

УДК 547.51:547.59

СЕЛЕКТИВНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ДИЕНОВ ВОДОРОДОМ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

© 2018 г. М. В. Бермешев^{1,2,*}, Т. Н. Антонова^{3,**}, Д. Р. Шангареев³,
А. С. Данилова³, Н. А. Пожарская²

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

³Ярославский Государственный технический университет, Ярославль, Россия

*E-mail: bmv@ips.ac.ru

**E-mail: antonovatn@ystu.ru

Поступила в редакцию 13.03.2018 г.

Изучены закономерности гидрирования ряда алициклических диенов: 5-винил-2-норборнена (5-винил-бицикло[2,2,1]гептена-2), дициклопентадиена (трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декадиена-3,8) и *цис,цис*-1,5-циклооктадиена в соответствующие циклоалкены в присутствии тонкодисперсного палладиевого катализатора, суспендированного в жидкой фазе. Сопоставлена реакционная способность двойных связей гидрируемых соединений. Оценены показатели процесса гидрирования 5-винил-2-норборнена в 2-винилнорборнан в зависимости от параметров его проведения. Предложены условия селективного получения целевого 2-винилнорборнана для последующей реализации этого процесса на практике.

Ключевые слова: 5-винил-2-норборнен, 2-винилнорборнан, дициклопентадиен, 1,5-циклооктадиен, жидкофазное гидрирование, тонкодисперсные катализаторы, реакционная способность двойных связей.

DOI: 10.1134/S0028242118050039

Гидрирование алициклических диенов по одной из двойных связей с образованием соответствующих циклоалкенов представляет интерес для последующего синтеза на их основе производных различной функциональности, полимеров для изготовления литых изделий и других материалов с комплексом ценных эксплуатационных свойств [1, 2]. Эффективность применения циклоалкенов для практических целей во многом определяется селективностью их образования в процессе гидрирования, что может иметь место лишь при последовательном насыщении двойных связей циклодиенов.

В настоящей работе представлены результаты исследования закономерностей гидрирования 5-винил-2-норборнена (ВНБ) в 2-винилнорборнан с использованием тонкодисперсного катализатора (1% Pd/C), суспендированного в жидкой фазе, в сопоставлении с аналогичными результатами насыщения двойных связей таких алициклических диенов, как дициклопентадиен и 1,5-циклооктадиен.

Указанный катализатор отличается высокой активностью, которая обусловлена его структурой, где тонкие композитные слои “аморфный углерод–Pd”, согласно литературным данным [3], обеспечивают наноразмерность частиц металла (20–900 нм) и позволяют проводить реакцию гидрирования при атмосферном давлении, умеренных температурах и без предварительной активации. Применение тонкодисперсного катализатора, как показано в работах [4, 5], обеспечивает селективное образование ряда циклоалкенов в процессе гидрирования соответствующих циклодиенов на уровне 92 – 98 мол. %. Кроме того его использование в условиях интенсивного перемешивания переводит трехфазную систему газ–жидкость–твердый катализатор в состояние псевдогомогенности, при котором возможна реализация кинетического режима протекания реакции и, как следствие, моделирование этого процесса [6].

Гидрирование ВНБ водородом в жидкой фазе изучалось и ранее, но с использованием, в основном, формованных катализаторов платиновой

