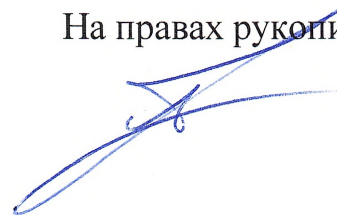


На правах рукописи



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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Волгоград – 2025

Работа выполнена на кафедре «Технология органического и нефтехимического синтеза» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный технический университет».

Научный руководитель доктор химических наук, доцент
Мохов Владимир Михайлович.

Официальные оппоненты: **Григорьева Нелля Геннадьевна,**
доктор химических наук, доцент, Институт
нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
лаборатория приготовления катализаторов,
ведущий научный сотрудник;

Бухтиярова Галина Александровна,
кандидат химических наук, Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН, отдел тонкого
органического синтеза, ведущий научный
сотрудник.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки **Институт органической
химии им. И. Д. Зелинского Российской
академии наук, г. Москва.**

Защита диссертации состоится «17» декабря 2025 г. в 9⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.282.01, созданного на базе Волгоградского государственного технического университета по адресу: 400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, ауд. 209.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Волгоградского государственного технического университета и на сайте www.vstu.ru по ссылке:

<https://www.vstu.ru/upload/iblock/4bd/4bd2ae3ed84b254486e804517283ba71.pdf>

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент

 **Дрябина Светлана Сергеевна**

Общая характеристика работы

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 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 без дезактивации.

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 (K.-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. 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_{кат}·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.

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

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).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Глава 1 «Способы получения вторичных и третичных аминов в присутствии гетерогенных катализаторов и пути их совершенствования (Обзор научной и технической литературы)» представляет собой аналитический обзор научно-технической и патентной литературы, в котором рассмотрены основные применяемые в промышленности и перспективные способы методы получения вторичных и третичных аминов на гетерогенных катализаторах. На основании проведенного обзора изложены задачи настоящего исследования.

Глава 2. Непрерывные процессы получения вторичных и третичных аминов методами восстановительного N-алкилирования (обсуждение результатов)

2.1 Получение катализаторов методом химического восстановления

С целью разработки эффективных катализаторов для непрерывных процессов получения алкиламинов был осуществлен их синтез методом химического восстановления предшественников – ионов металлов, или гидроксидов и оксидов, образующихся в процессе гидролиза их солей на поверхности носителя. В качестве металлов были выбраны медь и никель, поскольку в научной литературе широко описано применение катализаторов на их основе для процессов получения аминов. В качестве носителей выбраны материалы, такие как: γ - Al_2O_3 (ГОСТ 8136-85), цеолит NaX (ТУ 2163-003-21742510-2004), алюмосиликатный катализатор Цеокар-2 (10% (масс.) NaY и до 1,8% (масс.) La_2O_3 , остальное – SiO_2).

Для приготовления катализаторов нами были выбраны два метода.

Согласно первому, осуществляется пропитка носителя избытком раствора соли или комплексного соединения металла, после чего осуществляется получение металлической фазы восстановлением водным раствором тетрагидридобората натрия NaBH_4 . Данным методом были получены образцы катализаторов $\text{M}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, M/NaX , $\text{M}/\text{Цеокар-2}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$).

Второй метод предполагает нанесение предшественника металла на поверхность носителя посредством осаждения. С этой целью были применены следующие подходы:

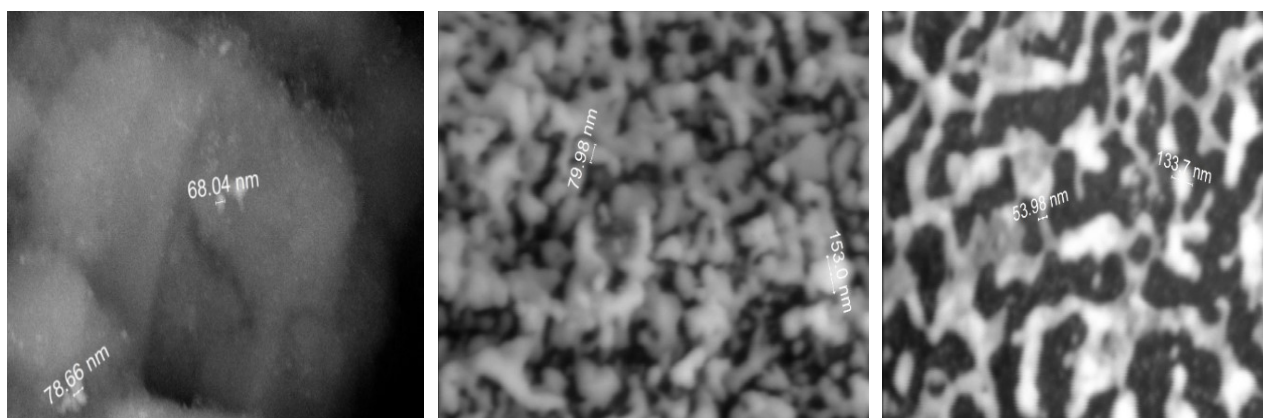
1) осаждение водным раствором карбамида. В качестве модификаторов осаждения с целью предотвращения осаждения в объеме растворителя были выбраны – борная кислота $\text{B}(\text{OH})_3$ и тетранатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты 4Na-ЭДТА , после чего осуществляется получение активной фазы восстановлением NaBH_4 и/или $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Таким образом были получены образцы катализаторов $\text{M(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$);

2) осаждение за счет гидролиза амминокомплексов металлов, полученных из солей металлов обработкой избытком водного раствора аммиака. Восстановление проводилось аналогично. Были получены образцы катализаторов $\text{M(a)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$).

Установлено, что для получения катализаторов на цеолите NaX данные методы оказываются неэффективными в виду разрушения цеолита в сильнощелочной среде. Поэтому, образцы катализаторов M(m)/NaX получали методом, сочетающим пропитку носителя раствором соли металла с последующей обработкой карбамидом в присутствии B(OH)_3 . Восстановление проводилось NaBH_4 и/или $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Было установлено, что никельсодержащие катализаторы, полученные методом нанесения-осаждения, удастся восстановить только смесью NaBH_4 и $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Это может быть связано с тем, что данная система восстановителей позволяет получать активную металлическую фазу из таких предшественников, как гидроксиды и оксиды металлов.

