 (14), 77 (19), 65 (4), 51(9), 50 (6), 44 (1). Выход циклогексанона – 4%. Выход циклогексанола – 4%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 100  $[M]^+$  (2), 99  $[M-1]^+$  (22), 84 (6), 83 (100), 82 (28), 81 (20), 67 (51), 57 (5). Выход N,N-ди-1-пропиланилина – 2%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 178 (2)  $[M+1]^+$ , 177 (20)  $[M]^+$ , 149 (6.2), 148 (23.3), 118 (3.4), 107 (7.9), 106 (100), 79 (12.0), 77 (17.2), 65 (3.8), 50.9 (7), 50 (4.0). Выход N-1-пропилциклогексиламина – 1%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 143 (10)  $[M+2]^+$ , 142 (100)  $[M+1]^+$ , 101 (6), 100 (88), 58 (59), 44 (8), 42 (5), 41 (5). Выход ди-*n*-пропиламина в пересчете на выделившийся  $NH_3$  – 57%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 102 (1)  $[M+1]^+$ , 101 (13)  $[M]^+$ , 100 (2), 72 (100) 58 (8), 40 (11), 30 (41). Выход три-*n*-пропиламина в пересчете на выделившийся  $NH_3$  – 42%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{отн}$ , %): 144 (1)  $[M+1]^+$ , 143 (8)  $[M]^+$ , 114 (100), 86 (16), 72 (56) 43 (11), 30 (7).

б) Аналогично, при 200°C. Конверсия анилина – 97%, Выход амина N-1-пропиланилина – 86%, Выход N,N-ди-1-пропиланилина – 1%. Выход циклогексанона – 6%. Выход циклогексанола – 3%. Выход ди-*n*-пропиламина в пересчете на выделившийся  $NH_3$  – 41%. Выход три-*n*-пропиламина в пересчете на выделившийся  $NH_3$  – 64%.

в) Катализатор –  $Cu(m)/\gamma-Al_2O_3$ . Удельная нагрузка по амину – 1,14 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение амин:спирт: $H_2$ (мольн.)– 1:3:24. Температура – 200°C. Конверсия анилина – 100%. Выход N-1-пропиланилина – 96,5%. Выход N,N-ди-1-пропиланилина – 3.5%.

г) Аналогично, при температуре 220°C. Конверсия анилина – 100%, Выход N-1-пропиланилина – 93%, Выход N,N-ди-1-пропиланилина – 7%.

д) Аналогично, при соотношении амин: спирт:  $H_2$ (мольн.) – 1:3:31 и температуре 220°C. Конверсия анилина – 100%, выход N-1-пропиланилина – 100%.

е) Аналогично, при 180°C. Конверсия анилина – 42%. Выход N-1-пропиланилина – 42%.

**N-Изо-бутиланилин.** а) Катализатор – Ni(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Удельная нагрузка по амину – 0,98 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение амин: спирт: H<sub>2</sub>(мольн.) – 1:3:5. Температура – 160°C. Конверсия анилина – 11 %. Выход N-изо-бутиланилина – 8%. Выход циклогексанона – 1%. Выход N-изо-бутилциклогексиламина – 2%. Выход ди-изо-бутиламина в пересчете на выделившийся NH<sub>3</sub> – 100%.

б) Аналогично, при 180°C. Конверсия анилина – 71%, выход N-изо-бутиланилина – 56%, выход циклогексанона – 7%, циклогексанола – 1%, N-изо-бутилциклогексиламина – 6%. Выход ди-изо-бутиламина в пересчете на выделившийся NH<sub>3</sub> – 72%.

в) Аналогично, при соотношении амин: спирт: H<sub>2</sub>(мольн.) – 1:3:30 и 180°C. Конверсия анилина – 91%, выход N-изо-бутиланилина – 40%, N,N-ди-изо-бутиланилина – 2%, циклогексанона – 21%, N-изо-бутилциклогексиламина – 28%. Выход ди-изо-бутиламина в пересчете на выделившийся NH<sub>3</sub> – 100%.

г) Аналогично, при соотношении амин: спирт: H<sub>2</sub>(мольн.) – 1:3:5 и 200°C. Конверсия анилина – 89%, выход N-изо-бутиланилина – 76%, циклогексанона – 8%, циклогексанола – 2%, N-изо-бутилциклогексиламина – 3%. Выход ди-изо-бутиламина в пересчете на выделившийся NH<sub>3</sub> – 80%. Выход N-изо-бутилиден-изо-бутиламина в пересчете на выделившийся NH<sub>3</sub> – 20%.

д) Аналогично, при 220°C. Конверсия анилина – 100%, выход N-изо-бутиланилина – 89%, циклогексанона – 5%, циклогексанола – 5%, N-изо-бутилциклогексиламина – 1%. Выход ди-изо-бутиламина в пересчете на выделившийся NH<sub>3</sub> – 84%. Выход N-изо-бутилиден-изо-бутиламина в пересчете на выделившийся NH<sub>3</sub> – 16%.

е) Катализатор –  $\text{Cu(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Удельная нагрузка по амину – 0,98 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение амин: спирт:  $\text{H}_2$ (мольн.) – 1:3:5. Температура – 200°C. Конверсия анилина – 100 %. Выход *N*-изо-бутиланилина – 100%.

ж) Аналогично, на катализаторе  $\text{Cu(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при 180°C и расходе водорода 3 л/ч конверсия анилина – 93%, выход *N*-изо-бутиланилина – 93%.

з) Аналогично, на катализаторе  $\text{Cu(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при 220°C и расходе водорода 3 л/ч конверсия анилина – 100%, выход *N*-изо-бутиланилина – 99%, выход *N,N*-ди-изо-бутиланилина – 1%.

