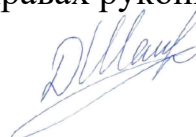


Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Ярославский государственный технический университет»

На правах рукописи



ШАНГАРЕЕВ ДМИТРИЙ РАФИКОВИЧ

ЦИКЛОАЛКЕНЫ $C_8 - C_{10}$ И СИНТЕЗ РЯДА ИХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ

2.6.10. Технология органических веществ

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук,
профессор
Антонова Татьяна Николаевна

Ярославль – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1.1 Закономерности гидрирования алициклических диенов	12
1.2. Методы получения эпоксидов циклоолефинов	27
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	40
2.1 Характеристика исходных веществ и реагентов	40
2.2 Аппаратура и методика проведения экспериментов	41
2.2.1 Аппаратура и методика проведения процесса гидрирования ненасыщенных соединений водородом в жидкой фазе	41
2.2.2 Аппаратура и методика проведения процесса получения эпоксида циклооктена прямым окислением молекулярным кислородом	42
2.2.3 Аппаратура и методика проведения процесса получения метил- норборнил-кетона с использованием пероксидных соединений в качестве окисляющих агентов	42
2.3 Методики анализов	43
ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ ЦИКЛОДИЕНОВ $C_8 - C_{10}$ В СООТВЕТСТВУЮЩИЕ ЦИКЛОАЛКЕНЫ	45
3.1 Влияние ряда факторов на процесс гидрирования циклодиенов водородом в жидкой фазе, установление ряда его кинетических закономерностей	46
3.2 Состав продуктов гидрирования в зависимости от степени превращения циклодиенов	59
3.3 Влияние природы растворителя и некоторых добавок на процесс гидрирования 5-винил-2-норборнена	65
3.4 Балансовые опыты селективного гидрирования алициклических диенов на тонкодисперсном 1% Pd/C	70
3.5 Спектральные исследования структуры 5-винил-2-норборнена, 1,5-цис,цис- циклооктадиена и продуктов их гидрирования	74
3.6 Обоснование организации процесса селективного гидрирования алициклических диенов в жидкой фазе и принципиальная технологическая схема процесса	80

ГЛАВА 4. ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛООКТЕНА И ВИНИЛНОРБОРНАНА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ИХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ	83
4.1 Каталитическое жидкофазное окисление циклооктена молекулярным кислородом в 1,2-эпоксициклооктан	83
4.1.1 Кинетические закономерности и состав продуктов реакции инициированного окисления циклооктена молекулярным кислородом	84
4.1.2 Влияние природы катализатора на процесс жидкофазного окисления циклооктена молекулярным кислородом	91
4.1.3 О возможном механизме жидкофазного каталитического окисления циклооктена молекулярным кислородом	97
4.1.4 Балансовый опыт окисления <i>цис</i> -циклооктена молекулярным кислородом	100
4.2 Жидкофазное окисление 2-винилнорборнана по двойной связи винильной группы окислителями различной природы	102
4.2.1 Изучение процесса окисления 2-винилнорборнана пероксидом водорода	102
4.2.2 Закономерности процесса окисления 2-винилнорборнана надкислотами	105
4.2.3 Влияние ряда факторов на процесс окисления 2-винилнорборнана надкислотами.....	106
4.2.4 Спектральные исследования структуры продукта окисления 2- винилнорборнана	111
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	116
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	118
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	119
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	133
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	137

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. К настоящему времени в рамках комплексной программы рационального использования нефтяных ресурсов разработан и реализован в промышленности процесс выделения и очистки одного из побочных продуктов производства этилена – циклопентадиена (ЦПД) [1, 2]. При современных масштабах производства этилена потенциальные ресурсы ЦПД весьма значительны [3]. На его основе получают **дициклопентадиен** путём реализации димеризационного процесса, **5-винил-2-норборнен** – в результате циклодимеризации ЦПД с бутадиеном-1,3 [4], а на основе последнего в результате реакции циклодимеризации – **1,5-циклооктадиен** [5]. Технология производства указанных диенов разработана и реализована на ряде производств, как в России, так и за рубежом.

В результате алициклические диены $C_8 - C_{10}$ становятся доступным сырьём, и разработка эффективных направлений их превращения в ценные потребительские продукты является актуальной задачей.

Степень разработанности темы. На кафедре общей и физической химии ЯГТУ впервые предложено [6-10] и разрабатывается оригинальное **направление использования алициклических диенов** для получения на их основе соответствующих циклоалкенов.

Гидрированные аналоги циклодиенов – циклоалкены – представляют интерес для применения в самых различных областях химии и химической технологии. В технологии органического синтеза для получения кислородсодержащих производных различной структуры, а, именно, насыщенных эпоксидов, кетонов, спиртов, диолов, алифатических дикарбоновых кислот (рисунок 1). Кислородсодержащие производные циклоалкенов могут быть использованы в производстве композитных материалов, пленочных покрытий для радиоэлектроники и вычислительной техники, в фармацевтике

(иммуномодуляторы), а также для получения жидкокристаллических и других потенциально полезных материалов.

Стадией, определяющей эффективность разрабатываемого направления, является гидрирование циклодиенов в циклоалкены водородом в жидкой фазе в присутствии тонкодисперсного палладиевого катализатора (1% Pd/C).

Тонкие композитные слои «аморфный углерод – палладий» обеспечивают наноразмерность частиц металла (20 – 900 нм) и, как следствие, высокую активность и селективность катализатора, что приближает разрабатываемую технологию получения циклоалкенов к современным ресурсо- и энерго-сберегающим технологиям.

Цель работы – исследование и разработка научных основ технологии получения винилнорборнана и циклооктена методом каталитического гидрирования 5-винил-2-норборнена (5-винил-бицикло[2,2,1]гептена-2, ВНБ) и *цис,цис*-1,5-циклооктадиена (ЦОД) водородом в жидкой фазе присутствии тонкодисперсного палладиевого катализатора (1% Pd/C) с последующим использованием их в синтезе метилнорборнилкетона и 1,2-эпоксициклооктана.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- изучить условия и кинетику процесса жидкофазного гидрирования 5-винил-2-норборнена и *цис,цис*-1,5-циклооктадиена с использованием тонкодисперсного палладиевого катализатора для его оптимизации и моделирования;
- сопоставить реакционную способность двойных связей в структурах винилнорборнена, дициклопентадиена и циклооктадиена в процессе гидрирования для обоснования возможности селективного образования на их основе соответствующих циклоалкенов – винилнорборнана и циклооктена;