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). Содержание металла в зависимости от метода приготовления образцов составляло от 2 до 20%. На рисунке 1 приведены микрофотографии образцов катализаторов $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3% Ni), $\text{Ni(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (4% Ni), $\text{Cu(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3% Cu). Исследование методом СЭМ показало, что образцы катализаторов, полученные пропиткой (рис. 1, а), восстанавливаются водным раствором NaBH_4 с образованием частиц металла размером 30-110 нм, хаотично распределенных на поверхности носителя.



а) $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

б) $\text{Ni(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

в) $\text{Cu(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Рисунок 1 – Микрофотографии поверхности синтезированных нанесенных катализаторов.

В то же время, метод нанесения-осаждения с последующим восстановлением NaBH_4 и/или $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ позволяет получать агломераты

частиц размером 50-150 нм (рис. 1, б, в). Найдено, что морфология поверхности оказывает значительное влияние на активность, и, особенно, на стабильность данных катализаторов в ряде изучаемых процессов.

Исследование процессов получения вторичных и третичных аминов в присутствии химически восстановленных медь- и никельсодержащих катализаторов проводили на каталитической установке, представляющей собой термостатируемый реактор вытеснения, снабженный дозаторами жидких и газообразных реагентов. В реактор помещалось расчетное количество катализатора, который перед проведением процесса термостатировали при 220°C в течение 1 часа в токе водорода. После этого непрерывно подавали сырьё с заданным расходом при требуемой температуре; отбор проб осуществлялся каждый час. Основным критерием выбора нанесенных катализаторов для получения вторичных и третичных аминов служило время стабильной работы в непрерывном режиме при атмосферном давлении.

2.2 Получение N-алкиланилинов методом восстановительного алкилирования нитроаренов

Основным способом промышленного получения N-алкиланилинов является алкилирование анилинов альдегидами или спиртами. Так, N-пропиланилин, применяемый для получения электропроводящих полимеров, получают непрерывным алкилированием анилина *n*-пропанолом (соотношение анилин:*n*-пропанол 5:1) на Cu/SiO₂ при 260°C с выходом 92%. Однако, более перспективным является одностадийный способ получения N-алкиланилинов восстановительным алкилированием нитроаренов спиртами.

В связи с этим, нами было проведено изучение непрерывных процессов получения N-алкиланилинов методом восстановительного алкилирования нитроаренов алифатическими спиртами в присутствии разработанных медь- и никельсодержащих катализаторов.

На основе анализа состава реакционной смеси, образующегося в процессе восстановительного алкилирования нитроаренов алифатическими спиртами в присутствии никельсодержащих катализаторов (Ni(m)/γ-Al₂O₃¹ и Ni/NaX²), была предложена схема химических превращений (схема 1).

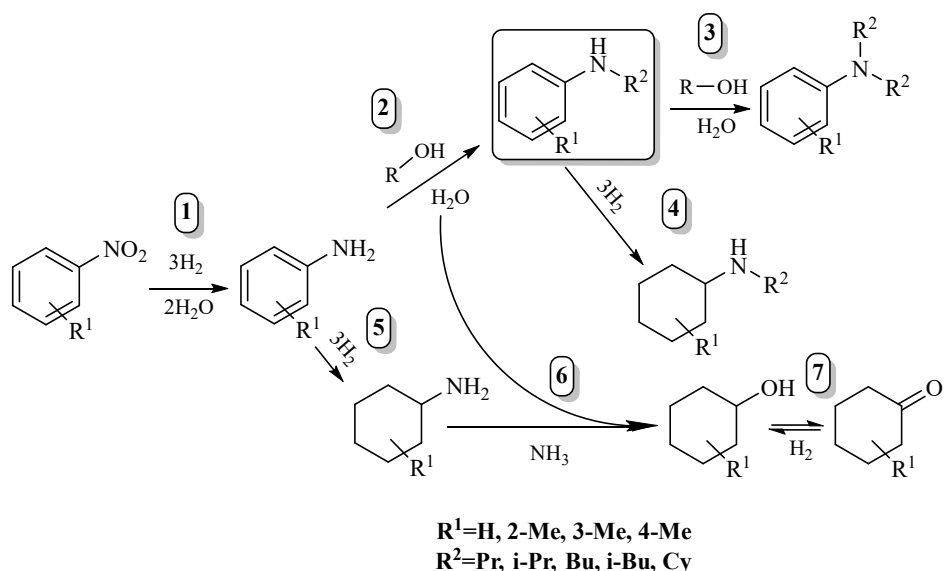


Схема 1.

В таблице 1 приведены рекомендуемые параметры технологического режима, установленные при предварительном тестировании катализаторов и соответствующие им безразмерные характеристики материального баланса (конверсия – X, селективность по целевому продукту – S, выход целевого продукта – f, удельная производительность по целевому продукту – УП).

Таблица 1 – Рекомендуемые параметры технологического режима и характеристики процесса получения N-моноакиланилинов восстановительным алкилированием нитроаренов на никель- и медьсодержащих катализаторах

№ п/п	R ¹	R ²	Катализатор	t, °C	Удельная нагрузка по нитроарену моль/(кг _{кат} ·ч)	Соотношение нитроарен:спирт: H ₂ (мольн.)	X, %	S, %	f, %	УП, кг /(кг _{кат} ·ч)
1	H	i-Bu	Ni(m)/γ-Al ₂ O ₃ ¹	220	0,64	1:5:28	100	72	72	0,07
			Ni/NaX ²	180			100	81	81	0,08
			Cu(m)/γ-Al ₂ O ₃ ³	200			100	100	100	0,1
			Cu/NaX ⁴	220			100	100	100	0,1
2	H	Bu	Cu(m)/γ-Al ₂ O ₃ ³	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