**1-Пропил-N-гексиламин.** а) Катализатор –  $\text{Cu(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Удельная нагрузка по амину 0,98 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение амин: спирт:  $\text{H}_2$  (мольн.) 1:3:9. Температура – 220°C. Конверсия 1-гексиламина – 100%. Селективность по 1-пропил-N-гексиламину – 14%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 144 (2)  $[\text{M}+1]^+$ , 143 (5)  $[\text{M}]^+$ , 114 (34), 84 (2), 72 (100), 56 (10), 44 (50), 41 (24), 30 (32). Выход 1-гексанола – 18%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 101 (0,1)  $[\text{M}-1]^+$ , 84 (9), 83 (2), 70 (3), 69 (33), 57 (9), 56 (100), 55 (44), 43 (61), 42 (62), 41 (74), 39 (20), 31 (34), 29 (28), 27 (26). Выход *N,N*-ди-1-пропил гексиламина – 36%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 187 (0,1)  $[\text{M}+2]^+$ , 186 (2)  $[\text{M}+1]^+$ , 185 (12)  $[\text{M}]^+$ , 157 (13), 156 (100), 126 (2), 115 (11), 114 (99), 98 (8), 87 (5), 86 (82), 84 (13), 72 (20), 70 (6), 58 (6), 57 (4), 56 (3), 55 (4), 44 (10), 43 (29), 42 (16), 41 (27), 30 (11), 29 (8), 28 (6), 27 (11). Выход *N*-1-пропил дигексиламина – 30%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 229 (0,1)  $[\text{M}+2]^+$ , 228  $[\text{M}+1]^+$  (2), 227  $[\text{M}]^+$  (11), 226 (3), 199 (7), 198 (39), 157 (13), 156 (100), 128 (15), 98 (8), 86 (38), 84 (8), 72 (7), 58 (7), 44 (7), 43 (19), 42 (9), 29 (8). Выход три-*n*-гексиламина – 2%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 271 (2)  $[\text{M}+2]^+$ , 270 (9)  $[\text{M}+1]^+$ , 269 (4)  $[\text{M}]^+$ , 198 (100), 184 (3), 123 (33), 98 (5), 84 (4), 58 (10), 43 (19). Выход ди-*n*-пропиламина в пересчете на выделившийся  $\text{NH}_3$  – 73%. Выход три-*n*-пропиламина в пересчете на выделившийся  $\text{NH}_3$  – 27%.

б) Аналогично, при 240°C. Конверсия *n*-гексиламина – 100%, селективность по *n*-пропил-N-гексиламину – 10%. Выход *n*-гексанола – 22%,

N,N-ди-1-пропил гексиламина – 44%, N-1-пропил дигексиламина – 24%. Выход ди-*n*-пропиламина в пересчете на выделившийся NH<sub>3</sub> – 50%. Выход три-*n*-пропиламина в пересчете на выделившийся NH<sub>3</sub> – 50%.

**1-Бутил-1-гексиламин.** а) Катализатор – Ni(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Удельная нагрузка по амину – 1,14 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение амин: спирт: H<sub>2</sub> (мольн.) – 1:3:9. Температура – 160°C. Конверсия *n*-гексиламина – 87%. Выход 1-бутил-1-гексиламина 12%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*<sub>отн</sub>, %): 158 (4) [M+1]<sup>+</sup>, 157 (23) [M]<sup>+</sup>, 156 (3), 114 (55), 86 (100), 57 (16), 41 (76), 29 (25). Выход ди-*n*-гексиламина – 62%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*<sub>отн</sub>, %): 186 (1) [M+1]<sup>+</sup>, 185 (9) [M]<sup>+</sup>, 184 (1), 114 (100), 84 (4), 70 (6), 56 (8), 44 (66), 41 (17), 30 (16). Выход N,N-ди-1-бутил-1-гексиламина – 1%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*<sub>отн</sub>, %): 214 (3) [M+1]<sup>+</sup>, 213 [M]<sup>+</sup> (15), 121 (3), 171 (14), 170 (100), 142 (78), 128 (12), 100 (47), 58 (14), 44 (16), 41 (22), 29 (17). Выход 1-бутил-ди-1-гексиламина – 7%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*<sub>отн</sub>, %): 242 (1) [M+1]<sup>+</sup>, 241 (14) [M]<sup>+</sup>, 198 (56), 170 (100), 128 (24), 100 (19), 84 (6), 58 (18), 43 (20), 29 (9). Выход три-*n*-гексиламина – 5%.

б) Аналогично, при 180°C. Конверсия 1-гексиламина – 98%, выход 1-бутил-1-гексиламина – 35%, ди-1-гексиламина – 31%, N,N-ди-1-бутил-1-гексиламина – 1%, 1-бутил-ди-1-гексиламина – 11%, три-1-гексиламина – 15%. Выход ди-*n*-бутиламина в пересчете на выделившийся аммиак – 43%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*<sub>отн</sub>, %): 131 (2) [M+2]<sup>+</sup>, 130 (15) [M+1]<sup>+</sup>, 129 (2) [M]<sup>+</sup>, 100 (8), 86 (100), 70 (15), 57(33), 44 (20), 43 (20), 41 (34).

в) Катализатор – Cu(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Удельная нагрузка по амину – 1,14 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение амин: спирт: H<sub>2</sub> (мольн.) – 1:3:24. Температура – 220°C. Конверсия гексиламина – 100%, выход 1-бутил-*n*-гексиламина – 3%, *n*-гексанола – 37%, N,N-ди-*n*-бутил-1-гексиламина – 43%, *n*-бутил-ди-*n*-гексиламина – 17%. Выход ди-*n*-бутиламина в пересчете на выделившийся NH<sub>3</sub> – 24%. Выход три-*n*-бутиламина в пересчете на выделившийся NH<sub>3</sub> – 76%.

**1-Пропилморфолин.** Катализатор – Ni(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Удельная нагрузка по амину – 1 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение амин: спирт: H<sub>2</sub> (мольн.) – 1:3:27. Температура – 200°C. Конверсия морфолина – 74%. Выход 1-пропилморфолина – 74%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*<sub>отн</sub>, %): 131 (3) [M+2]<sup>+</sup>, 130 (37) [M+1]<sup>+</sup>, 129 (7) [M]<sup>+</sup>, 128 (9), 100 (100), 84 (2), 72 (6), 70 (18), 56 (6), 42 (2).