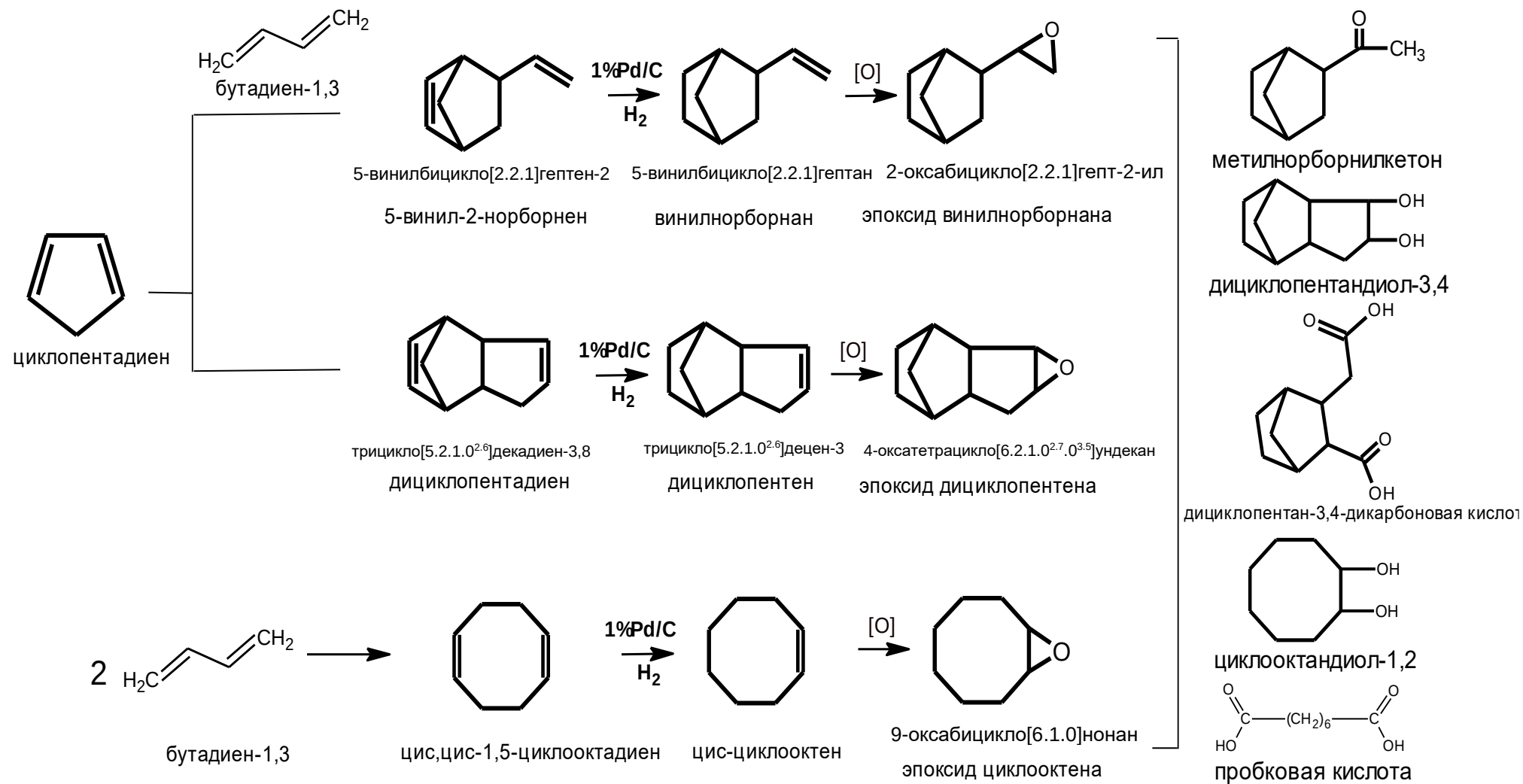


Рисунок 1 - Циклоалкены C₈ – C₁₀ и синтез ряда их кислородсодержащих производных

– оценить способность к окислению винильной группы винилнорборнана окислителями различной природы, идентифицировать образующиеся соединения с использованием современных инструментальных методов исследования их структуры;

– детальное изучить кинетические и количественные закономерности жидкофазного окисления циклооктена в эпоксид, а также определить и обосновать условия его протекания, которые обеспечивают селективное образование целевого 1,2-эпоксициклооктана.

Научная новизна. Показано, что в условиях гетерогенного катализа с использованием тонкодисперсного 1% Pd/C, суспендированного в жидкой фазе, двойные связи молекул ВНБ и ЦОД насыщаются водородом последовательно, с неравноценной скоростью, что обеспечивает возможность селективного получения винилнорборнана и циклооктена в этом процессе.

Впервые на основании экспериментальных данных и квантово-химических расчетов дана сопоставительная оценка реакционной способности двойных связей в структурах винилнорборнена (5-винил-бицикло[2.2.1]гептена-2), его аналога – дициклопентадиена (трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декадиена-3,8), а также цис,цис-1,5-циклооктадиена в процессе их каталитического гидрирования водородом в жидкой фазе.

Впервые предложена молибденсодержащая каталитическая система и установлена её регулирующая функция в процессе жидкофазного окисления циклооктена молекулярным кислородом в 1,2-эпоксициклооктан, позволяющая повысить селективность образования целевого продукта до 85-86 мол.% по сравнению с известным инициированным его окислением. Предложена возможная схема радикально-цепного механизма образования эпоксида в каталитическом процессе окисления циклооктена, указывающая на причины увеличения выхода целевого продукта.

Впервые при окислении винильной группы 2-винилнорборнана надкислотами в присутствии ряда катализаторов получен кетон – метилнорборнилкетон (ethanon-1-bicyclo[2.2.1]hept-2yl) – в качестве целевого

продукта реакции, структура которого подтверждена физико-химическими методами исследования, в частности, методом ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием высокого разрешения, а также методами ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C и ИК-спектроскопии.

Теоретическая и практическая значимость работы. Предложены, научно обоснованы и детально проработаны для практического применения методы селективного получения 2-винилнорборнана и циклооктена.

На основании анализа массообменных процессов в трехфазной системе газ-жидкость-твердый катализатор с учетом установленных нами кинетических параметров реакции гидрирования реализовано моделирование реакционного узла, представляющего собой проточный реактор периодического действия, снабженный эффективным перемешивающим устройством.

Несомненный практический интерес представляет синтезированный на основе 2-винилнорборнана метилнорборнилкетон. Получаемый на его основе амин согласно литературным данным является эффективным противовирусным средством.

Полученные научные результаты могут быть использованы для расширения представлений теоретической органической химии в области реакционной способности алициклических соединений в ряде реакций и процессов, а также развития научно-обоснованных подходов к подбору эффективных каталитических систем как в реакции гидрирования субстратов водородом в жидкой фазе, так и в реакции жидкофазного окисления.

Методология и методы исследования. Экспериментальное исследование процесса гидрирования циклодиенов водородом в жидкой фазе, а также окисление циклооктена молекулярным кислородом проводились на волюмометрической установке замкнутого типа, а также в проточном реакторе, моделирующем реактор идеального смешения. Экспериментальное исследование процесса окисления 2-винилнорборнана пероксидом водорода и надкислотами проводилось в термостатированном реакторе в гетерогенной

системе жидкость – жидкость с использованием катализатора межфазного переноса. Состав реакционных смесей определялся методом газожидкостной хроматографии. Структура полученных соединений устанавливалась с использованием спектральных методов анализа (ЯМР H^1 и C^{13} , ИК-спектроскопия), а также методом ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием высокого разрешения.

Положения, выносимые на защиту:

– Закономерности, составляющие физико-химические основы и технологические принципы каталитического гидрирования двойных связей 5-винил-2-норборнена (5-винил-бицикло[2.2.1]гептена-2, ВНБ) и 1,5-*цис,цис*-циклооктадиена (ЦОД) водородом в жидкой фазе в присутствии тонкодисперсного палладиевого катализатора, суспендированного в жидкой фазе (1%Pd/C), в сопоставлении с дициклопентадиеном (трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декадиеном-3,8, ДЦПД).

– Кинетические параметры и кинетическая модель процесса каталитического гидрирования циклодиенов в условиях псевдогомогенности реагирующей системы.

– Условия получения циклоалкенов на основе реакции гидрирования указанных циклодиенов в трехфазной системе газ – жидкость – твёрдый катализатор в проточном реакторе, моделирующем реактор идеального смешения, удобные для последующей практической реализации.

– Результаты каталитического жидкофазного окисления циклооктена молекулярным кислородом в 1,2-эпоксициклооктан с использованием каталитической системы с регулирующей функцией.

– Данные о возможности образования метилнорборнилкетона в результате окисления 2-винилнорборнена окислителями различной природы и способы его идентификации.