¹ Ni(m)/γ-Al₂O₃, получен методом нанесения-осаждения, восстановлен NaBH₄/N₂H₄

² Катализатор Ni/NaX, получен методом пропитки, восстановлен NaBH₄

³ Катализатор Cu(m)/γ-Al₂O₃, получен методом нанесения-осаждения, восстановлен NaBH₄

⁴ Катализатор Cu/NaX, получен методом пропитки, восстановлен NaBH₄

Обнаружено, что в присутствии никельсодержащих катализаторов нитробензол при 180-220°C подвергается восстановительному алкилированию *изо*-бутиловым спиртом в *изо*-бутиланилин с селективностью и выходом 72-81% (схема 1, реакции 1-3). При этом в качестве побочных продуктов в реакционной массе методом ГХ-МС были обнаружены циклогексанон и циклогексанол с выходом до 28%, образование которых связано с протеканием реакций восстановления бензольного кольца и последующего дезаминирования (там же, реакции 1,5-6); при этом их выход возрастает при повышении температуры.

С другой стороны, применение катализаторов Cu/NaX^4 и $\text{Cu(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^3$ при 220°C позволяет получать целевой моно-*N*-*изо*-бутиланилин с количественным выходом, несмотря на 5-кратный мольный избыток алкилирующего агента. При этом, при 200°C наибольшую активность и стабильность работы в непрерывном режиме показал катализатор $\text{Cu(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^3$. Данный катализатор не проявлял снижения активности в течение более чем 30 ч непрерывной работы при 200°C в отличие от Cu/NaX^4 , который в данных условиях приводит к получению промежуточного анилина, а селективность по целевому продукту не превышает 31%. Это может быть связано с морфологией поверхности $\text{Cu(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^3$ (рисунок 1, в). Связанные между собой частицы меди могут способствовать переносу водорода по поверхности катализатора и регенерации активных центров. Аналогично с количественным выходом по реакции восстановительного алкилирования спиртами замещенных нитроаренов были получены соответствующие моно-*N*-алкил-производные (таблица 1, п.6-8).

При этом найдено, что проведение изолированной реакции гидрирования нитроаренов (схема 1, реакция 1) на $\text{Cu(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^3$ позволяет получать соответствующие анилины с селективностью и выходом 100% при сохранении мольной нагрузки по сырью.

2.3 Получение несимметричных вторичных аминов методом восстановительного алкилирования нитрилов

Несимметричные диалкиламины широко используются в синтезе биологически активных веществ. 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%. Перспективным сырьем для

синтеза несимметричных ди- и триалкиламинов являются нитрилы, производящиеся в промышленных масштабах.

Исследования процессов получения несимметричных алифатических и жирноароматических вторичных аминов восстановительным алкилированием нитрилов спиртами проводили на катализаторах $\text{Cu(s)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^5$ и $\text{Ni-Cu(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^6$, показавших наилучшие результаты при предварительном тестировании их в процессе восстановительного алкилирования бензонитрила (таблица 2).

Установлено, что наибольшие селективность и выходы целевых продуктов – несимметричных вторичных аминов могут быть достигнуты при следующих параметрах технологического процесса – $180\text{-}220^\circ\text{C}$, нагрузка по нитрилу $0,89\text{-}4,48$ моль/(кг_{кат}·ч), 5-10-кратный мольный избыток спирта и 30-120-кратный мольный избыток водорода.

На основе анализа состава реакционной массы, полученной в результате проведения процесса восстановительного алкилирования бензонитрила, предложена схема его химических превращений (схема 2).

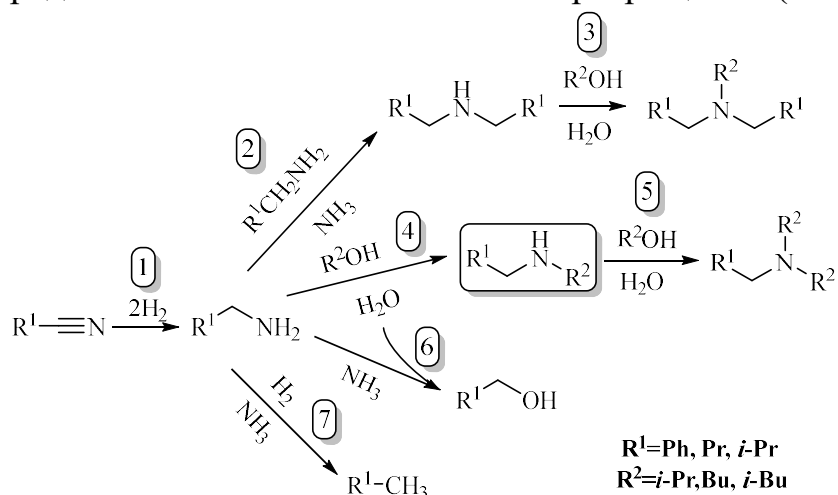


Схема 2.

Так, применение катализатора $\text{Cu(s)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^5$ в процессе восстановительного алкилирования бензонитрила в указанных условиях позволяет получать N-алкилбензиламины с селективностью и выходами до 65%. Наибольшая селективность и выход достигаются при использовании стерически затрудненных спиртов, таких как *изо*-бутанол и вторичные спирты (таблица 2, п. 2-4). При этом показано, что на всех использованных нами катализаторах в данном процессе при $200\text{-}220^\circ\text{C}$ наряду с целевыми продуктами получался продукт гидрогенолиза – толуол (схема 2, реакция 7), диспропорционирования – дибензиламин (схема 2, реакция 2), а также

бензиловый спирт и другие продукты, а при снижении температуры ниже 200°C процесс сопровождается снижением селективности по целевому продукту за счет увеличения вклада реакции диспропорционирования.