**1-Бутилморфолин.** а) Катализатор – Ni(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Удельная нагрузка по амину – 1 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение амин: спирт: H<sub>2</sub> (мольн.) – 1:3:27. Температура – 160°C. Конверсия морфолина – 35%. Выход 1-бутилморфолина – 35%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*<sub>отн</sub>, %): 144 (10) [M+1]<sup>+</sup>, 143 (3) [M]<sup>+</sup>, 100 (100), 70 (16).

б) Аналогично, при 180°C. Конверсия морфолина – 64%, выход 1-бутилморфолина – 64%.

в) Аналогично, при 200°C. Конверсия морфолина – 94%, выход 1-бутилморфолина – 94%.

**1-Изо-бутилморфолин.** а) Катализатор – Cu(m)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Удельная нагрузка по амину – 0,86 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Соотношение амин: спирт: H<sub>2</sub> (мольн.) – 1:3:31. Температура – 200°C. Конверсия морфолина – 5%. Выход амина 1-изо-бутилморфолина – 5%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*<sub>отн</sub>, %): 144 (1) [M+1]<sup>+</sup>, 143 (6) [M]<sup>+</sup>, 142 (1), 100 (100), 70 (13), 56 (21), 42 (29).

б) Аналогично, при 220°C. Конверсия морфолина – 14%, выход 1-изо-бутилморфолина – 14%.

#### 4.4.9 Проведение процесса восстановительного аминирования карбонильных соединений

**N-1-Бутилбензиламин.** Катализатор – Ni/NaX. Удельная нагрузка по карбонильному соединению – 2,21 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Мольное соотношение бензальдегид:1-бутиламин: H<sub>2</sub> – 1:3:20. Температура – 200 °C. Конверсия бензальдегида – 97 %. Выход продукта – 85 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), *m/e* (*I*<sub>отн</sub>, %): 164 (9.4) [M+1]<sup>+</sup>, 162 (3) [M-1]<sup>+</sup>, 120 (44,4), 106 (11), 91 (100), 77 (3), 65 (11), 51 (3), 41 (3).

**N-Изо-бутилпирролидин.** Катализатор – Ni/NaX. Удельная нагрузка по карбонильному соединению – 4,25 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Мольное соотношение *изо*-бутаналь: пирролидин: H<sub>2</sub> – 1:1,5:5. Температура – 140 °С. Конверсия *изо*-бутаналь – 91 %. Выход продукта – 91 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I<sub>отн</sub>, %): 129 (3) [M+2]<sup>+</sup>, 128 (37,6) [M+1]<sup>+</sup>, 126 (11) [M-1]<sup>+</sup>, 112 (1), 85 (5), 84 (100), 83 (8).

**N-Изо-бутиланилин.** Катализатор – Ni/NaX. Удельная нагрузка по карбонильному соединению – 8 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Мольное соотношение *изо*-бутаналь: анилин: H<sub>2</sub> – 1:1,5:8. Температура – 200 °С. Конверсия *изо*-бутаналь – 96%. Выход продукта – 96%. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I<sub>отн</sub>, %): 151 (5) [M+2]<sup>+</sup>, 150 (41) [M+1]<sup>+</sup>, 149 (34) [M]<sup>+</sup>, 107 (8), 106 (100), 77 (11), 51 (6).

**N-Изо-бутил-1-циклогексиламин.** Катализатор – Ni/NaX. Удельная нагрузка по карбонильному соединению – 6,91 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Мольное соотношение *изо*-бутаналь: циклогексиламин: H<sub>2</sub> – 1:1,5:10. Температура – 180 °С. Конверсия *изо*-бутаналь – 99 %. Выход продукта – 87 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I<sub>отн</sub>, %): 157 (6) [M+2], 156 (54.5) [M+1], 154 (4) [M-1], 112 (100), 84 (13.6), 70 (14.5), 56 (13), 43 (18.5), 41 (21).

**N-1-Бутилгексаметиленмин.** Катализатор – Ni/NaX. Удельная нагрузка по карбонильному соединению – 7 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч). Мольное соотношение 1-бутаналь: гексаметиленмин: H<sub>2</sub> – 1:1,5:10. Температура – 180 °С. Конверсия 1-бутаналь – 94 %. Выход продукта – 94 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I<sub>отн</sub>, %): 157 (5) [M+2]<sup>+</sup>, 156 (550) [M+1]<sup>+</sup>, 154 (14,6) [M-1]<sup>+</sup>, 113 (9), 112 (100), 111 (17), 98 (1,5), 58 (45), 57 (5).

## Заключение

В результате проведенных исследований разработаны новые эффективные непрерывные одnoreакторные процессы получения вторичных и третичных аминов восстановительным алкилированием нитроаренов и нитрилов, восстановительным аминированием нитрилов, а также гидрированием нитрилов и прямым алкилированием аминов в присутствии химически восстановленных медь- и никельсодержащих катализаторов.

Полученные в работе результаты позволили сделать следующие выводы:

1) Методами пропитки и нанесения-осаждения с последующим химическим восстановлением получены активные и селективные нанесенные медь- и никельсодержащие катализаторы получения вторичных и третичных аминов, стабильные в непрерывном режиме работы при атмосферном давлении.

2) Разработаны новые непрерывные одnoreакторные способы восстановительного алкилирования нитроаренов спиртами при 200-220°C на катализаторе  $\text{Cu(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , позволяющий получать моно-N-алкиланилины с выходом 100% и удельной производительностью 0,1 кг/(кг<sub>кат</sub>·ч) и восстановительного алкилирования нитрилов спиртами с получением широкого ряда аминов на катализаторе  $\text{Cu(s)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при 180-220°C с выходами до 65% и удельной производительностью до 0,17 кг/(кг<sub>кат</sub>·ч).

3) Экспериментально подтверждены схемы химических превращений процессов восстановительного алкилирования нитроаренов и нитрилов спиртами в присутствии медь- и никельсодержащих катализаторов. Исследованы индивидуальные химические реакции, входящие в общие химические схемы этих процессов и подобраны наиболее эффективные катализаторы и условия для их проведения.

4) Впервые для получения несимметричных вторичных и третичных аминов в присутствии Ni/Цеокар-2 был разработан непрерывный метод

восстановительного аминирования нитрилов при 180-240°C с выходом до 77% и удельной производительностью до 0,16 кг/(кг<sub>кат</sub>·ч).