группы [7–9]. Согласно данным, представленным в работе [7], в присутствии таких катализаторов, как Ru, Rh и Ir, а также их смесей с использованием силикагеля в качестве носителя, *эндо*- и *экзо*-изомеры ВНБ, взятые в соотношении 2 : 1, гидрируются неселективно одновременно по двойной связи бициклогептенового фрагмента молекулы и ее винильной группы. Поэтому в качестве основных продуктов реакции одновременно образуются *эндо*-5-этилнорборнен и *эндо*-2-винилнорборнан, а так же их *экзо*-изомеры. По данным патента [8] высокий выход 2-винилнорборнана достигается в случае применения в качестве катализатора 0.5% Pd/ γ -Al₂O₃ с добавкой 15% CaO, если процесс гидрирования ВНБ проводится под давлением водорода до 10 атм в присутствии отравляющих добавок (газообразного СО или пиридина) с использованием метанола в качестве растворителя. Введение отравляющих добавок несомненно снижает технологичность и экологическую безопасность такого процесса при его практической реализации. Указывается также [9], что при гидрировании ВНБ в растворе циклогексана в присутствии палладия, нанесенного на сульфат бария в течение 6 ч при 80°C и давлении водорода 2 атм, обеспечивается выход 2-винилнорборнана около 92% при полной конверсии исходного диолефина. Однако, при использовании, в качестве растворителя, метанола, несмотря на полную конверсию ВНБ, селективность образования 2-винилнорборнана резко снижается и не превышает 40%, что противоречит данным патента [8].

Поскольку 5-винил-2-норборнен (5-винилбицикло [2, 2, 1]гептен-2) (ВНБ), дициклопентадиен (трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декадиен-3,8) (ДЦПД) и *цис, цис*-1,5-циклооктадиен (ЦОД) – циклодиены, отличающиеся по своей структуре, сопоставительное изучение процесса их гидрирования водородом в жидкой фазе в отношении реакционной способности двойных связей при использовании суспендированного 1% Pd/C представляет не только практический, но и научный интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрирование циклодиенов осуществляли в трехфазной системе газ–жидкость–твердый катализатор на волюмометрической установке замкнутого типа, а так же в проточной системе в термостатированном реакторе, моделирующем реактор идеального смешения, снабженном мешалкой, диффузором для подачи водорода, об-

ратным холодильником с каплеотбойником и термометром.

Опыты оценивали по количеству поглощенного водорода и содержанию в реакционной смеси продуктов реакции, которые анализировали методом газо-жидкостной хроматографии на приборе Хроматэк-Кристалл 5000.2 (Россия) с капиллярной колонкой серии CR-5 длиной 30 м и диаметром 0.32 мм, заполненной смесью 5% фенил- и 95% диметилполисилоксана с толщиной пленки 0.5 мкм. Температура испарителя 220°C, температура колонки 70–160°C, скорость подъема температуры 10°C/мин. Скорость газа-носителя (азот) 60 см³/мин. В связи с отсутствием побочных продуктов гидрирования наблюдается строгое соответствие между количеством поглощенного водорода, измеренного волюмометрически, и степенью превращения исходного диена, рассчитанной по данным хроматографического метода анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение реакции гидрирования ВНБ с целью исключения возможного процесса его полимеризации проводилось в растворе, где в качестве растворителей использовались ароматические углеводороды. Из литературных источников известно [10], что эти углеводороды обладают свойством дифференцировать скорости гидрирования двойных связей алициклических диенов при их последовательном насыщении.

О последовательном характере процесса гидрирования ВНБ свидетельствуют результаты, представленные на рис. 1а, где кинетическая кривая поглощения водорода в изучаемом процессе имеет два прямолинейных участка, позволяющих оценить значение скорости поглощения водорода, как на первой, так и на второй стадии, а затем и соотношение полученных значений (табл. 1). Из данных табл. 1 видно, что соотношение скоростей поглощения водорода на двух стадиях определяется, прежде всего, структурой гидрируемого алициклического диена.

Так, например, ЦОД гидрируется в циклооктен со скоростью в 10 раз большей, чем циклооктен в циклооктан, несмотря на то, что двойные связи в восьмичленном цикле, казалось бы, равноценны по своей напряженности. Наблюдаемая увеличенная реакционная способность гидрирования первой двойной связи может быть связана с тем, что в молекуле ЦОД (“в тесном” цикле средней величины) двойные связи противоположных сторон цикла сближены и их электроны способны взаимодействовать между со-

бой через кольцо, что становится аналогичным взаимодействию электронов сопряженных двойных связей, а основной особенностью системы сопряженных связей является то, что она реагирует, как единое целое. В работе [11] указывается, что сопряженная система двойных связей в