Таблица 2 – Рекомендуемые параметры технологического режима и характеристики процесса получения несимметричных вторичных аминов восстановительным алкилированием нитрилов на никель- и медьсодержащих катализаторах

№ п/п	R ¹	R ²	Катализатор	t, °C	Удельная нагрузка по нитрилу моль/(кг _к ·ч).	Соотношение нитрил:спирт:H ₂ (мольн)	X, %	S, %	f, %	УП, кг/(кг _{кат} ·ч)
1	Ph	<i>i</i> -Bu	Cu(s)/γ-Al ₂ O ₃ ⁵	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 ₂ O ₃ ⁵	220	0,56	1:20:120	90	63	57	0,04
			Ni-Cu(m)/γ-Al ₂ O ₃ ⁶	180	4,48	1:5:30	100	63	63	0,32
6	<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	Cu(s)/γ-Al ₂ O ₃ ⁵	220	0,56	1:20:120	85	72	61	0,04
			Ni-Cu(m)/γ-Al ₂ O ₃ ⁶	200	4,48	1:5:30	100	72	72	0,35

⁵ Катализатор Cu(s)/γ-Al₂O₃, получен методом нанесения-осаждения, восстановлен NaBH₄

⁶ Ni-Cu(m)/γ-Al₂O₃, получен методом нанесения-осаждения, восстановлен NaBH₄/N₂H₄

В процессе восстановительного алкилирования алифатических нитрилов большую эффективность показал катализатор Ni-Cu(m)/γ-Al₂O₃⁶, для которого селективность и выход по несимметричным вторичным аминам составили 63-72% при большей удельной производительности по сравнению с Cu(s)/γ-Al₂O₃⁵ (таблица 2).

Установлено, что для алифатических нитрилов протекания процессов дезаминирования (схема 2, реакция 6) и гидрогенолиза (реакция 7) в условиях процесса не наблюдается. Также нами установлено, что никелевые катализаторы (например, Ni(m)/NaX⁷) могут быть также использованы в восстановительном алкилировании алифатических нитрилов карбонильными соединениями, при этом селективность и выходы целевых продуктов достигают 88%.

2.4 Получение симметричных вторичных аминов гидрированием алифатических и ароматических нитрилов

Симметричные диалкиламины применяются в качестве исходных веществ для получения пестицидов, полимеров и материалов на их основе.

Получение этих веществ гидрированием нитрилов в промышленности не применяется по причине необратимой дезактивации существующих катализаторов.

Нами впервые проведено исследование процессов гидрирования нитрилов, являющихся первой стадией процесса восстановительного алкилирования, на катализаторах Ni/NaX^2 , $\text{Ni}(\text{m})/\text{NaX}^7$ и $\text{Ni-Cu}(\text{m})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^6$, которые оказались стабильными в течение более 30 ч и продемонстрировали возможность регенерации в условиях процесса, что привело к разработке удобного способа получения симметричных вторичных аминов при атмосферном давлении в непрерывном режиме по схеме 4.

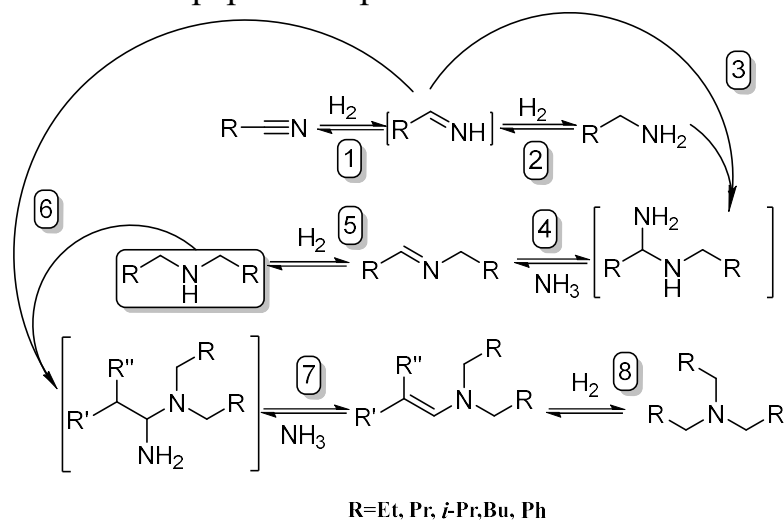


Схема 4.

В случае гидрирования бензонитрила наблюдается также образование толуола по реакции гидрогенолиза, аналогично схеме 2.

Показано, что наибольшие селективность и выходы (65-97%) целевых продуктов могут быть достигнуты при следующих параметрах – 160-220°C, удельная нагрузка 8,67-50,14 моль/(кг_{кат}·ч) и мольное соотношение нитрил: H_2 1:2-1:6,5. Результаты исследований приведены в таблице 3.

Установлено, что наибольшую активность продемонстрировали катализаторы: Ni/NaX^2 – для алифатических нитрилов (выходы целевых вторичных аминов составили 65-97%) и $\text{Ni-Cu}(\text{m})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^6$ – для ароматических нитрилов (выход – до 85%) при 100% конверсии в обоих случаях. Данное отличие может быть обусловлено сильной сорбцией продуктов гидрирования бензонитрила на поверхности катализатора Ni/NaX^2 , приводящее к его дезактивации.

Таблица 3 – Рекомендуемые параметры технологического режима и характеристики процесса получения симметричных вторичных аминов гидрированием нитрилов на никель- и медьсодержащих катализаторах

№ п/п	R	Катализатор	t, °C	Удельная нагрузка по нитрилу моль/(кг _{кат} ·ч).	Соотношение нитрил:H ₂ (мольн.)	X, %	S, %	f, %	УП, кг/(кг _{кат} ·ч)
1	Et	Ni/NaX ²	220	12,63	1:5,5	100	89	89	0,57
2	Pr	Ni/NaX ²	200	20,71	1:3,5	100	85	85	1,14
		Ni(m)/NaX ⁷	180	10,36	1:3	100	90	90	0,60
3	i-Pr	Ni/NaX ²	220	50,14	1:2	100	97	97	3,25
		Ni(m)/NaX ⁷	180	10,04	1:3	100	93	93	0,60
4	Bu	Ni/NaX ²	200	8,67	1:6,5	100	65	65	0,45
5	Ph	Ni(m)/NaX ⁷	160	8,74	1:5	100	72	72	0,62
		Ni-Cu(m)/γ-Al ₂ O ₃ ⁶	200	8,74	1:5	100	85	85	0,73

² Катализатор Ni/NaX, получен методом пропитки, восстановлен NaBH₄

⁷ Ni(m)/NaX, получен методом нанесения-осаждения, восстановлен NaBH₄/N₂H₄

⁶ Ni-Cu(m)/γ-Al₂O₃, получен методом нанесения-осаждения, восстановлен NaBH₄/N₂H₄

В свою очередь, морфология полученных методом нанесения-осаждения катализаторов способствует переносу водорода по поверхности катализатора и регенерации активных центров (рис. 1). Так Ni(m)/NaX⁷ демонстрирует 72% выход дибензиламина, а введение меди в состав катализатора Ni-Cu(m)/γ-Al₂O₃⁶ позволяет снизить вклад реакций гидрогенолиза.