5) Разработаны новые эффективные и селективные способы получения вторичных аминов по реакциям гидрирования нитрилов при 160-220°C с селективностью и выходом 65-98%, удельной производительностью до 3,25 кг/(кг<sub>кат</sub>·ч)) и прямого алкилирования аминов спиртами при 200-240°C с выходом до 100%, удельной производительностью до 0,15 кг/(кг<sub>кат</sub>·ч)).

6) Для процесса получения дибензиламина гидрированием бензонитрила установлены параметры технологического режима: температура 200°C, соотношение бензонитрил: Н<sub>2</sub>(мольн.) – 1:5, удельная нагрузка по нитрилу – 8,74 моль/(кг<sub>кат</sub>·ч), позволяющие получать дибензиламин с выходом 85%. Разработана принципиальная технологическая схема процесса и рассчитан материальный баланс реактора на производительность 12000 т/год.

### Список литературы

1. Gupta, N. K.; Reif, P., Palenicek, P. Toward Renewable Amines: Recent Advances in the Catalytic Amination of Biomass-Derived Oxygenates // ACS Catal. 2022. – V. 12. – P. 10400-10440. DOI: 10.1021/acscatal.2c01717.
2. Froidevaux, V., Negrell, C., Caillol S. Biobased Amines: From Synthesis to Polymers; Present and Future // Chem. Rev. – 2016. – V. 116. – I. 22. – P. 14181-14224. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00486.
3. Roose, P.; Eller, K.; Henkes, E.; [et al]. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Amines, Aliphatic // John Wiley and Sons. – 2015. DOI: 10.1002/14356007.a02\_001.pub2
4. Roose, P.; Turcotte, M. G. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology: Amines, Lower Aliphatic // John Wiley and Sons. – 2016. DOI: 10.1002/0471238961.1215230520211803.a01.pub3
5. Natte, K.; Jagadeesh, R. V. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology: Amines by Reduction // John Wiley and Sons. – 2021. DOI: 10.1002/0471238961.0113091419030809.a01.pub3
6. Vermeeren, B.; Van Praet, S.; Arts, W. From sugars to aliphatic amines: as sweet as it sounds? Production and applications of bio-based aliphatic amines // Chem. Soc. Rev. – 2024. – V. 53. – P. 11804 DOI: 10.1039/d4cs00244j
7. Ho, C. R.; Bettinson, L. A.; Choi, J. Zeolite-Catalyzed Isobutene Amination: Mechanism and Kinetics // ACS Catal. – 2019. – V. 9. – 7012-7022. DOI: 10.1021/acscatal.9b01799
8. Bahn, S.; Imm, S.; Neubert, L. The Catalytic Amination of Alcohols // ChemCatChem. – 2011. – V. 3. – P. 1853-1864. DOI: 10.1002/cctc.201100255

9. Hayes, K.S. Industrial processes for manufacturing amines // *Applied Catalysis A: General* 221. – 2001. – P. 187-195. DOI: 10.1016/S0926-860X(01)00813-4
10. Irrgang, T.; Kempe, Rhett. Transition-Metal-Catalyzed Reductive Amination Employing Hydrogen // *Chemical Reviews Chem. Rev.* – 2020. – V. 120. – N. 17. – P. 9583-9674 DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00248
11. Тарасевич, В. А.; Н. Г. Козлов. Восстановительное аминирование кислородсодержащих органических соединений // *Успехи химии.* – 1999. – Т. 68. – В. 1. – С. 61-79. DOI: 10.1070/RC1999v068n01ABEH000389
12. Murugesan, K.; Senthamarai, T.; Chandrashekhar, V. G. Catalytic reductive aminations using molecular hydrogen for synthesis of different kinds of amines // *Chem. Soc. Rev.* – 2020. – V. 49. – P. 6273-6328. DOI: 10.1039/c9cs00286c
13. Ключев, М.В.; Хидекель М.Л. Каталитическое аминирование спиртов, альдегидов и кетонов // *Успехи химии.* – 1980. – № 49. – С. 28.
14. Castillo, J.-C; Orrego- Hernández, J.; Portilla, J. Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Promoted Direct N-Alkylation: Highly Chemoselective Synthesis of N-Alkylated Benzylamines and Anilines // *European Journal of Organic Chemistry.* – 2016. – №22. – P. 3824-3835. DOI: 10.1002/ejoc.201600549
15. Gomez, S.; Peters, J. A.; Maschmeyer, T. The reductive amination of aldehydes and ketones and the hydrogenation of nitriles: mechanistic aspects and selectivity control // *Adv. Synth. Catal.* – 2002. – V. 344. – N. 10. – P. 1037-1057. DOI: 10.1002/1615-4169(200212)344:10<1037::AID-ADSC1037>3.0.CO;2-3
16. Wang, T.; Ibañez, J.; Wang, K. Rational design of selective metal catalysts for alcohol amination with ammonia // *Nature Catalysis.* – 2019. DOI:10.1038/s41929-019-0327-2.
17. Brown, A.B.; Reid, E.E. Catalytic alkylation of aniline // *J. Am. Chem. Soc.* – 1924. – V. – 46. – N 8. – P. 1836. DOI:10.1021/ja01673a011