Достоверность и обоснованность результатов. Достоверность сформулированных научных положений и выводов обеспечивается корректным использованием методик проведения экспериментальных

исследований, а также согласованностью результатов идентификации компонентов и анализа реакционных смесей различными инструментальными методами.

Личный вклад автора заключается в обосновании цели, задач исследования, в работе с научной литературой, в выполнении широкого спектра экспериментов с последующим детальным анализом результатов и их обобщения, в расшифровке результатов физико-химических методов исследования структуры получаемых соединений, а также в подготовке к публикации научных статей и тезисов докладов.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность Ульяновскому Николаю Валерьевичу – ведущему научному сотруднику Лаборатории химии природных соединений и биоаналитики Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета им. М.В. Ломоносова – за неоценимую помощь при идентификации и установлении структуры синтезированных кислородсодержащих соединений современными инструментальными методами.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «CatalystDesign: From Molecular to Industrial Level» (Новосибирск, 2018 г.); 72-ой Всероссийской научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием (Ярославль, 2019 г.); XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019 г.); XI International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions” (Сочи, 2019 г.); VII Международной научно-практической конференции «Инновационные наукоемкие технологии» (Тула, 2020 г.); 73-ей Всероссийской научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием (Ярославль, 2020 г.); IV Российском конгрессе по катализу «Роскатализ» (Казань, 2021 г.).

Публикации. По результатам работы опубликовано 3 научные статьи, где 2 из них – в журналах из Перечня индексирующихся в международных базах цитирования **Scopus** и **WoS** и 1 статья – из Перечня рецензируемых **ВАК**. Тезисы докладов на Международных и всероссийских научных конференциях – 7.

Объем и структура диссертации. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы (123 источника), двух приложений, и включает 16 таблиц и 46 рисунков. Общий объем диссертации 145 страницы.

Первая глава диссертационной работы содержит анализ литературных сведений об особенностях и закономерностях процессов жидкофазного гидрирования непредельных углеводородов в трехфазной системе газ – жидкость – твердый катализатор, а также обзор литературы о методах получения эпоксидных соединений на основе циклоалкенов.

Во второй главе диссертации приведена характеристика исходных веществ и реагентов, описаны методики проведения экспериментов, а также методики анализа продуктов реакций, которые исследовались в настоящей работе.

В третьей и четвертой главах отражено основное содержание работы.

ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Закономерности гидрирования алициклических диенов

Процессы насыщения двойных связей непредельных соединений газообразным водородом (процессы гидрирования), как правило, осуществляются с использованием металлических катализаторов, и протекают либо в двухфазной системе газ – твердый катализатор, либо в трехфазной системе газ – жидкость – твердый катализатор [11]. При гидрировании в жидкой фазе могут быть использованы как гетерогенные, так и гомогенные катализаторы, и в последнем случае реакционная система будет включать две фазы: газ-жидкость.

Некаталитическое гидрирование практически не проводится, так как энергия диссоциации связи Н–Н в молекуле водорода очень высока (435 кДж/моль) [12].

Производство и разработка каталитически активных материалов – актуальное и интенсивно развивающееся направление, затрагивающее интересы современной неорганической, органической, физической химии, так как до ~ 90% всех процессов в современной химической промышленности протекают с участием катализаторов. Так как производство катализаторов – одна из самых загрязняющих окружающую среду промышленных отраслей, то в сфере современного материаловедения предъявляются все более конкретные требования к структурным и физико-химическим характеристикам материалов [13-14]. Современное производство катализаторов и каталитических систем стремится к повышению эффективности и экологической чистоты промышленных процессов при снижении энергоемкости и материальных затрат. Это обуславливает развитие теории синтеза неорганических, гибридных, композитных материалов с заданными характеристиками, а также поиск взаимосвязи между характеристиками материалов и областями их практического применения. Это крайне важно для

развития теоретических принципов подбора материалов под конкретные задачи. Одной из таких задач является поиск и создание эффективных каталитических систем [15-20].

Одними из наиболее распространенных катализаторов, обеспечивающих высокие показатели активности и селективности процесса гидрирования, являются катализаторы, получаемые из соответствующих органических солей металлов [21-24]. Однако использование металлоорганических соединений в промышленности сопровождается рядом экологических проблем. Это загрязнение окружающей среды различными компонентами синтеза – предшественниками активной фазы, а также органическими растворителями [25-26]. Также следует принимать во внимание необходимость энергозатрат на дополнительные промышленные блоки очистки катализаторов от органических растворителей и дальнейшую переработку/утилизацию органических отходов. В связи с этим, поиск методов получения эффективных катализаторов, использующих экологически более безопасные соединения, крайне важен и актуален.

Важнейшими характеристиками катализатора являются его каталитическая активность и селективность, которые непосредственно связаны со структурой и физико-химическими характеристиками материала.

Так как молекулярный водород в реакции гидрирования неактивен, возникает необходимость использования катализаторов для перевода водорода в атомарное состояние или его активации. Основными катализаторами в реакциях гидрирования являются так называемые платиновые металлы VIII группы периодической системы, которым относятся Ru, Rh, Pd, Co, Ni, Pt, а также их органические комплексы [27-28].

Из каталитических систем на основе благородных металлов на сегодняшний день нанесенные палладиевые катализаторы привлекают наибольшее внимание исследователей.

При этом палладиевые катализаторы превосходят другие металлы VIII группы периодической системы по показателю селективности гидрирования в

ряде случаев, а значения активности указанных металлов очень близки друг к другу [18, 29-38].

В процессах гидрирования обширно используются в качестве катализаторов также никель, железо, медь и золото.

Из литературы известно [32], что в определенных условиях (при грамотном выборе подложки катализатора и методики проведения процесса гидрирования) катализаторы на основе никеля имеют все шансы соперничать с платиновыми катализаторами, однако селективность образования целевого продукта в этом случае будет уступать катализаторам на основе рутения и палладия. Но в связи с тем, что катализаторы на основе Co, Fe, Ni, Cu являются доступными, а также достаточно перспективными по каталитическим показателям, применение таких каталитических систем обретает широкое распространение [39-44].

Структурные исследования катализаторов показали, что их структура оказывает влияние на кинетические параметры различных процессов, главным образом это заметно при увеличении дефектности кристаллической решетки металла. Изменение размера частиц катализатора в пределах от 1 нм до 5 нм и использование биметаллических катализаторов также оказывает заметное влияние на кинетику процесса [45].

Эффективность применения, например, катализатора $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в процессе гидрогенолиза метилциклопентена сильно зависит от размера его частиц. Так при изменении размера от 1 нм до 3 нм число циклов каталитического превращения за единицу времени возрастает довольно сильно. При этом если и дальше увеличивать частицы $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ до 13 нм, то значение циклов каталитического превращения за единицу времени снижаются на 30 % [18, 46-47].

Селективность образования продуктов гидрирования циклоалкенов, как и алкенов, а также их реакционная способность зависят от структуры исходного субстрата. В случае гидрирования линейных олефинов на скорость реакции (в сторону ее уменьшения) влияют алкильные заместители при двойной связи

исходного соединения. Гидрирование циклических олефинов могут сопровождаться такими побочными реакциями, как раскрытие цикла. В большей степени это прослеживается у трех- и четырехчленных циклоолефинов [7].

Применение палладиевого катализатора, например, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, в процессах гидрирования олефинов линейной структуры с *цис*-двойной связью обеспечивает ее конфигурационную изомеризацию в *транс*-двойную. Стоит отметить, что изомеризация двойных связей не влияет на их способность к насыщению водородом и таким образом гидрированию подвергается как *цис*-двойная связь, так и *транс*-двойная [7, 48-49].