молекуле ЦОД может быть организована в результате миграции двойных связей, то есть последовательной позиционной изомеризации этих связей в процессе гидрирования вследствие изомеризирующих свойств палладиевого катализатора (схема 1):

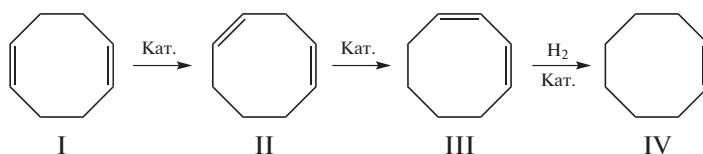
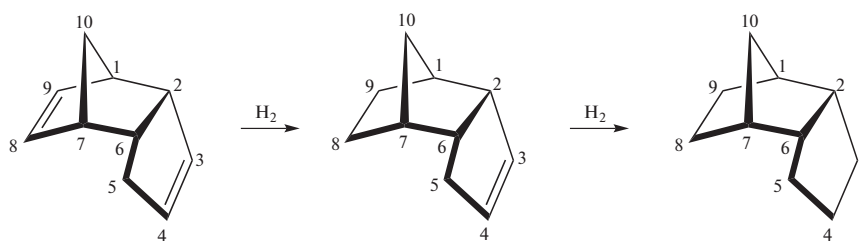


Схема 1. Гидрирование ЦОД.

Подтверждением этого направления образования сопряженной системы двойных связей являются полученные данные по составу продуктов гидрирования ЦОД (рис. 1б). Так, в продуктах неполного гидрирования ЦОД (степень превращения 20%) наряду с циклооктенем (соединение 1, рис. 1б), содержатся два новых продукта (соединения 2 и 3), которые, по-видимому, являются промежуточными соединениями II и III на схеме 1. Эти соединения отсутствуют при эквимолярном насыщении ЦОД водородом, где в продуктах содержится лишь целевой циклооктен. Эффект сопряжения способствует повышению электронодонорных свойств двойной связи ЦОД

и, как следствие, увеличению скорости его гидрирования по сравнению с циклооктенем (табл. 1).

При последовательном насыщении двойных связей ДЦПД (схема 2) первой гидрируется двойная связь бициклопентенового фрагмента (норборненового) его молекулы, как более напряженная и обладающая более сильными электронодонорными свойствами. Скорость гидрирования норборненовой двойной связи превышает скорость насыщения двойной связи дициклопентена, находящейся в циклопентеновом фрагменте молекулы, в 6.7 раза (табл. 1, схема 2). Установлено, что в изучаемых условиях отсутствуют процессы изомеризации двойных связей при гидрировании этого диена.



Трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декадиен-3,8 Трицикло[5.2.1.0^{2,6}]децен-3 Трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декан
Дициклопентадиен Дициклопентен Дициклопентан

Схема 2. Гидрирование ДЦПД.

Двойные связи молекулы ВНБ, так же как и у ДЦПД, неравноценны по своей напряженности и скорость гидрирования двойной связи бициклопентенового фрагмента молекулы ВНБ превышает скорость гидрирования двойной связи этиленового фрагмента в 2.6 раза (табл. 1, схема 3).

Следует отметить, что в одинаковых условиях гидрирования, скорости насыщения двойной связи бициклопентенового фрагмента молекул ВНБ и ДЦПД практически совпадают (0.021 и 0.019 моль/(дм³ мин), табл. 1), т.е. реакционная способность двойной связи определяется, прежде