18. He, J.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. Selective Synthesis of Secondary Amines via N-Alkylation of Primary Amines and Ammonia with Alcohols by Supported Hydroxide Catalysts// *Chem. Lett.* – 2010. – V. 39. – N 11. – P. 1182. DOI: 10.1002/chin.201112065
19. He, L.; Lou, X.-B.; Ni, J.; Liu, Y.-M.; Cao, Y.; He, H.-Y.; Fan, K.-N. Efficient and Clean Gold-Catalyzed One-Pot Selective N-Alkylation of Amines with Alcohols// *Chem. Eur. J.* – 2010. – V. 16. – N. 47. – P. 13965. DOI: 10.1002/chem.201001848
20. He, W.; Wang, L.; Sun, C.; Wu, K.; He, S.; Chen, J.; Wu, P.; Yu, Z. Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Catalyzed Highly Efficient Direct Synthesis of Secondary and Tertiary Amines and Imines // *Chem. Eur. J.* – 2011. – V. 17. – N. 47. – P. 13308. DOI: 10.1002/chem.201101725
21. Zhang, Y.; Qi, X.; Cui, X.; Shi, F.; Deng, Y. Palladium catalyzed N-alkylation of amines with alcohols// *Tetrahedron Lett.* – 2011. – V. 52. – N. 12. – P. 1334. DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.01.059
22. Zotova, N.; Roberts, F.J.; Kelsall, G.H.; Jessiman, A.S.; Hellgardt, K.; Hii, K.K. Catalysis in flow: Au-catalysed alkylation of amines by alcohols // *Green Chem.* – 2012. – V. – 14. – N 1. – P. 226. DOI: 10.1039/C1GC16118K
23. Hanic, F.; Plesch, G.; Dolezel, P.; Oveckov, J. Study of copper chromite catalysts, III. Structure and catalytic activity of copper chromite catalyst in reductive alkylation reaction// *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1986. – V. 32. – N. 2. – P. 393. DOI:10.1007/BF02068341
24. Shimizu, K.; Nishimura, M.; Satsuma, A.  $\gamma$ -Alumina-Supported Silver Cluster for N-Benzoylation of Anilines with Alcohols// *ChemCatChem.* – 2009. – V. – 1. – N 4. – P. 497. DOI: 10.1002/cctc.200900209
25. Sun, J.; Jin, X.; Zhang, F.; Hu, W.; Liu, J.; Li, R. Ni-Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyzed N-alkylation of amines with alcohols// *Catal. Commun.* – 2012. – N. 24. – P. 30. DOI: 10.1016/j.catcom.2012.03.010

26. Huang, J.M.; Xu, L.F.; Qian, C.; Chen, X.Z. N-alkylation of ethylenediamine with alcohols catalyzed by CuO-NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>// Chem. Pap. – 2012. – V. – 66. – N. 4. – P. 304-307. DOI: 10.2478/s11696-012-0140-8.
27. Nasresfahani, Z.; Kassae, M.Z. Nickel-Copper bimetallic mesoporous nanoparticles: As an efficient heterogeneous catalyst for N-alkylation of amines with alcohols//Appl Organomet Chem. – 2020. – P. e6032. DOI: 10.1002/aoc.6032
28. Shimizu, K.; Kanno, S.; Kon, K.; Hakim Siddiki, S.M.A.; Tanaka, H.; Sakata, Y. N-alkylation of ammonia and amines with alcohols catalyzed by Ni-loaded CaSiO<sub>3</sub>// Catal Today. – 2014. – V. 232. – P.134-138. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.09.002
29. Mehta, A.; Thaker, A.; Londhe, V.; Nandan, S.R. Reinvestigating Raney nickel mediated selective alkylation of amines with alcohols via hydrogen autotransfer methodology// Appl. Catal. A: Gen. – 2014. – V. 478. – P. 241–251. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.04.009
30. Bhatkar, A.; Mane, S.; Mekala, S. P.; Gogoi, P.; Mohapatra, G.; Ramakrishnan, A.; Marimuthu, P.; Thirumalaiswamy, R. Microwave-assisted selective N-alkylation of aniline over molybdenum supported catalyst// Catal. Commun. – 2022. V. – 168 P. – 106464. DOI: 10.1016/j.catcom.2022.106464
31. Putro, W. S.; Hara, T.; Ichikuni, N.; Shimazu, S. One-pot synthesis of aniline N-alkylation from benzyl alcohol over Cu-Fe catalyst// Appl. Catal. A: Gen. –2020. – V. 602. – P. 117519. DOI: 10.1016/j.apcata.2020.117519
32. Domine, M. E.; Hernández-Soto, M. C.; Navarro, M. T.; Pérez, Y. Pt and Pd nanoparticles supported on structured materials as catalysts for the selective reductive amination of carbonyl compounds // Catalysis Today. – 2011. – V. 172, N. 1. – P. 13-20. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.05.013
33. Santoro, F.; Psaro, R.; Ravasio, N.; Zaccheria, F. Reductive Amination of Ketones or Amination of Alcohols over Heterogeneous Cu Catalysts: Matching the Catalyst Support with the N-Alkylating Agent //

- ChemCatChem. – 2012. – V. 4, N. 9. – P. 1249-1254. DOI: 10.1002/cctc.201200213
34. Pisiewicz, S.; Stemmler, T.; Surkus, A.-E.; Junge, K.; Beller, M. Synthesis of Amines by Reductive Amination of Aldehydes and Ketones using  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NGr}@C$  Catalyst // ChemCatChem. – 2015. – V. 7, N. 1. – P. 62-64. DOI: 10.1002/cctc.201402527
  35. Liu, J.; Fitzgerald, A.E.; Mani, N.S. // Synthesis. – 2012. – V. 44. – N 15. – P. 2469. DOI: 10.1055/s-0032-1316550
  36. Sharma, S.K.; Lynch, J.; Sobolewska, A.M.; Plucinski, P.; Watson, R.J., Williams J.J.M. // Catal. Sci. Technol. – 2013. – Vol. 3. – P. 85. DOI: 10.1039/C2CY20431B
  37. Chieffi, G.; Braun, M.; Esposito, D. // ChemSusChem. – 2015. – V. – 8. – N 21. – P. 3590. DOI: 10.1002/cssc.201500804
  38. Falus, P.; Boros, Z.; Hornyanszky, G.; Nagy, J.; Darvas, F.; Urge, L.; Poppe, L. // Tetrahedron Lett. – 2011. – V. 52. – P. 1310. DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.01.062
  39. Laroche, B.; Ishitani, H.; Kobayashi, S. // Adv. Synth. Catal. – 2018. – V. 360. – P. 4699. DOI: 10.1002/adsc.201801457
  40. Li, X. N.; Zhang, J. H; Xiang, Y. Z.; [et al]. One pot synthesis of N-ethylaniline from nitrobenzene and ethanol // Sci.China Ser.B-Chem. – 2008. – V. 51, № 3. – P. 248–256. DOI: 10.1007/s11426-008-0032-5
  41. Cacciuttolo, B.; Pascu, O.; Aymonier, C.; Pucheault, M.  $\text{Pd}@[\text{nBu}_4][\text{Br}]$  as a Simple Catalytic System for N-Alkylation Reactions with Alcohols // Molecules. – 2016. – V. 21. – № 8. – P. 1042. DOI: 10.3390/molecules21081042
  42. Belova, M. V.; Ponomareva, O. A.; Ivanova, I. I. One-step synthesis of N-methylaniline by hydroalkylation of nitrobenzene over oxide catalysts // Petroleum Chemistry. – 2014. – V.54, №6 – P. 438–444. DOI: 10.1134/S0965544114060024