Схема превращений 4 дополнительно была подтверждена путём проведения изолированных реакций, входящих в общую схему – диспропорционирования аминов (реакции 3-6) и гидрирования иминов и енаминов (реакции 5, 8). Показано, что данные процессы эффективно катализируются Ni/NaX², Ni(m)/NaX⁷ и Ni-Cu(m)/γ-Al₂O₃⁶ с получением целевых продуктов – вторичных и третичных аминов с выходами до 97%.

2.5 Получение несимметричных вторичных и третичных аминов восстановительным аминированием нитрилов

В литературе отсутствуют сведения о непрерывных процессах получения вторичных и третичных аминов восстановительным аминированием нитрилов. Однако, наши предыдущие исследования позволили предположить, что целенаправленное добавление к гидрируемым

нитрилам аминов иного строения в условиях непрерывного процесса (схема 4, реакции 3,6) может приводить к образованию несимметричных ди- и триалкиламинов.

Непрерывный процесс получения несимметричных вторичных и третичных аминов восстановительным аминированием нитрилов был исследован на примере катализатора Ni/Цеокар-2⁸. Методом ГХ-МС был установлен состав реакционной массы и предложена схема протекающих химических превращений (схема 5). Показано, что побочно по реакции диспропорционирования (схема 4, реакции 3-8) образуются симметричные амины.

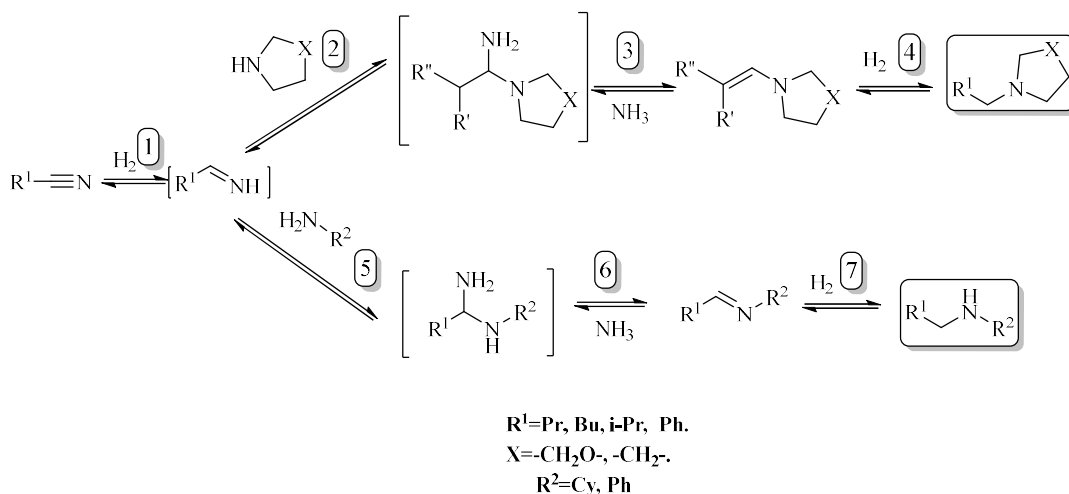


Схема 5.

Найдено, что в присутствии Ni/Цеокар-2⁸ наибольшие селективность и выходы целевых продуктов могут быть достигнуты при следующих параметрах технологического процесса – 180-240°C, удельная нагрузка по нитрилу 1,3-1,79 моль/(кг_{кат}·ч и 5-12-кратный избыток водорода (таблица 4).

Таблица 4 – Рекомендуемые параметры технологического режима и характеристики процесса получения несимметричных вторичных и третичных аминов восстановительным аминированием нитрилов на Ni/Цеокар-2⁸

№ п/п	R ¹	R ²	X	t, °C	Удельная нагрузка по нитрилу моль/(кг _{кат} ·ч)	Соотношение нитрил:амин:H ₂ (мольн.)	X, %	S, %	f, %	УП, кг/(кг _{кат} ·ч)
1	Bu	-	-CH ₂ O-	180	1,30	1:2:6	81	95	77	0,16
2	Pr	-	-CH ₂ O-	200	1,39	1:2:6	82	82	67	0,13
3	i-Pr	-	-CH ₂ -	200	1,42	1:2:10	75	80	60	0,11
4	Ph	-	-CH ₂ -	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

⁸Катализатор Ni/Цеокар-2, получен методом пропитки, восстановлен NaBH₄

Показано, что в случае аминирования нитрилов вторичными аминами (схема 5, реакции 1-4) оптимальным является 2-кратный избыток амина, а в случае первичных (схема 5, реакции 1,5-7) – эквимольное соотношение нитрила и амина, одинаково неблагоприятное для побочных реакций образования симметричных аминов (схема 5).

2.6 Получение вторичных и третичных аминов прямым алкилированием аминов спиртами

С целью изучения протекания реакции прямого алкилирования аминов, входящей в схему химических превращений процессов восстановительного алкилирования нитроаренов (схема 1, реакция 2) и нитрилов (схема 2, реакция 4) была изучена стадия алкилирования аминов алифатическими спиртами. В промышленности применение данного метода ограничено, в основном, алкилированием аммиака алифатическими спиртами. Например, при алкилировании аммиака *изо*-бутиловым спиртом на Al_2O_3 при 380-390°C и давлении 9 атм в проточном реакторе суммарный выход моно-, ди- и триалкиламинов не превышает 69%.