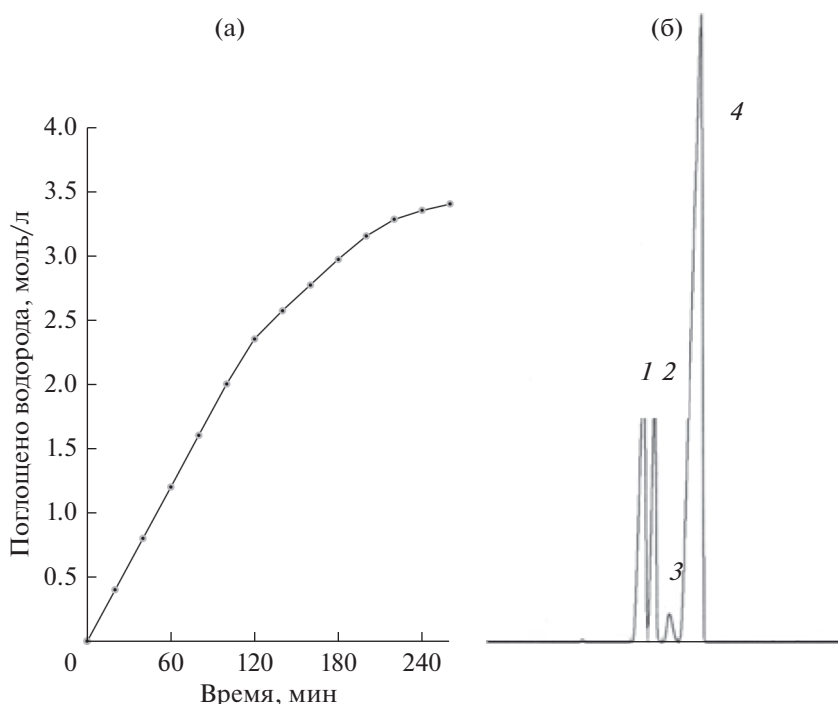


Рис. 1. (а) Кинетическая кривая поглощения водорода в процессе гидрирования ВНБ. Растворитель – толуол, $C_{0\text{ВНБ}} = 2.2$ моль/дм³, $C_{\text{кат}} = 4$ г/дм³, температура 333К; (б) хроматограмма продуктов гидрирования ЦОД при его конверсии 20% (1 – циклооктен, 2, 3 – промежуточные продукты, 4 – ЦОД).

всего, ее природой, а не структурой молекулы в целом. Использованный в работе ВНБ представлял собой смесь *экзо*- и *эндо*-изомеров, при этом содержание *эндо*-изомера было преимущественным. В продуктах неполного насыщения ВНБ (молярное отношение $\text{H}_2 : \text{ВНБ} = 0.3 : 1.0\text{--}1.1$:

: 1.0) содержатся два изомера дигидровинилнорборнена: *эндо*-2-винилнорборнан (рис. 2, соединение 2) и *экзо*-2-винилнорборнан (рис. 2, соединение 2'). В продуктах более глубокого гидрирования ВНБ (рис. 2в), полученных при молярном отношении $\text{H}_2 : \text{ВНБ} = 1.4 : 1.0$, содержатся изомер-

Таблица 1. Соотношение скоростей последовательного гидрирования двойных связей алициклических диенов в зависимости от их структуры. Концентрация катализатора (1% Pd/C) – 4 г/дм³

Алициклический диен	Растворитель	T, К	Скорость гидрирования циклодиена ($W_{\text{эф1}}$), моль/(дм ³ мин)	Скорость гидрирования циклоалкена ($W_{\text{эф2}}$), моль/(дм ³ мин)	$\frac{W_{\text{эф1}}}{W_{\text{эф2}}}$
ВНБ	Псевдокумол*	323	0.0411	0.0092	4.47
	Толуол	333	0.0210	0.0080	2.63
ДЦПД	Циклооктан	333	0.0343	0.0142	2.42
	Толуол	333	0.0188	0.0028	6.71
ЦОД**	Толуол	343	0.0350	0.0031	11.2
	–	343	0.0536	0.0053	10.1

*Активирующая добавка – ионил; **концентрация катализатора – 6 г/дм³.