43. Пат. 2223258 РФ, МПК 7 С 07 С 211/48, 209/36 Способ получения N-метиланилина / Батрин Ю. Д., Старовойтов М. К., Попов Ю. В., Новаков И. А., Латышова С. Е., Белоусов Е. К., Шишкин Е. В. – 2004.
44. Nuzhdin, A. L.; Artiukha, E. A.; Bukhtiyarova, G. A.; Derevyannikova, E. A.; Bukhtiyarov, V. I. Synthesis of secondary amines by reductive amination of aldehydes with nitroarenes over supported copper catalysts in a flow reactor// *Catal. Commun.* – 2017. – V. 102. – P. 108. DOI: 10.1016/j.catcom.2017.09.001
45. Artiukha, E. A.; Nuzhdin, A. L.; Bukhtiyarova, G. A.; Bukhtiyarov, V. I. Flow synthesis of secondary amines over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by one-pot reductive amination of aldehydes with nitroarenes // *RSC Adv.* – 2017. – V. 7. – N 72. – P. 45856. DOI: 10.1039/c7ra08986d
46. Artiukha, E. A.; Nuzhdin, A. L.; Bukhtiyarova, G. A.; Zaytsev, S. Yu.; Plyusnin, P. E.; Shubin, Yu. V.; Bukhtiyarov, V. I. One-pot reductive amination of aldehydes with nitroarenes over an Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in a continuous flow reactor // *Catal. Sci. Technol.* – 2015. – V. 5. – N 10. – P. 4741. DOI: 10.1039/c5cy00964b
47. Artyukha, E. A.; Nuzhdin, A. L.; Bukhtiyarova, G. A.; Derevyannikova, E. A.; Gerasimov, E. Y.; Gladkii, A. Y.; Bukhtiyarov, V. I. One-Pot Synthesis of Secondary Amines from Nitroarenes and Aldehydes on Supported Copper Catalysts in a Flow Reactor: The Effect of the Support// *Kinet. Catal.* – 2018. – V. 59. – N 5. – P. 593. DOI: 10.1134/s0023158418050014
48. Redina, E.; Arkhipova, N.; Kapustin, G.; Kirichenko, O.; Mishin, I.; Kustov, L. Ceria-Modified Copper Phyllosilicate Catalyst for One-Pot Hydroamination of 5-HMF with Nitro-Compounds // *ChemCatChem.* – 2023. – V. 15. – № 11. DOI: 10.1002/cctc.202300294
49. Sajiki, H.; Ikawa, T.; Hirota, K. Reductive and Catalytic Monoalkylation of Primary Amines Using Nitriles as an Alkylating Reagent// *Org. Lett.* – 2004. – V. 6. – N. 26. – P. 4977. DOI: 10.1021/ol047871o

50. Nacario, R.; Kotakonda, S.; Fouchard, D. M. D.; [et al]. Reductive Monoalkylation of Aromatic and Aliphatic Nitro Compounds and the Corresponding Amines with Nitriles // *Org. Lett.* – 2005. – V. – 7. – N. 3. – 471-474. DOI: 10.1021/ol047580f
51. Neogi, S.; Naskar, D. One-Pot Reductive Mono-N-alkylation of Aromatic Nitro Compounds Using Nitriles as Alkylating Reagents // *Synthetic Communications.* – 2011. – V. 41. – P. 1901-1915. DOI: 10.1080/00397911.2010.493627
52. Krupka, J.; Pasek, J. Nitrile Hydrogenation on Solid Catalysts – New Insights into the Reaction Mechanism // *Current Organic Chemistry.* – 2012. – V. 16. – N. 8. – P. 988-1004. DOI: 10.2174/138527212800194692
53. Lu, Q.; Liu, J.; Ma L. Recent advances in selective catalytic hydrogenation of nitriles to primary amines // *Journal of Catalysis.* – 2021. – V. 404. – P. 475-492. DOI: 10.1016/j.jcat.2021.10.028
54. Lévy, K.; Hegedűs, L. Selective Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of Nitriles to Primary Amines // *Periodica Polytechnica Chemical Engineering.* – 2018. – V. 62. – P. 476-488. DOI: 10.3311/PPch.12787
55. Rylander, P. Catalytic Hydrogénation in Organic Syntheses // Academic Press, INC. – 1979
56. Greenfield, H. Catalytic hydrogenation of butyronitrile // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* – 1967. – V. 6. – P. 142-144. DOI: 10.1021/i360022a014
57. Pasek, J.; Kostova, N.; Dvorak, B. Activity and selectivity of cobalt, nickel and copper catalysts for hydrogenation of lauronitrile/ // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 1981. – V. 46. – P. 1011-1022.
58. Monguchi Y., Mizuno M., Ichikawa T. [et al]. Catalyst-Dependent Selective Hydrogenation of Nitriles: Selective Synthesis of Tertiary and Secondary Amines// *J. Org. Chem.* – 2017. – V. 82. – № 20. – P. 10939-10944. DOI: 10.1021/acs.joc.7b01823
59. Braos-Garcia, P.; Maireles-Torres, P.; Rodriguez-Castellon, E.; Jimenez-Lopez, A. Gas-phase hydrogenation of acetonitrile over nickel supported on