Конфигурационная изомеризация сопровождает процесс гидрирования олефинов при использовании в качестве катализатора не только металлического палладия, нанесенного на оксид алюминия, но и при использовании в качестве носителя аморфного углерода (Pd/C).

Изомеризации могут подвергаться и циклические соединения с количеством атомов углерода в цикле больше шести. В этом случае такие соединения изомеризуются в циклы меньшего размера при условии, что такая структура будет более устойчива [7, 48].

Известно [50], что гидрирование 5-винил-2-норборнена с использованием в качестве катализатора иридия, рутения и родия, в том числе их смесей, нанесенных на силикагель приводит к образованию сразу нескольких продуктов реакции (рисунок 2), в связи с тем, что в этом случае гидрированию подвергается одновременно и двойная связь бициклогептенового фрагмента молекулы 5-винил-2-норборнена, и двойная связь винильной группы.

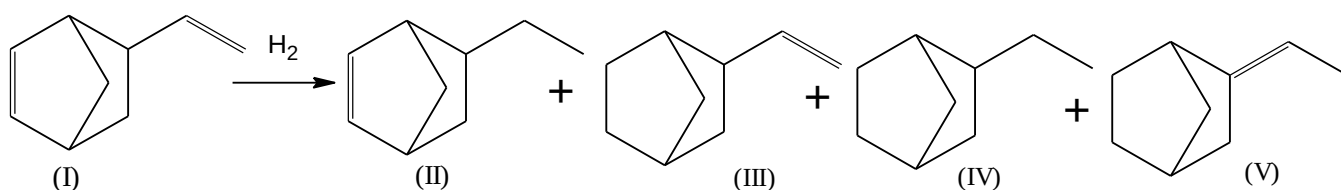


Рисунок 2 - Схема гидрирования 5-винил-2-норборнена с использованием родиевого катализатора, нанесенного на силикагель

Таким образом, основными продуктами реакции в этом случае будут являться 5-этилбицикло[2.2.1]гепт-2-ен (II), 2-винилбицикло[2.2.1]гептан (III), 2-этилбицикло[2.2.1]гептан (IV), а также 2-этилиденбицикло[2.2.1]гепт-2-ен (V), который практически не подвергается гидрированию в указанных условиях (рисунок 2).

Данные работы [50] показывают, что активность указанных катализаторов можно расположить в ряду $Ir \approx Ru \ll (nRu + Ir) < (nRh + Ir) \leq Rh$. Наличие в продуктах гидрирования 5-этилбицикло[2.2.1]гепт-2-ена и 2-винилбицикло[2.2.1]гептана объясняется тем, что на поверхности катализатора адсорбируются обе двойные связи исходной молекулы диена независимо друг от друга. Высокая активность родия, как катализатора, обеспечивает наличие в реакционной смеси полностью прогидрированный продукт 5-винил-2-норборнена - 2-этилбицикло[2.2.1]гептан, а также изомер 5-винил-2-норборнена – 2-этилиденнорборнен [50].

По данным патента [51] высокий выход винилнорборнана (III, рисунок 2) 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 [52], что при гидрировании 5-винил-2-норборнена в растворе циклогексана в присутствии палладия, нанесенного на сульфат бария в течение 6 часов при 80°C и давлении водорода 2 атм, обеспечивается выход винилнорборнана около 92% при полной конверсии исходного диолефина. Однако при использовании в качестве растворителя, метанола, несмотря на полную конверсию 5-винил-2-норборнена, селективность образования винилнорборнана резко снижается и не превышает 40%, что противоречит данным вышеприведенного патента [51].

Американскими учеными [53] исследован процесс синтеза родиевых комплексов с аминоксифиновыми лигандами – катализаторов для селективного гидрирования 5-винил-2-норборнена и его аналогов, а также представлены результаты, иллюстрирующие эффективность указанных катализаторов, которые позволяют проводить процесс гидрирования при комнатной температуре в автоклаве под давлением водорода (~7 атм). В качестве катализаторов авторы патента использовали аминоксифиновые комплексы родия. Лучший из них циклооктадиен-аминоксифиновый комплекс родия $\text{Rh}(\text{cod})-(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{BF}_4$ синтезирован лигандным обменом путем взаимодействия тетрафторбората аминоксифина с ацетилацетонатом родия (рисунок 3).

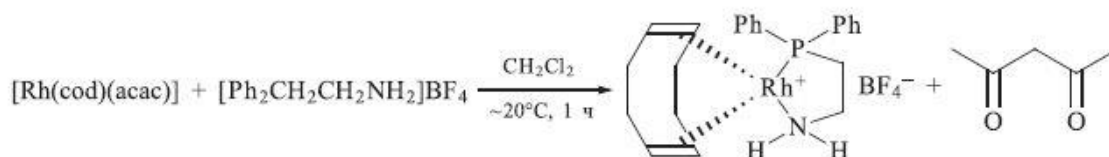


Рисунок 3 - Схема синтеза циклооктадиен-аминоксифинового комплекса родия

Использование такого катализатора позволяет проводить реакцию гидрирования 5-винил-2-норборнена в 2-винилнорборнан с конверсией 96% и селективностью 71%. В патенте [53] указывается, что этот катализатор применим не только для селективного гидрирования 5-винил-2-норборнена, но и его аналогов – 5-бутенилнорборн-2-ен и 5-гексенилнорборн-2-ен, а также для гидрирования дициклопентадиена.

Известен [54] также способ получения 2-винилнорборнана путем гидрирования 5-винил-2-норборнена без использования водорода, а, именно, гидразингидратом ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Реакция проводилась при комнатной температурев среде метанола или этанола с использованием в качестве катализатора сульфата меди. Гидразингидрат не восстанавливает в мягких условиях двойные $\text{C}=\text{C}$ -связи без использования вспомогательных реагентов

– окислителей или катализаторов разложения, в связи с чем через реакционную смесь барботировался кислород воздуха.

Данный способ позволяет получать 2-винилнорборнан с конверсией >99% и селективностью 95%.

Сульфат меди в данном процессе не является катализатором гидрирования, а катализирует лишь окислительное разложение гидразина до диимида, который и является восстановителем. В отсутствие окислителя (кислорода) гидрирование 5-винил-2-норборнена под действием гидразингидрата и соединений меди не происходит.

Гидрирование циклопентадиена до циклопентена можно осуществить с использованием в качестве катализатора формованного 1,8% Pd/Al₂O₃ (КПГ). Указанный катализатор в процессе гидрирования циклопентадиена является весьма эффективным, так как селективность образования циклопентена в этом процессе превышает 99 % при конверсии исходного диена не менее 90% [2, 7, 55].

В свою очередь свою эффективность в реакции гидрогенизации циклопентадиена проявляют и гомогенные катализаторы, в том числе комплексы Pd с азотсодержащими органическими соединениями. Одним из ярких примеров является комплекс хлорида палладия с α,α' -дипиридином, активируемый в ходе реакции NaBH₄. В этом случае степень превращения циклопентадиена достигает 62% уже через 30 минут при селективности образования целевого циклопентена близкой к количественной [55].

В работе [55] был изучен процесс гидрирования циклопентадиена в циклопентен в водной среде в присутствии в качестве катализатора комплексов кобальта с цианаминовыми соединениями.

Указанные катализаторы отличаются от других катализаторов гидрирования тем, что проявляют высокую активность в процессе насыщения двойных связей сопряженных диенов, а также полное отсутствие активности при гидрировании олефинов.