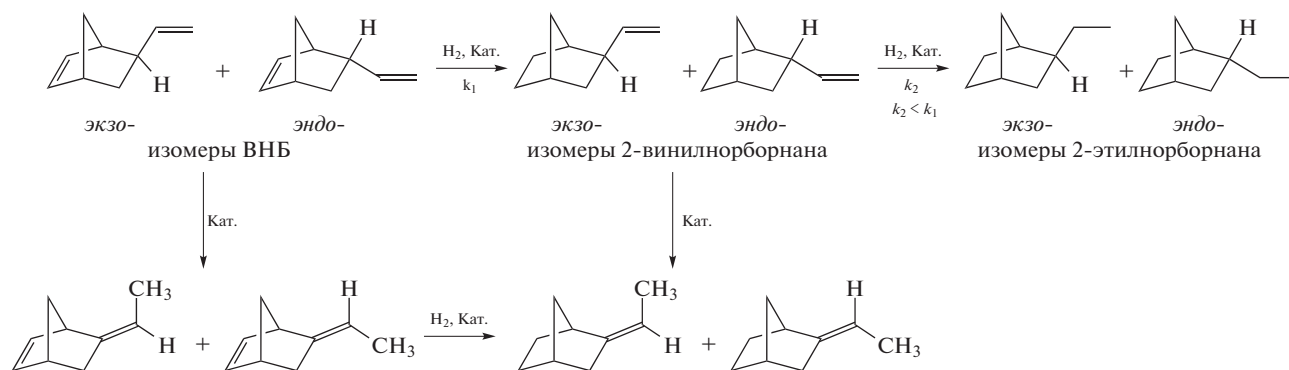


Схема 3. Гидрирование ВНБ.

ры дигидровинилнорборнена (соединения 2 и 2') и два изомера тетрагидровинилнорборнена (соединения 3 и 3', изомеры 2-этилнорборнана). В ходе процесса гидрирования могла протекать изомеризация винильной группы в этилиденую с образованием 5-этилиден-2-норборнена или 2-этилиден-норборнана (схема 3). Однако, отсутствие в продуктах гидрирования в заметных количествах 2-этилиден-норборнана (менее 1%) позволяет заключить, что этот процесс либо не реализовывался вовсе (5-этилиден-2-норборнен

содержится в незначительных количествах в исходном ВНБ), либо его вклад незначительный.

Процесс гидрирования ВНБ на тонкодисперсном палладиевом катализаторе при атмосферном давлении резко затормаживается при полном исчерпывании исходного циклодиена и степени превращения изомеров дигидровинилнорборнена, равной 40–50% (степень превращения по ВНБ $\geq 140\%$). Подобную особенность этого процесса можно объяснить, если предположить, что изо-