- alumina- and mixed alumina/gallium oxide-pillared tin phosphate catalysts// J. Mol. Catal. A: Chem. – 2001. – V. – 168. – № 1-2. – P.279-287. DOI: 10.1016/S1381-1169(00)00544-6
60. Braos-Garcia, P.; Maireles-Torres, P.; Rodriguez-Castellon, E.; Jimenez-Lopez, A. Gas-phase hydrogenation of acetonitrile on zirconium-doped mesoporous silica-supported nickel catalysts// J. Mol. Catal. A: Chem. – 2003. – V.193. – № 1-2. – P.185-196. DOI: 10.1016/S1381-1169(02)00454-5
  61. Iwasa, N.; Yoshikawa, M.; Arai, M. Selective hydrogenation of acetonitrile to ethylamine using palladium-based alloy catalysts // Phys.Chem. Chem. Phys. – 2002. – V.4. – № 21. – P. 5414-5420. DOI: 10.1039/B206916B
  62. Rylander P., Hasbrouck L., Karpenko I. Coupling reactions of nitriles and anilines during hydrogenation // Ann. N. Y. Acad. Sci. – 1973. – V. 214. – P. 100. DOI: 10.1111/j.1749-6632.1973.tb49523.x
  63. Sharma, S. K.; Lynch J.; Sobolewska, A. M.; Plucinski, P.; [et al]. Pt/C catalysed direct reductive amination of nitriles with primary amines in a continuous flow multichannel microreactor // Catal. Sci. Technol. – 2013. – V. 3. – P. 85. DOI: 10.1039/c2cy20431b.
  64. Lu S.; Wang J.; Cao X.; Li X.; Gu H. Selective synthesis of secondary amines from nitriles using Pt nanowires as a catalyst // Chem. Commun. – 2014. – V. 50. – P. 3512. DOI: 10.1039/C3CC48596J
  65. Van der Waals, D.; Pettman, A.; Williams, J.M.J. Copper-catalysed reductive amination of nitriles and organic-group reductions using dimethylamine borane // RSC Adv. – 2014. – V. 4. – N 94. – P. 51845. DOI: 10.1039/C4RA11193A.
  66. Schçnauer, T.; Thom, S. L. J.; Kaiser, L.; [et al]. General Synthesis of Secondary Alkylamines by Reductive Alkylation of Nitriles by Aldehydes and Ketones // Chem. Eur. J. – 202. – V. 27. – P. 1609-1614. DOI: 10.1002/chem.202004755

67. Ikawa, T.; Fujita, Y.; Mizusaki, T.; [et al]. Selective N-alkylation of amines using nitriles under hydrogenation conditions: facile synthesis of secondary and tertiary amines// *Org. Biomol. Chem.* – 2012. – V. 10. – P. 293. DOI: 10.1039/C1OB06303K
68. Shimizu, K.; Imaiida, N.; Kon, K. [et al]. Heterogeneous Ni Catalysts for N-Alkylation of Amines with Alcohols // *ACS Catal.* – 2013. – P. 3. – P. 998-1005. DOI: 10.1021/cs4001267
69. Shimizu, K.; Kon, K.; Onodera, W. Heterogeneous Ni catalyst for Direct Synthesis of Primary Amines from Alcohols and Ammonia // *ACS Catal.* – 2013. – V. 3. – P. 112-117. DOI: 10.1021/cs3007473
70. Tamura, M.; Kon, K.; Satsuma, A. Volcano-Curves for Dehydrogenation of 2-Propanol and Hydrogenation of Nitrobenzene by SiO<sub>2</sub>-Supported Metal Nanoparticles Catalysts As Described in Terms of a d-Band Model // *ACS Catal.* – 2012. – V. 2. – P. 1904-1909. DOI: 10.1021/cs300376u
71. Stytsenko, V. D.; Tao Do Huu; Vinokurov, V. A. DOI: 10.1007/s10975-005-0088-6
72. Choo, M.-Y.; Oi, L. E.; Daou, T. J.; [et al]. Deposition of NiO Nanoparticles on Nanosized Zeolite NaY for Production of Biofuel via Hydrogen-Free Deoxygenation // *Materials.* – 2020. – V. 13. – P. 3104. DOI: 10.3390/ma13143104
73. Vikanova, K.; Redina, E.; Kapustin, G.; [et al]. Template-free one-step synthesis of micro-mesoporous CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides with a high surface area for selective hydrogenation // *Ceramics International.* – 2020. – V. 46, I. 9. – P. 13980-13988 DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.02.197
74. Chen, W.; Song, T.; Tian, J.; [et al]. An efficient Cu-based catalyst for the hydrogenation of ethylene carbonate to ethylene glycol and methanol // *Catal. Sci. Technol.* – 2019. – V. 9. – P. 6749. DOI: 10.1039/c9cy01586h
75. Zhang, H.; Gao, X.; Ma, Y.; [et al]. A highly dispersed and stable Ni/mSiO<sub>2</sub>-AE nanocatalyst for benzoic acid hydrogenation // *Catal. Sci. Technol.* – 2017. – V. 7. – P.5993-5999. DOI: 10.1039/c7cy02195j

76. Glavee, G. N.; Klabunde, K. J.; Sorensen, C. M.; [et al]. Borohydride Reduction of Nickel and Copper Ions in Aqueous and Nonaqueous Media. Controllable Chemistry Leading to Nanoscale Metal and Metal Boride Particles // *Langmuir*. – 1994. – V. 10. – P. 4726-4730. DOI: 10.1021/la00024a055
77. Li, Z.; Han, C.; Shen, J. Reduction of  $\text{Ni}^{2+}$  by hydrazine in solution for the preparation of nickel nano-particles // *J. Mater. Sci.* – 2006. – V. 41. –P. 3473-3480. DOI: 10.1007/s10853-005-5874-z
78. Miao, Z.; Li, C.; Dong, X.; [et al]. Efficient Synthesis of N-Propyl Aniline from Aniline and 1-Propanol over Cu/SiO<sub>2</sub> Catalyst // *Chin J Catal.* – 2007. – V. 28(4). –P. 296–298. DOI: 10.1016/S1872-2067(07)60027-8
79. Corma, A.; Garcia, H. Supported Gold Nanoparticles as Catalysts for Organic Reactions. // *Chem. Soc. Rev.* – 2008. – V. 37. – P. 2096-2126. DOI: 10.1039/B707314N
80. Pu, T.; Zhang, W.; Zhu, M. Engineering Heterogeneous Catalysis with Strong Metal–Support Interactions: Characterization, Theory and Manipulation. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2023. – V.62. – P. e202212278.10. DOI: 10.1002/anie.202212278
81. Ishida, T.; Takamura, R.; Takei, T.; Akita, T.; Haruta, M. Support effects of metal oxides on gold-catalyzed one-pot N-alkylation of amine with alcohol. // *Appl. Catal.* 2012, 413–414, 261–266. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.11.017
82. He, Z.; Lin, H.; He, P.; Yuan, Y. Effect of boric oxide doping on the stability and activity of a Cu–SiO<sub>2</sub> catalyst for vapor-phase hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol. // *J. Catal.* 2011. – V. 277. – P. 54-63. DOI: 10.1016/j.jcat.2010.10.010.
83. Villagran-Olivares, A.C.; Gomez M.F.; Lopez C.; [et al]. Effect of EDTA in preparation of Ni catalysts toward a carbon-resistant ethanol reforming// *Appl. Catal. B.* – 2019. – V. 264. – N. 5. – P. 118510. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.118510