Комплексы кобальта с цианаминовыми соединениями в качестве катализаторов не нашли широкого применения на практике в связи со сложной технологией их производства, а также токсичностью и низкой производительностью [7]. Взаимодействие никель-органических солей с алюминий-триалкилами в растворе толуола приводит к образованию гомогенной каталитической системы, которая проявляет свою активность, в том числе, в процессе гидрирования циклопентадиена. В результате применения такой системы селективность образования циклопентена может достигать 98% [2].

В связи с ростом популярности каталитических процессов, а также множеству работ, посвященных разработке новых видов катализаторов для селективных процессов гидрирования циклических диенов, степень чистоты получаемого циклопентена доведена до 99 % и он может быть использован в качестве полупродукта для синтеза множества соединений, имеющих практическое применение [55]. Например, циклопентен является мономером для изготовления новых видов синтетического каучука, также известно его применение в процессе получения медицинского препарата – кетамина, который используют как средство для наркоза [55].

Селективным гидрированием 1,5-циклооктадиена с использованием палладиевого катализатора (Pd-TUD-1) может быть получен циклооктен [56]. Частицы оксида палладия в указанном катализаторе внедряются в трехмерную мезопористую кремниевую подложку, после чего катализатор активировали водородом в течении 3 часов при 300°C. Применение Pd-TUD-1 позволяет проводить реакцию гидрирования 1,5-циклооктадиена при 80°C в отсутствии растворителя с конверсией 96,8% и селективностью получения циклооктена 93,5%. Авторы работы отмечают, что оксид палладия в ходе реакции восстанавливается *in situ* до наноразмерных частиц металлического палладия.

Китайскими учеными в процессе гидрирования 1,5-циклооктадиена предложено [57] использовать легированные азотом ксерогели с различными функциональными группами (NDCX). Активные центры на поверхности

таких соединений не только присоединяют к себе наночастицы Pd, отдавая свои электроны на вакантную d-орбиталь атома палладия, но также приводят к образованию гибридных колец C – N – C. Такие кольца могут взаимодействовать с молекулами 1,5-циклооктадиена тем самым повышая активность процесса. Указанный катализатор (Pd/NDCX) приводит к образованию циклооктена с селективностью более 95%. Селективным гидрированием 1,5-циклооктадиена с применением в качестве катализатора палладия, нанесенного на оксид алюминия, можно получить целевой циклооктен с выходом ~ 98% [2, 55, 58].

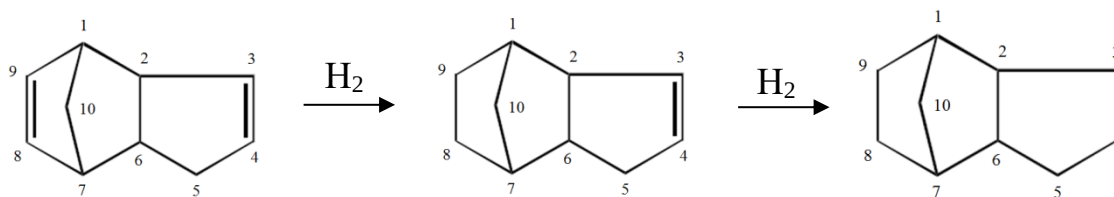
Однако селективно прогидрировать 1,5,9-циклододекатриен представляется весьма трудной задачей. Выход целевого продукта реакции – циклододецена не превышает 70 %, а с учетом образования в ходе гидрирования сложной реакционной смеси его выделение сильно усложняет процесс [55].

Для того, чтобы объяснить указанные различия в работе [55] были изучены кинетические закономерности процесса гидрирования 1,5-циклооктадиена и 1,5,9-циклододекатриена с применением алюмопалладиевого катализатора. Авторами работы [55] было установлено, что в изучаемой реакции одновременно гидрируются изолированные двойные связи субстрата, а также протекает процесс позиционной изомеризации двойных связей исходного диена с дальнейшим насыщением двойных связей этих изомеров.

Так как в отличие от 1,5,9-циклододекатриена для образования сопряженной системы двойных связей 1,5-циклооктадиена в процессе изомеризации необходима лишь двухступенчатая миграция двойной связи, то селективность образования целевого продукта в этом случае значительно повышается, что и объясняет низкую селективность гидрирования 1,5,9-циклододекатриена в сравнении с 1,5-циклооктадиеном [7].

В качестве основного продукта в процессе гидрирования дициклопентадиена (бициклического диена) может образовываться

дициклопентен, а при дальнейшем насыщении двойной связи – дициклопентан (рисунок 4) [1, 7, 59-61]:



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

Рисунок 4 - Схема последовательного насыщения двойных связей
 дициклопентадиена

В основном для селективного получения в качестве основного продукта реакции дициклопентена в процессе гидрогенизации дициклопентадиена используют металлы платинового ряда, которые по своей активности и селективности превосходят никелевые катализаторы [7].

В процессах насыщения двойных связей циклических диенов катализаторы на основе никеля становятся активными при повышении давления до $\sim 0,2$ МПа [62], однако продуктами таких процессов становятся прогидрированные по обеим двойным связям циклоалканы. Обработка поверхности катализатора соединениями, содержащими серу, в том числе сероуглерод или тиофен, позволяют модифицировать поверхность катализатора, за счет чего удастся повысить селективность никелевого катализатора [62].

Использование тонкодисперсного палладиевого катализатора (1% Pd/C), суспендированного в жидкой фазе, как было показано ранее [7, 63], позволяет получать дициклопентен в процессе гидрогенизации дициклопентадиена с высокой селективностью.

В качестве носителя в указанном катализаторе используется аморфный углерод, который создает условия для наноразмерности частиц катализатора, за счет того, что структура носителя – аморфного углерода – препятствует

спеканию частиц металла на поверхности и таким образом активными центрами катализатора становятся частицы палладия малых размеров (2,3-ядерные) [64].

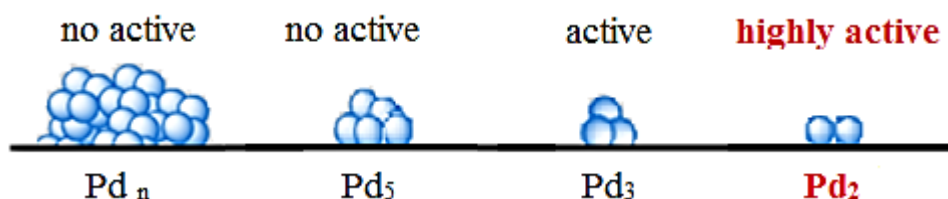


Рисунок 5 – Схема активности палладиевого катализатора

На сегодняшний день известны промышленные процессы гидрогенизации в системе газ-жидкость-твёрдый катализатор, где субстрат находится в жидкой фазе [11]. Для обеспечения необходимой площади взаимодействия в реакции гидрирования ненасыщенных углеводородов необходимо использование тонкодисперсного катализатора с наноразмерными частицами, которые становится возможным суспендировать в жидкой фазе [11]. Возможность эффективного применения указанных катализаторов в отсутствие повышенных температуры и давления обеспечивает условия для селективного гидрирования двойных связей, а также отдельных функциональных групп углеводородных соединений, и таким образом позволяет получать целевые продукты процесса с высоким выходом, а также чистотой [11].

Катализаторы группы платины, суспендированные в жидкой фазе, как отмечают авторы работы [63], являются весьма эффективными в реакциях гидрогенизации ненасыщенных соединений с различными кислородсодержащими функциональными группами, в том числе с ненасыщенными эпоксисоединениями ряда C₈-C₁₂. Наиболее эффективным в указанных выше процессах является применение тонкодисперсного палладиевого катализатора с использованием в качестве носителя аморфного углерода [63].