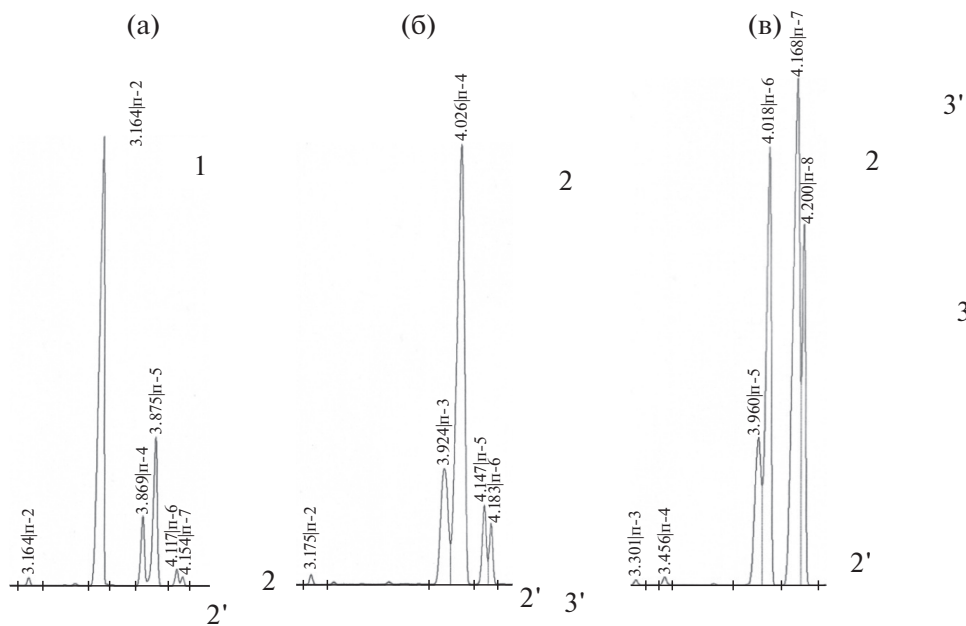


Рис. 2. Хроматограммы продуктов гидрирования ВНБ при разных конверсиях: (а) 30; (б) 110; (в) 140% (1 – исходный ВНБ; 2 – эндо-2-винилнорборнан; 2' – экзо-2-винилнорборнан; 3 и 3' – экзо- и эндо-изомеры 2-этилнорборнана).

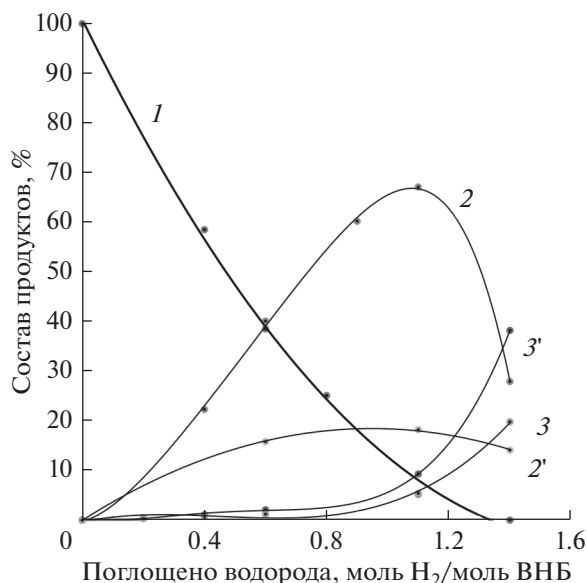


Рис. 3. Кинетические кривые расходования ВНБ и накопления продуктов в процессе его гидрирования. Растворитель — толуол, $C_{кат} = 4 \text{ г/дм}^3$, $C_{0,ВНБ} = 2.2 \text{ моль/дм}^3$, температура 333 К (1 — ВНБ; 2 — *эндо*-2-винилнорборнан; 2' — *экзо*-2-винилнорборнан; 3 и 3' — *экзо*- и *эндо*-изомеры 2-этилнорборнана).

меризующие свойства палладиевого катализатора способствуют образованию 2-этилиден-норборнана в качестве одного из продуктов изучаемой реакции. В литературе указывается [7], что двойная связь 2-этилиден-норборнана, будучи трехзамещенной, практически не гидрируется. В этом случае образовавшийся в минимальном (следовом) количестве 2-этилиден-норборнан может служить каталитическим ядом, адсорбируясь на поверхности катализатора и дезактивируя его каталитические центры.

На рис. 3 представлены кинетические кривые исчерпывания исходного ВНБ, а также накопления продуктов в процессе его гидрирования. Анализ данных, представленных на этом рисунке и рис. 2, показывает, что изучаемая реакция является сложной последовательно-параллельной реакцией (схема 3).

С целью достижения высокого выхода целевого 2-винилнорборнана при реализации процесса гидрирования ВНБ и более четкой дифференциации скоростей насыщения его двойных связей изучено влияние природы растворителя и некоторых активирующих добавок на показатели этого процесса. Полученные результаты представлены на рис. 4а, 4б и в табл. 1 и 2.

Как видно из данных, представленных на рис. 4а, скорость поглощения водорода в процес-

се гидрирования ВНБ зависит от природы растворителя. В толуоле и псевдокумоле она практически одинакова, достаточно высока и превышает скорость процесса при использовании иных растворителей. Скорость гидрирования ВНБ в 2-винилнорборнан в ароматических растворителях не зависит от концентрации ВНБ в исходном растворе и продолжительность реакции в указанных условиях составляет 100–120 мин.