84. Badoga, S.; Mouli, K. C.; Soni, K. K.; Dalai, A. K.; Adjaye, J. Beneficial influence of EDTA on the structure and catalytic properties of sulfided NiMo/SBA-15 catalysts for hydrotreating of light gas oil // *Appl. Catal. B.* – 2012. – V. 125. – P. 67-84. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.05.015
85. Guillemyn, K. [et al]. Synthesis and biological evaluation of compact, conformationally constrained bifunctional opioid agonist – neurokinin-1 antagonist peptidomimetics // *Eur J Med Chem.* – 2014. – V. 92. – P. 64-77. DOI: 0.1016/j.ejmech.2014.12.033
86. Yan, T.; Feringa, B.L.; Barta, K. Benzylamines via Iron-Catalyzed Direct Amination of Benzyl Alcohols // *ACS Catal.* – 2016. – V. 6. – |P. 381-388. DOI: 10.1021/acscatal.5b02160
87. Jamil, Md. A. R.; Siddiki, S.M.A.H.; Touchy, A.S. Selective Transformations of Triglycerides into Fatty Amines, Amides, and Nitriles using Heterogeneous Catalysts // *ChemSusChem.* – 2019. – V. 12. – I. – P. – 3115-3125. DOI: 10.1002/cssc.201900365.
88. Попов, Ю. В.; Шишкин, Е. В.; Волчков, В. М.; Латышова, С. Е.; Панчехин, В. А.; Златогорская, М. К. Исследование процессов органического синтеза на гетерогенных катализаторах сообщение 3: кинетика диспропорционирования циклогексиламина на медьсодержащем катализаторе // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 (50) / ВолгГТУ.* – Волгоград, 2009. – С. 53–55
89. Xu, L.; Huang, J.; Qian, C. The synthesis of N-ethyl-n-butylamine by amines disproportionation // *Res Chem Intermed.* – 2013. – V. 39. – P. 2697-2704. DOI: 10.1021/acscatal.5b02160
90. Valeš, R.; Krupka, J. Dehydrogenation of dicyclohexylamine in gaseous phase over a nickel catalyst: effect of reaction parameters // *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly.* – 2023. – V. 154. – P. 801-808. DOI: 10.1007/s00706-023-03086-z.
91. Krupka, J., Patera, J. Catalytic and mechanistic aspects of the hydrogenation of N-substituted aliphatic aldimines over solid catalysts // *Applied Catalysis*

- A: General. – 2007. – V. 330. – P. 96-107. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.07.012
92. Ball, M.R.; Wesley, T.S.; Rivera-Dones, K.R., [et al]. Amination of 1-Hexanol on Bimetallic AuPd/TiO<sub>2</sub> Catalysts// Green Chem. – 2018. – V. 20. – P. 4695-4709 DOI: 10.1039/C8GC02321B
93. Krupka, J.; Drahonsky, J.; Hlavackova, A. Aminocarbene mechanism of the formation of a tertiary amine in nitrile hydrogenation on a palladium catalyst // Reac Kinet Mech Cat. – 2013. – V. 108. – P. 91-105. DOI 10.1007/s11144-012-0497-2
94. McCarty, J. G.; Wise, H. Hydrogenation of surface carbon on alumina-supported nickel// J. Catal. – 1979. – V. 57. – P. 406. DOI: 10.1016/0021-9517(79)90007-1
95. Kock, H. M. J.; Bokx, P. K.; Boellaard, E.; Klop, W.; Geus, J. W. The formation of filamentous carbon on iron and nickel catalysts: I. Thermodynamics// J. Catal. – 1985. – V. 96. – P.468. DOI: 10.1016/0021-9517(85)90314-8
96. Shimizu, K.; Shimura, K.; Ohshima, K. Selective cross-coupling of amines by alumina-supported palladium nanocluster catalysts // GreenChem. – 2011. – V. 13. – 3096. DOI: 10.1039/c1gc15835
97. Бурилов, В. А.; Нурмухаметова, А. Т.; Белов, Р. Н. Новые медьсодержащие катализаторы на основе модифицированного аморфного диоксида кремния и их использование в азид-алкиновом циклоприсоединении в проточном режиме // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2018. – № 3.
98. Mi, S.; Ma, L.; Liu, J. Research Progress of Continuous Flow Selective Hydrogenation Technology // Chin. J. Org. Chem. – 2024. – V. 44. – P. 1445-1457. DOI: 10.6023/cjoc202310006
99. Bigelow, L. A.; Eatough, H. Benzalaniline [Aniline, N-benzylidene-] // Organic Syntheses, Coll. – 1941. – V. 1. – P. 80. DOI:10.15227/orgsyn.008.0022

100. Woodward, R. B.; Pachter, I. J.; Scheinbaum, M. L. 2,2-(trimethylenedithio)cyclohexanone [1,5-Dithiaspiro[5.5]undecan-7-one] // Organic Syntheses, Coll. – 1988. – V. 54. – P. 39. DOI: 10.15227/orgsyn.054.0039
101. Hünig, S.; Lücke, E.; Brenninger, W. 1-morpholino-1-cyclohexene [Morpholine, 4-(1-cyclohexenyl)-] // Organic Syntheses, Coll. – 1973. – V. 5. – P.808. DOI: 10.15227/orgsyn.041.0065