Установлено, что наиболее стабильными в условиях непрерывного процесса алкилирования являются медь- и никельсодержащие катализаторы $\text{Ni(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^1$ и $\text{Cu(m)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^3$. Для описания данного процесса была предложена схема 6, дополнительно подтвержденная проведением процессов восстановительного аминирования альдегидов и кетонов (реакции 2-4 и 5-7):

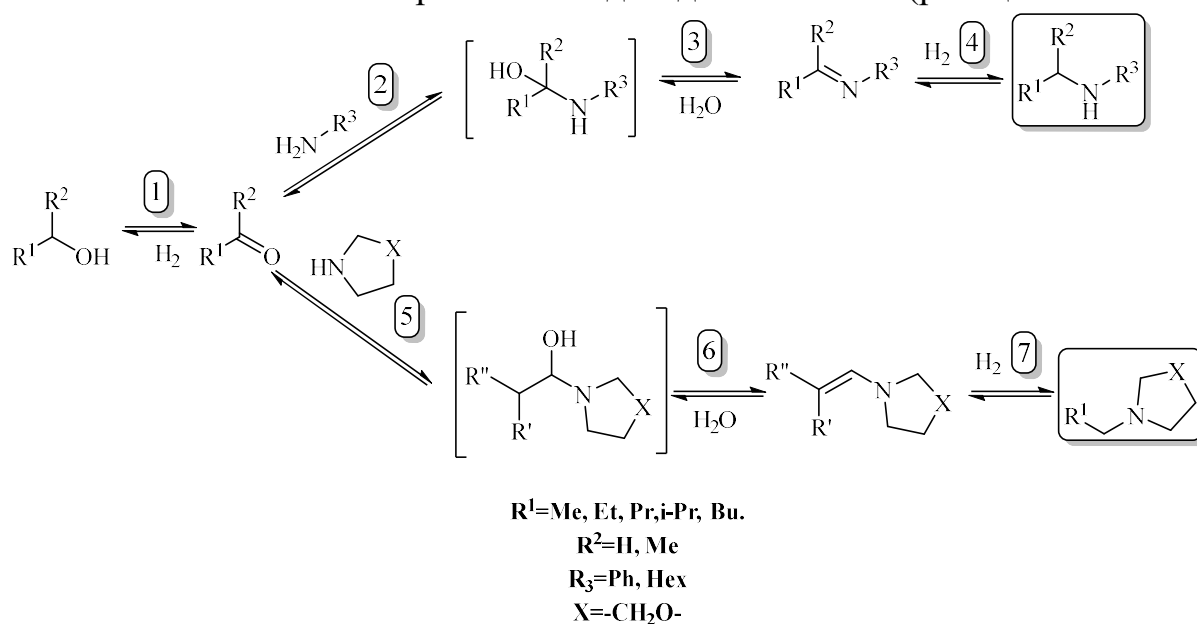


Схема 6.

Процесс проводился в реакторе проточного типа при атмосферном давлении, температуре 200-240°C, удельной нагрузке по амину 0,98-1,14 моль/(кг_{кат}·ч), мольном соотношении амин:спирт 1:3 и в избытке водорода для поддержания стабильной работы катализатора (таблица 6).

Найдено, что наибольшую эффективность в алкилировании алифатических аминов продемонстрировал катализатор Ni(m)/γ-Al₂O₃¹, который позволяет получать целевые вторичные амины с селективностью и выходом 76-89%.

Таблица 6 – Рекомендуемые параметры технологического режима и характеристики процесса получения вторичных и третичных аминов алкилированием аминов спиртами на никель- и медьсодержащих катализаторах

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

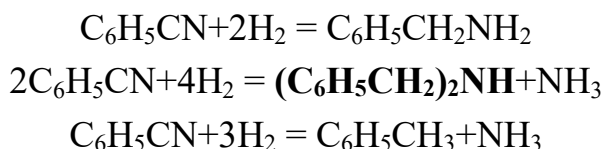
¹ Ni(m)/γ-Al₂O₃, получен методом нанесения-осаждения, восстановлен NaBH₄/N₂H₄

³ Cu(m)/γ-Al₂O₃, получен методом нанесения-осаждения, восстановлен NaBH₄

В случае прямого алкилирования анилина спиртами на катализаторе Cu(m)/γ-Al₂O₃³ селективность и выходы N-алкиланилинов достигают 100%, что обусловлено уменьшением вклада реакций гидрогенолиза и гидрирования ароматического кольца.

Глава 3. Технологические аспекты получения вторичных и третичных аминов

Для востребованного в промышленности продукта – дибензиламина, используемого для получения ускорителей вулканизации, разработаны основы технологии его получения на катализаторе Ni-Cu(m)/γ-Al₂O₃⁶. Процесс описывается следующей химической схемой:



Для проведения этого процесса рекомендованы следующие технологические параметры – температура 200°C, соотношение бензонитрил: Н₂(мольн.) – 1:5, удельная нагрузка по нитрилу – 8,74 моль/(кг_{кат}·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 7).

Таблица 7 – Материальный баланс реактора получения дибензиламина на 12000т/г на Ni-Cu(m)/γ-Al₂O₃⁶.

Приход				
Вещество	кг/ч	% мас.	кмоль/ч	% мольн.
Бензонитрил техн, в т.ч:	1796,15	91,139	17,440	16,667
Бензонитрил	1796,12	91,138	17,438	16,665
Вода	0,03	0,002	0,002	0,002
Водород техн., т.ч.:	174,62	8,861	87,199	83,333
Водород	174,38	8,848	87,190	83,325
Азот	0,24	0,012	0,009	0,008
Итого	1970,77	100,000	104,639	100,000
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
Итого	1970,77	100,000	61,305	100,000

Для данного процесса была разработана принципиальная технологическая схема (рисунок 4). Приведенная принципиальная технологическая схема состоит из 3 основных технологических стадий: стадии подготовки сырья, включающей в себя нагрев (2-5) и смешение сырья, а также очистку циркулирующего водорода (8); стадии синтеза дибензиламина (6) и стадии выделения целевого, промежуточного и побочного продуктов, состоящей из узлов сепарации (7,13) и ректификации (11,17,23).