Для снижения издержек, а также повышения экономичности процессов гидрирования использование тонкодисперсных катализаторов особенно

привлекательно, так как для сохранения их активности, а также высокой скорости гидрирования достаточно использовать такие катализаторы с содержанием нанесенного металла в границах 0,3 – 1,0 мас. дол. % [48].

Как правило гидрирование ненасыщенных углеводородов в трехфазной системе газ-жидкость-твердый катализатор проводят с использованием растворителя. Однако при каталитическом гидрировании с применением растворителя нужно учесть возможные адсорбционные процессы на поверхности катализатора, которые могут снизить скорость реакции и ее селективность [65-66].

Растворитель влияет на скорость реакции в первую очередь за счет своей адсорбции на поверхности катализатора, а также за счет сольватации реагирующих соединений, особенно из-за образующихся водородных связей в случае использования полярных субстрата и растворителя.

Степень влияния сольватации зависит в основном от способности соединений, участвующих в реакции гидрирования, к адсорбции. Например, для таких веществ, как алкены – соединения со слабыми адсорбционными свойствами – при их сольватации и прочном удержании в растворе скорость реакции гидрирования будет заметно снижаться, за счет уменьшения плотности адсорбции на поверхности катализатора.

Выбор температурных условий в процессах селективного гидрирования ненасыщенных углеводородов является важной задачей вследствие протекания побочных реакций. Так как реакции гидрогенизации протекают с выделением тепла [65], то поиск оптимальной температуры проведения конкретного процесса с учетом минимизации экономических издержек является необходимым.

Следовательно, глубина и направленность процессов гидрогенизации ненасыщенных соединений зависит в первую очередь от выбора катализатора, в том числе и носителя, а также от условий протекания реакции.

Избирательность насыщения двойных связей особенно заметна в процессах гидрирования соединений с неравноценными двойными связями.

В таких процессах выбор условий гидрирования (катализатор и его концентрация, растворитель, давление водорода и другие факторы) является определяющим. При вариации указанных условий появляется возможность получения продукта гидрирования с разной степенью насыщения [7].

Гидрогенизация ненасыщенных соединений с использованием катализатора является сложным процессом, включающим в себя несколько стадий. Использование твердого катализатора предполагает протекание ряда стадий процесса гидрирования, основной из них является взаимодействие на поверхности катализатора адсорбированных реагента и субстрата [67].

В случае использования гетерогенного катализатора вся его поверхность имеет одинаковые концентрационные условия в том случае, когда отсутствуют внешнедиффузионные торможения, то есть процесс не лимитируется массопереносом вещества и таким образом реакция гидрирования может протекать на равнодоступной поверхности катализатора.

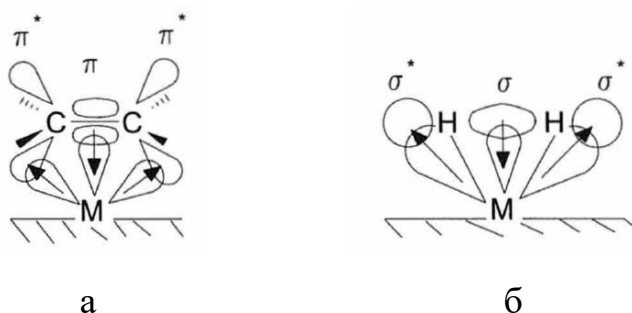
Применение тонкодисперсного катализатора, суспендированного в жидкой фазе, обеспечивает протекание реакции в отсутствии и внутридиффузионных торможений [67]. Хемосорбция (активированная адсорбция) реагента и субстрата на поверхности катализатора является одной из самых важных стадий гетерогенного катализа.

Таким образом, скорость реакции гидрирования в таком процессе будет обусловлена скоростью взаимодействия частиц на активных центрах поверхности катализатора, то есть по сути скоростью самой реакции.

Химический состав катализатора оказывает серьезное влияние на кинетику и механизм реакции гидрирования [68]. Катализаторы на основе таких металлов, как Ni, Pt и Pd в меньшей степени подвержены к способности адсорбировать полярные соединения, однако на поверхности таких катализаторов реагент легче адсорбируется по $-C-C-$ связям [69].

Во время протекания реакции каталитического гидрирования олефинов при хемосорбции субстрат образует с металлом промежуточный комплекс, что обусловлено соответствием электронных орбиталей олефина и металла.

Донорами электронов при хемосорбции олефина и водорода являются π -связь олефина и σ -связь водорода (рисунок 6), так как сродство к электрону у металла заметно больше, чем у субстрата и реагента [70, 71].



а – модель хемосорбции олефина на активном центре катализатора

б – аналогичная модель хемосорбции молекулы водорода

Рисунок 6 – Схема гидрирования олефинов на поверхности гетерогенного катализатора

Вызывает интерес одновременная адсорбция σ - и π - связи водорода и олефина, если они адсорбируются на различных активных центрах катализатора [28]. В этом случае образуется химическая связь между адсорбированными молекулами и поверхностью катализатора, которая приводит к разрыву или ослаблению связей молекулы, хемосорбированной на катализаторе, за счет перераспределения электронной плотности в образующемся комплексе [72].

Далее адсорбированные молекулы водорода и олефина, расположенные на соседних активных центрах катализатора, взаимодействуют между собой [71].

Д.В. Сокольский на основании порядка реакции разделил реакции каталитического гидрирования на 4 основных типа [27, 28].

I тип реакций отличается от других тем, что в реакциях такого типа поверхность используемого катализатора заполнена водородом, а ненасыщенный углеводород в значительной степени сольватирован в растворе. В этом случае можно наблюдать первый порядок по субстрату и нулевой по водороду, причем при широком варьировании его давления, а

стадией, определяющей скорость реакции, будет являться активация ненасыщенного углеводорода на катализаторе. В реакции такого типа энергия активации (эффективная) составляет порядка 17 – 21 кДж/моль.

В случае если адсорбция ненасыщенного углеводорода является максимальной, а поверхность катализатора заполнена водородом на 50%, то такая реакция относится ко II типу реакций гидрогенизации. В таких реакциях порядок по водороду при повышении давления до 50 – 60 атмосфер близок к первому и при дальнейшем повышении давления сменяется на нулевой, а порядок реакции по ненасыщенному углеводороду дробный или нулевой. Эффективная энергия активации зависит от структуры субстрата, но не выходит за пределы 25 – 38 кДж/моль.

Механизм такой реакции обеспечивает максимальную скорость гидрирования, а активирование субстрата и водорода на катализаторе будет являться лимитирующей стадией процесса. К реакциям такого типа относятся, например, насыщение двойных связей стирола или α -олефиновых углеводородов.

К III типу относятся те реакции, в которых ненасыщенный углеводород максимально адсорбирован на поверхности катализатора и при этом она совершенно не заполнена водородом. По водороду при увеличении давления до 20 – 30 атмосфер сохраняется первый порядок реакции, а при дальнейшем увеличении становится нулевым. Порядок реакции по субстрату – нулевой. Лимитирующей стадией в механизме реакций такого типа является активация водорода на поверхности катализатора. К III типу относят реакции гидрирования, например, фенилацетилена или других углеводородов, в структуре которых имеются сопряженные двойные связи. Эффективная энергия активации в таких реакциях равняется 46 – 54 кДж/моль.

Реакции, в которых катализатор передает электрон ненасыщенному субстрату, после чего образуется анион-радикал, относят к IV типу реакций гидрогенизации. Порядок реакции по водороду в этом случае остается первым при повышении давления до 15 – 20 атмосфер, после чего изменяется на

нулевой, а порядок реакции по субстрату, как и в реакциях III типа – нулевой. Энергия активации (эффективная) в это случае крайне мала и составляет 4 – 8 кДж/моль и по такому механизму гидрируются, например, хинон и нитробензол [7].