Наиболее предпочтительным растворителем для процесса гидрирования ВНБ в 2-винилнорборнан является псевдокумол. Температура его кипения (168°C) выше температуры кипения ВНБ и его производных. В результате, при выделении 2-винилнорборнана для дальнейшего использования из продуктов гидрирования методом ректификации псевдокумол будет препятствовать его возможной полимеризации в кубе колонки.

Для стабилизации ВНБ — ненасыщенного углеводорода, способного к полимеризации в процессе гидрирования, нами использовались некоторые функционально-замещенные ароматические соединения: N,N-диметил-*n*-фенилендиамин, гидрохинон, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (ионол) — ингибиторы радикально-цепных процессов, к которым относится и процесс полимеризации — в количестве 5 мас. % в расчете на взятый катализатор.

Как видно из данных, представленных на рис. 4б, использование N,N-диметил-*n*-фенилендиамина и ионола, при проведении процесса гидрирования ВНБ в ароматических растворителях приводит к неожиданному повышению скорости поглощения водорода, что может являться следствием либо активации катализатора в результате модификации его поверхности, либо активации гидрируемой двойной связи. Активирующие свойства введенных добавок в указанном количестве способствуют увеличению скорости реакции практически в 2 раза, и продолжительность гидрирования ВНБ в 2-винилнорборнан при этом сокращается до 60–70 минут (рис. 4б).

Поскольку быстрые процессы не всегда являются селективными, влияние активирующих добавок на селективность образования целевого продукта — 2-винилнорборнана — изучено также при температурах 313–323К. Установлено, что при этой температуре введение активирующих добавок, в частности ионола в процессе гидрирования ВНБ в растворе псевдокумола с начальной концентрацией ВНБ в растворе 30 мас. дол. %, позволяет увеличить соотношение скоростей насыщения двойных связей бициклогептенового фрагмента молекулы ВНБ и этиленовой связи 2-винилнорборнана с 2.63 до 4.47 (табл. 1).

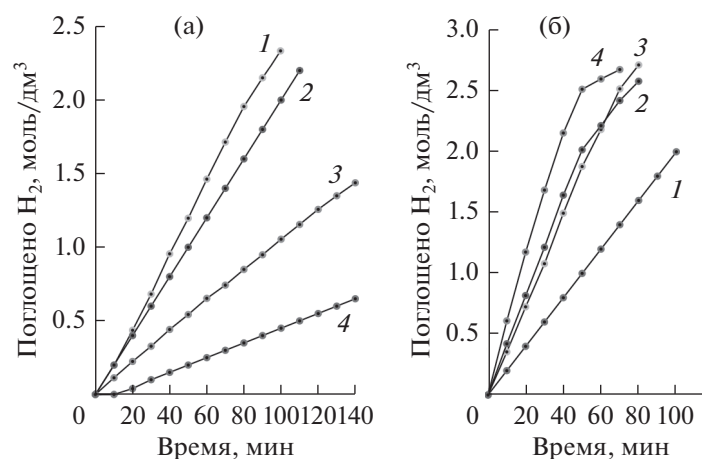


Рис. 4. Кинетические кривые поглощения водорода в процессе гидрирования ВНБ в зависимости от (а) природы растворителя (растворители: 1 – толуол; 2 – псевдокумол; 3 – фенилциклогексан; 4 – 2-пропанол) и (б) активирующей добавки (1 – без добавок; 2 – ионол (растворитель – псевдокумол); 3 – ионол; 4 – N,N-диметил-*p*-фенилендиамин (растворитель – толуол)). $C_{кат} = 4 \text{ г/дм}^3$; $C_{0,ВНБ} = 2.3 \text{ моль/дм}^3$; температура – 333 К.