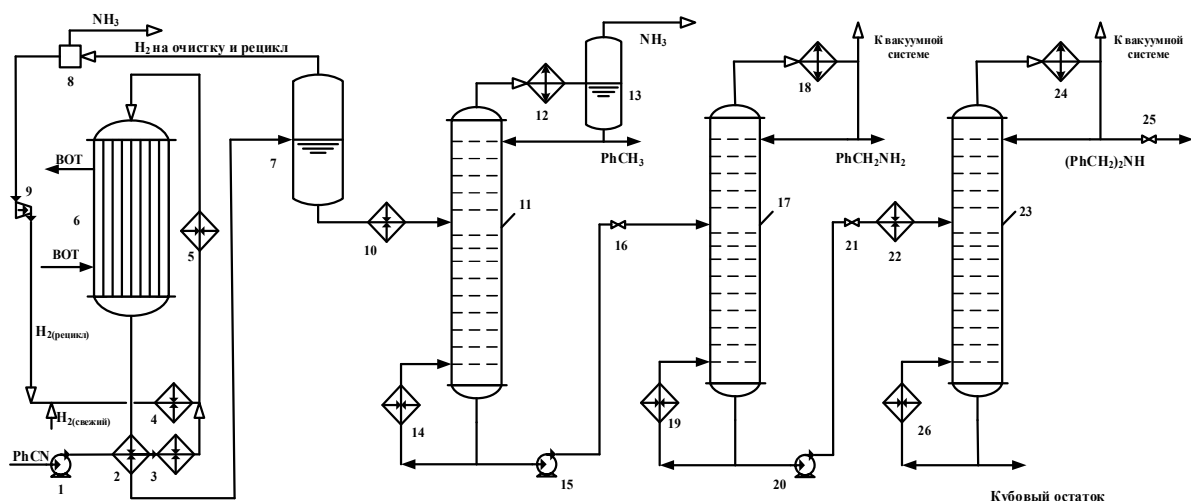


Рисунок 4 – Принципиальная технологическая схема процесса получения дибензиламина гидрированием бензонитрила:

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.

Заключение

В результате проведенных исследований разработаны новые эффективные непрерывные одnoreакторные процессы получения вторичных и третичных аминов восстановительным алкилированием нитроаренов и нитрилов, восстановительных 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_{кат}·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_{кат}·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_{кат}·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_{кат}·ч)) и прямого алкилирования аминов спиртами при 200-240°C с выходом до 100%, удельной производительностью до 0,15 кг/(кг_{кат}·ч)).

6) Для процесса получения дибензиламина гидрированием бензонитрила установлены параметры технологического режима: температура 200°C, соотношение бензонитрил: H_2 (мольн.) – 1:5, удельная нагрузка по нитрилу – 8,74 моль/(кг_{кат}·ч), позволяющие получать дибензиламин с выходом 85%. Разработана принципиальная технологическая схема процесса и рассчитан материальный баланс реактора на производительность 12000 т/год.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

Статьи в научных изданиях:

1. Мохов, В.М.; Небыков, Д.Н.; **Панов, А.О.**; Разваляева, А.В.; Латышова, С.Е.; Ваниев, М.А. Разработка новых нанесенных катализаторов непрерывного алкилирования аминов спиртами // Тонкие химические технологии. - 2025. - Т. 20, № 1. - С. 18-26. DOI: 10.32362/2410-6593-2025-20-1-18-26.
2. Koshenskova, K.A.; Nebykov, D.N.; Razvalyaeva, A.V.; **Panov, A.O.**; Mokhov, V.M.; Dolgushin, F.M.; Baravikov, D.E.; Simonenko, N. P.; Simonenko, T. L.; V.G. Shtyrlin; Ermolaev, A. V.; Fedin, M.V.; Khoroshilov, A.V.; Eremenko, I.L.; Lutsenko, I.A. [CuII-Hfur–imidazole] compounds as precursors of efficient hydrogenation and reductive alkylation catalysts in flow systems // Polyhedron. - 2024. - Vol. 248. - Article 116744. - 11 p. DOI: 10.1016/j.poly.2023.116744
3. Небыков, Д.Н.; **Панов, А.О.**; Разваляева, А.В.; Латышова, С.Е.; Мохов, В.М. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе: XXVI. Алкилирование аминов спиртами при катализе нанесенными на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ наночастицами