При изменении условий гидрирования, например, варьирование температуры или давления водорода, реакция способна протекать по разным механизмам гидрогенизации [28], что объясняет представленные в работах [73-76] данные об энергии активации гидрирования дициклопентадиена, которые при различных условиях изменяются от 3,19 до 40,9 кДж/моль.

Такие различия в энергии активации при варьировании условий одного процесса Д.В. Сокольским допускаются [48].

Следовательно, природа субстрата и применяемого катализатора, а также выбранные условия реакции определяют механизм и кинетику насыщения двойных связей непредельных соединений.

Интерес к исследованиям в области гидрирования ненасыщенных соединений до сих пор по разным причинам сохраняется, о чем говорят представленные выше результаты работ множества авторов. Вызывает особенный не только научный, но и практический интерес сопоставление процессов гидрирования ненасыщенных циклических соединений различной структуры.

1.2. Методы синтеза эпоксидов циклоолефинов различной структуры

На сегодняшний день для практического применения используют несколько методов синтеза эпоксидных соединений на основе олефинов. К ним относятся окисление олефинов молекулярным кислородом, а также использование в качестве окислителя пероксидных соединений (пероксид водорода, надкислоты и органические гидропероксиды) [77].

Но в последние годы внимание исследователей привлекают наиболее простые методы, не требующие использования органических

гидропероксидов в качестве эпоксидирующих агентов. Среди них окисление олефинов пероксидом водорода или молекулярным кислородом. Особенно привлекательным методом является метод прямого окисления олефинов, где в качестве окисляющего агента используется дешевый и доступный окислитель - молекулярный кислород. В связи с этим большое значение приобретает проблема выбора условий окисления, обеспечивающих высокий выход целевых эпоксидов, наряду с исследованием механизма их образования в процессе прямого окисления олефинов молекулярным кислородом.

В настоящее время установлено [78], что окисление олефинов молекулярным кислородом протекает по радикально-цепному механизму, имеющему индукционный период. Является общепринятым, что окиси олефинов в процессе прямого окисления образуются преимущественно в реакциях продолжения цепи при взаимодействии олефинов с пероксидными радикалами. Множество побочных продуктов реакции окисления, в том числе и циклоолефинов, объясняют часто сложным механизмом реакции.

Указывается [79], что зарождение цепей при окислении олефинов, имеющих подвижные атомы водорода, осуществляется при их взаимодействии с растворенным кислородом по тримолекулярному механизму реакции, поскольку он более вероятен, чем бимолекулярный:

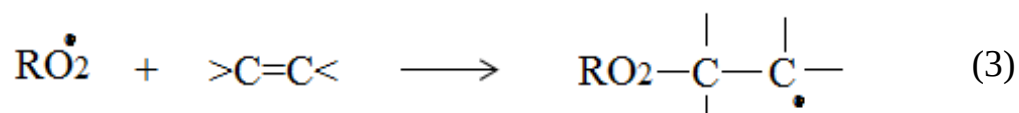


Алкильный радикал может взаимодействовать с кислородом, приводя к образованию пероксидных радикалов:

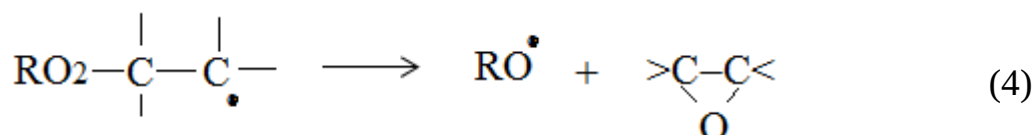


Эпоксидирование олефинов пероксидными радикалами принимается большинством исследователей в качестве основного пути образования окисей олефинов в процессах прямого окисления олефинов [78]. Реакция

взаимодействия мономерного пероксидного радикала с олефином (реакция присоединения) протекает в две стадии – присоединение радикала $RO_2^\bullet$ к олефину с образованием β -пероксиалкильного радикала:



Затем, образовавшийся пероксиалкильный радикал, распадаясь по -O-O- связи, изомеризуется с образованием основного продукта реакции – эпоксида.

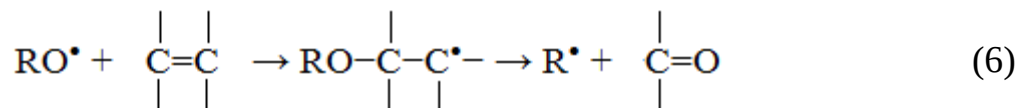
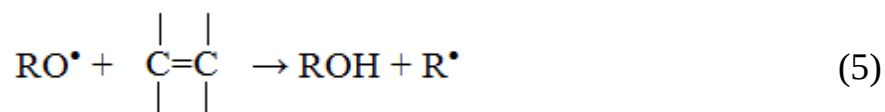


Свидетельством промежуточного образования β -пероксиалкильного радикала является отсутствие стереоспецифичности эпоксидирования олефинов алкильными пероксидными радикалами. Косвенное подтверждение возможности распада β -пероксиалкильного радикала с образованием эпоксида было получено при обнаружении окиси изобутилена в продуктах термического разложения ди-трет-бутилперекиси [78].

Согласно данным работы [78], соотношение концентраций *цис*- и *транс*-изомеров окисей октена-4 в продуктах реакции зависит от конфигурации окисляющегося олефина: из *цис*-олефина получается больше *цис*-окиси октена-4, а из *транс*-олефина – больше *транс*-окиси октена-4, и продолжительности жизни β -пероксиалкильного радикала недостаточно для достижения конформационного равновесия.

Образовавшийся при распаде неопредельный алкоксильный радикал ($RO^\bullet$) может взаимодействовать с циклоолефином по двум направлениям. Реакция (4) приводит к образованию циклического ненасыщенного спирта, а реакция (5) может привести к образованию кислот и альдегидов при

раскрытии цикла по месту двойной связи образующегося радикала с эфирной связью.



Кроме того, алкильный радикал может взаимодействовать с алкоксильным, образуя эфиры:



Таким образом, состав продуктов во многом определяется структурой окисляющегося олефина.

Обрыв цепи в окисляющихся олефинах происходит обычно в результате реакции двух радикалов с образованием молекулярных продуктов. При малом давлении существенное значение приобретают реакции рекомбинации с участием алкильных радикалов:



Однако далеко не все олефины способны подвергаться окислению молекулярным кислородом с образованием соответствующих эпоксидов.

Известен лишь один такой способ, реализованный в промышленности, а именно способ получения эпоксида этилена.

Впервые этот процесс реализован в США в промышленном масштабе в 1937 году фирмой Карбайд энд Карбон [80]. Главные фирмы-разработчики процесса - Шелл, ЮнионКарбайд, Сайентифик Дизайн, БАСФ, Ниппон Секубай, НИИ "Синтез". Несмотря на разнообразие фирм-разработчиков принципиальные технологические схемы процесса практически не отличаются друг от друга. Синтез этиленоксида прямым окислением этилена на серебряном катализаторе (рисунок 7) имеет ряд экономических преимуществ перед хлоргидринным методом (однотайдность процесса, отсутствие расхода относительно дорогого хлора, меньшее количество отходов).

И в настоящее время производство эпоксида этилена расширяется только за счет метода прямого окисления. Данный метод позволяет получать эпоксид этилена с селективностью 75 %. Известно, что в соединенных штатах америки ежегодно производят окись этилена в объеме ~ 3 млн. тонн, который является полупродуктом для получения таких соединений как этаноламин, полиэтиленгликоль и других практически полезных веществ. Имеются и другие, не менее значимые направления его использования [81].