Результатом применения активирующих добавок является повышение суммарного выхода изомерных 2-винилнорборнанов до 88–89 мол. % при преимущественном образовании *эндо*-2-винилнорборнана и полной конверсии исходного ВНБ (табл. 2). Массовое соотношение целевых *эндо*- и *экзо*-2-винилнорборнанов составляет около 4 : 1, то есть *эндо*-2-винилнорборнан является основным продуктом селективного гидрирования.

Таким образом, в результате проведенных исследований в настоящей работе дана количественная оценка кинетических и количественных закономерностей гидрирования 5-винил-2-норборнена на тонкодисперсном 1% Pd/C, суспендированном в жидкой фазе, в сопоставлении с показателями про-

цесса гидрирования его циклических аналогов дициклопентадиена и 1,5-циклооктадиена.

Установлено, что напряженная двойная связь бициклогептенового фрагмента молекулы 5-винил-2-норборнена насыщается водородом с той же скоростью, что и двойная связь такого же фрагмента молекулы дициклопентадиена. Тем не менее, при последовательном насыщении двойных связей 5-винил-2-норборнена отношение скоростей гидрирования первой и второй двойной связи имеет относительно малое значение (4.47) по сравнению с дициклопентадиеном (6.7) и 1,5-циклооктадиеном (10–11), что требует контроля за количеством поглощаемого водорода в процессе гидрирования.

Таблица 2. Выход целевого 2-винилнорборнана в зависимости от условий гидрирования ВНБ. Концентрация катализатора – 4 г/дм³; степень превращения ВНБ – 100%

Модифицирующая добавка	Растворитель	T, К	Время, мин	Выход 2-винилнорборнана, %
Без добавок	Толуол	333	90	85.3
Ионол	Толуол	313	250 (дифф. режим)	88.7
		323	90	89.0
		333	70	88.0
Без добавок	Псевдокумол	333	120	85.5
Ионол	Псевдокумол	323	110	88.1

Показано, что реализация процесса гидрирования 5-винил-2-норборнена в растворе псевдокумола с его концентрацией 30 мас. % при атмосферном давлении в присутствии активирующих добавок, в частности, ионола в количестве 5 мас. д от взятого катализатора обеспечивает селективность образования целевого 2-винилнорборнана на уровне 88–89% при полной конверсии исходного диена в реакторе, моделирующем реактор идеального смешения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI60417X0181, соглашение № 14.604.21.0181 от 26.09.2017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фельдблюм В.Ш.*, Синтез и применение непредельных углеводородов. М.: Химия, 1982. С. 208.
2. *Верещагина Н.В., Антонова Т.Н., Абрамов И.Г., Копушкина Г.Ю.* // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 3. С. 201. [Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 3. P. 207].
3. *Нечитайлов А. А., Звонарева Т. К., Ременюк А. Д. и др.* // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. Москва: Наука, 2007. Т. 3. С. 211.
4. *Антонова Т.Н., Абрамов И.А., Фельдблюм В.Ш., Абрамов И.Г., Данилова А.С.* // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 5. С. 386 [Petrol. Chemistry. 2009. V. 49. № 5. P. 366].
5. *Верещагина Н.В., Захарова Г.Б., Антонова Т. Н., Абрамов И.Г.* // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 12. С. 79.
6. *Стефогло Е.Ф.* Газожидкостные реакторы с суспендированным катализатором. Новосибирск: Наука, 1990. С. 232.
7. *Осокин Ю.Г., Михайлов В.А., Zubovich И.А., Фельдблюм В.Ш.* // Доклады АН СССР. 1975. Т. 220. № 4. С. 851.
8. *Kohlman M., Esser G., Hauthal H., Pritzkow W.* // Patent DD № 106343. 1974.
9. *Nayashi Sh., Ito H.* // Patent JP07109232. 1995.
10. *Верещагина Н.В., Антонова Т.Н., Ильин А.А., Чиркова Ж.В.* // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 1. С. 46. [Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 1. С. 38].
11. *Фельдблюм В.Ш., Москвичев Ю.А.* Непредельные углеводороды и их производные: новые возможности синтеза, катализа, технологии. М.: Мир, 2003. С. 174.