- никеля и меди // Журнал общей химии. - 2023. - Т. 93, № 8. - С. 1151-1161. - DOI: 10.31857/S0044460X23080012.
4. Небыков, Д.Н.; Разваляева, А.В.; **Панов, А.О.**; Латышова, С.Е.; Мохов, В.М. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе: XXV. Восстановительное алкилирование нитроаренов спиртами в присутствии нанесенного медного нанокатализатора // Журнал общей химии. - 2023. - Т. 93, № 3. - С. 331-337. - DOI: 10.31857/S0044460X23030010.
5. Попов, Ю.В.; Мохов, В.М.; Латышова, С.Е.; Небыков, Д.Н.; **Панов, А.О.**; Давыдова, Т.М. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе. XX. Непрерывное гидрирование иминов и енаминов при катализе наночастицами никеля // Журнал общей химии. - 2018. - Т. 88, № 10. - С. 1585-1589.
6. Попов, Ю.В.; Мохов, В.М.; Латышова, С.Е.; Небыков, Д.Н.; **Панов, А.О.**; Давыдова, Т.М. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе. XVIII. Диспропорционирование и кросс-сочетание аминов при катализе иммобилизованными наночастицами никеля // Журнал общей химии. - 2017. - Т. 87, вып. 12. - С. 1937-1941.
7. Попов, Ю.В.; Мохов, В.М.; Небыков, Д.Н.; Латышова, С.Е.; **Панов, А.О.**; Плетнева, М.Ю. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе. XVI. Непрерывное гидрирование карбонитрилов при катализе наночастицами никеля, нанесенными на подложку // Журнал общей химии. - 2017. - Т. 87, вып. 10. - С. 1616-1621.
8. Попов, Ю.В.; Мохов, В.М.; Латышова, С.Е.; **Панов, А.О.**; Ширханян, П.М. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе. XVII. Восстановительное аминирование карбонитрилов в присутствии наночастиц никеля, нанесённых на подложку // Журнал общей химии. - 2017. - Т. 87, вып. 11. - С. 1804-1809.
9. Попов, Ю.В.; Мохов, В.М.; Латышова, С.Е.; **Панов, А.О.**; Плетнева, М.Ю. Непрерывное получение диалкиламинов селективным гидрированием нитрилов на никель-цеолитном катализаторе // Журнал прикладной химии. - 2017. - Т. 90, вып. 11. - С. 1470-1474.
10. Шлома, В.А.; **Панов, А.О.**; Небыков, Д.Н.; Латышова, С.Е.; Корбачева, Т.А.; Мохов, В.М. Восстановительное алкилирование бензонитрила спиртами в присутствии наноструктурированных нанесенных медных катализаторов // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2024. - № 5 (288). - С. 59-63. - DOI: 10.35211/1990-5297-2024-5-288-59-63.
11. Мохов, В.М.; **Панов, А.О.**; Латышова, С.Е.; Лагутин, М.А.; Разваляева, А.В.; Попов, Ю.В. Изучение влияния содержания металла в никелевом катализаторе на процесс диспропорционирования первичных аминов // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2022. - № 12 (271). - С. 28-33.
12. Мохов, В.М.; **Панов, А.О.**; Небыков, Д.Н.; Попов, Ю.В. Восстановительное алкилирование нитрилов карбонильными соединениями в присутствии наноструктурированного нанесенного никелевого катализатора // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2021. - № 12 (259). - С. 56-60.
13. Попов, Ю.В.; Мохов, В.М.; **Панов, А.О.**; Латышова, С.Е.; Разваляева, А.В.; Лагутин, М.А. Изучение процесса алкилирования анилина спиртами в присутствии нанесенного медного катализатора // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2021. - № 12 (259). - С. 60-63.
14. Попов, Ю.В.; **Панов, А.О.**; Мохов, В.М.; Латышова, С.Е.; Лагутин, М.А.; Разваляева, А.В. Совершенствование процесса каталитического диспропорционирования

первичных аминов // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2020. - № 12 (247). - С. 28-32.

15. Мохов, В.М.; Попов, Ю.В.; Небыков, Д.Н.; Давыдова, Т.М.; Папутина, А.Н.; **Панов, А.О.**; Зотов, Ю.Л. Восстановительное аминирование карбонильных соединений в проточном режиме при катализе наночастицами никеля // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2018. - № 12 (222) Ноябрь. - С. 33-36.

16. Попов, Ю.В.; Мохов, В.М.; Латышова, С.Е.; **Панов, А.О.**; Ширханян, П.М. Восстановительное аминирование нитрилов в присутствии никелевого катализатора, нанесённого на алюмосиликатный носитель // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2017. - № 3 (198). - С. 37-40.

17. Попов, Ю.В.; Латышова, С.Е.; **Панов, А.О.**; Плетнева, М.Ю. Газофазное гидрирование карбонитрилов в присутствии никелевого катализатора, нанесённого на подложку // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2017. - № 4 (199). - С. 38-43.

18. Попов, Ю.В.; Латышова, С.Е.; **Панов, А.О.**; Плетнева, М.Ю. Изучение реакции гидрирования бензонитрила в присутствии гетерогенного никелевого катализатора // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2017. - № 4 (199). - С. 34-38.

19. Попов, Ю.В.; Мохов, В.М.; Латышова, С.Е.; **Панов, А.О.**; Ширханян, П.М.; Плетнева, М.Ю. Восстановительное аминирование карбонитрилов в присутствии никелевого катализатора, нанесённого на активированный уголь // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2016. - № 12 (191). - С. 44-48.

20. Попов, Ю.В.; Мохов, В.М.; Латышова, С.Е.; **Панов, А.О.**; Плетнева, М.Ю. Селективное получение диалкиламинов гидрированием нитрилов на никель-цеолитном катализаторе // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2017. - № 11 (206). - С. 47-50.

21. Попов, Ю.В.; Латышова, С.Е.; **Панов, А.О.**; Плетнева, М.Ю. Применение гетерогенных металлических катализаторов в процессах гидрирования нитрилов // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2017. - № 11 (206). - С. 27-40.

Патенты:

1. Патент № 2654066 РФ, МПК C07C209/48 (2006.01), C07C211/06 (2006.01), C07C211/07 (2006.01), B01J23/755 (2006.01), B82Y30/00 (2006.01). Способ получения вторичных аминов : № 2017124755 : заявл. 11.07.2017: опубл. 16.05.2018 / Ю.В. Попов, В.М. Мохов, С.Е. Латышова, **А.О. Панов**, М.Ю. Плетнева, Т.М. Давыдова; заявитель ВолгГТУ. – 6 с.

2. Патент № 2622296 РФ, МПК C07C209/48 (2006.01), B82B3/00 (2006.01). Способ N-алкилирования циклических аминов : № 2016128670 : заявл. 13.07.2016: опубл. 14.06.2017 / Ю.В. Попов, В.М. Мохов, С.Е. Латышова, **А.О. Панов**, П.М. Ширханян; заявитель ВолгГТУ. – 6 с.

3. Патент № 2629771 РФ, МПК C07C209/48 (2006.01) [и др.] Способ получения вторичных аминов : № 2016128669 : заявл. 13.07.2016: опубл. 04.09.2017 / Ю.В. Попов, В.М. Мохов, С.Е. Латышова, **А.О. Панов**, П.М. Ширханян; заявитель ВолгГТУ. - 2017. – 6 с.

Подписано в печать __. __.2025 г. Заказ № __. Тираж экз. Печ. л. 1,0

Формат 60 x 84 1/16. Бумага офсетная. Печать трафаретная.

Отпечатано в типографии издательства ВолгГТУ

400005, г. Волгоград, просп. им. В.И. Ленина, 28, корп. № 7