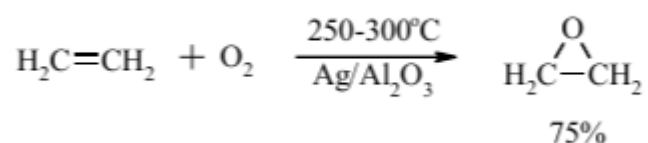


Рисунок 7 – Синтез этиленоксида прямым окислением этилена
молекулярным кислородом

В этой связи процесс прямого окисления этилена в эпоксид постоянно совершенствуется. Так указывается, что окисление этилена кислородом в паровой фазе на смешанном катализаторе (Au, Ag и Cu) при разрежении инертным газом в интервале температур 400 – 600 °С сопровождается образованием эпоксида с выходом до 90% в расчете на прореагировавший этилен.

Высокие результаты получения эпоксида этилена, обращают внимание исследователей на возможность прямого окисления в соответствующий эпоксид молекулярным кислородом и других олефинов.

Так, для получения эпоксида пропилена в качестве катализаторов также используются Cu, Ag или их оксиды тонкоизмельченные, суспендированные в дибутилфталате. Выход эпоксида пропилена на этих катализаторах около 85 %. Обнаружено, что соединения металлов переменной валентности снижают селективность образования эпоксида пропилена, а гетерогенные катализаторы на основе окислов редкоземельных элементов, Ag или щелочных металлов, нанесенных на носитель, увеличивают селективность до 80 мол. % [81]. Экономически целесообразным считается выход эпоксида пропилена не ниже 75 мол. % на израсходованный пропилен. Однако, в отсутствие катализатора в реакторах из стекла, тефлона и титана селективность прямого каталитического окисления пропилена в эпоксид не превышает 50 мол. % на израсходованный пропилен даже при малой конверсии (10-20 мол. %). При окислении пропилена образуется свыше 20 продуктов, поскольку окислению подвергаются C-H связи метильной группы в аллильном положении к двойной связи. Из такого сложного состава реакционной смеси выделение индивидуальных продуктов представляет существенные технические трудности.

При окислении линейных олефинов с большим числом атомов углерода состав продуктов окисления становится сложным, по сравнению с пропиленом, в результате чего их получение является нецелесообразным.

В то же время известен способ получения эпоксида циклогексена путем окисления последнего кислородом при 65-70°C в присутствии катализатора, содержащего соединения переходных металлов. Конверсия исходного циклогексена 50,6 - 54,9 %, селективность образования эпоксида 44,5 - 51 % [82].

Известно [83], что окисление циклогексена молекулярным кислородом может протекать в присутствии ацетилацетоната ванадила в качестве

катализатора. В этом случае основными продуктами реакции являются 2,3-эпоксидциклогексан-1-ол и 1,2-эпоксидциклогексан. Большое количество образующегося эпоксиспирта авторы работы объясняют участием катализатора в реакции продолжения цепи. В этом случае путь образования 2,3-эпоксидциклогексан-1-ола соответствует схеме, включающей комплексообразование пероксорадикала с катализатором с последующим превращением образующегося радикала в эпоксиспирт (рисунок 8).

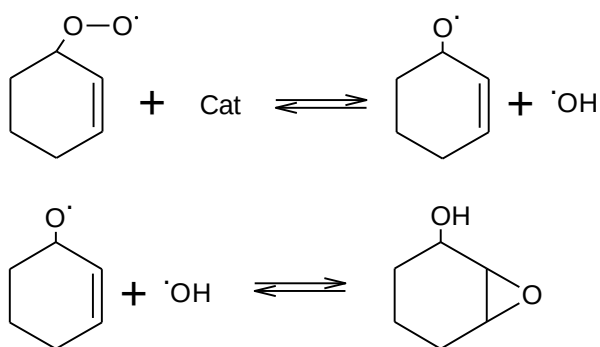


Рисунок 8 - Схема образования эпоксиспирта в процессе окисления циклогексена молекулярным кислородом

Из литературы известно [84], что процесс прямого окисления циклогексена молекулярным кислородом может быть реализован с использованием в качестве катализатора лантан-кобальтового пероксида (LaCoO_3). Такой катализатор, получаемый методом соосаждения $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{La}(\text{NO}_3)_2$ в щелочной среде, отличается большой удельной поверхностью $\sim 9 \text{ м}^2/\text{г}$ и наноразмерностью частиц (80-120 нм). Результаты работы показывают, что использование такого катализатора при температуре 50°C и давлении кислорода 0,4 МПа позволяет получать эпоксид циклогексена с селективностью 68,6% при конверсии циклогексена 64,9%.

Хорошие результаты наблюдаются при эпоксидировании циклогексена молекулярным кислородом на слоистом магний-алюминий-железном катализаторе в присутствии бензойного альдегида [85]. Эпоксидирование в этом случае не протекает по радикально-цепному механизму реакции, а осуществляется в две стадии.

На первой стадии наблюдается каталитическое окисление *in situ* бензальдегида до пероксибензойной кислоты (рисунок 9).

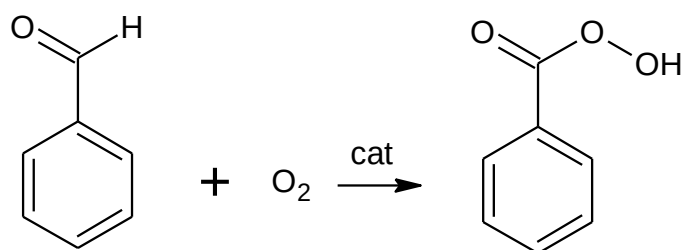


Рисунок 9 - Схема окисления бензальдегида молекулярным кислородом

Полученная надкислота участвует в окислении циклогексена до эпоксида по реакции Прилежаева (рисунок 10) с конверсией близкой к 100% и селективностью 95%.

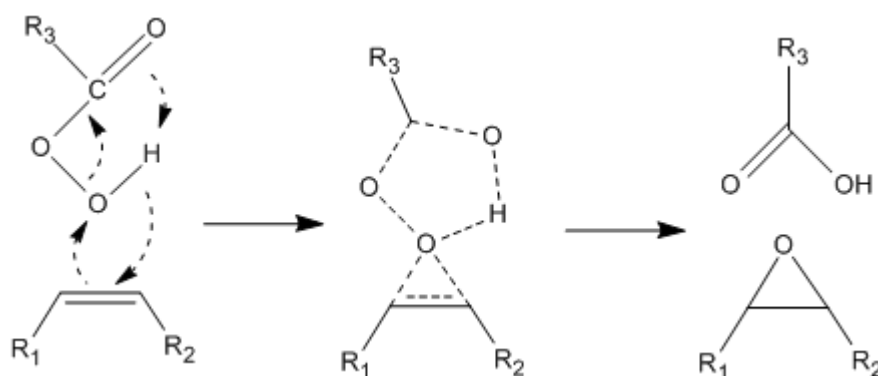


Рисунок 10 - Схема эпексидирования циклогексена пероксибензойной кислотой

Продуктами некаталитического, автоиницированного или инициированного окисления циклогексена являются гидроперекись, эпоксид циклогексена, карбонильные и полимерные соединения (323 - 373 К; 0,2 - 350 атм; ацетон, нитрилы). Выход эпоксида в этих условиях составляет 10-25 % [82]. Соединения молибдена и титана катализируют реакцию эпексидирования олефина. В присутствии каталитической системы, включающей соединения молибдена (Mo(CO)_6 , Mo_2B_5 , Mo_2B , Mo_2C) и

стеарата кобальта, окисление циклогексена дает выход эпоксида 51 % (конверсия олефина 53%). Показано также [82], что окисление циклогексена молекулярным кислородом в присутствии $\text{Mo}(\text{CO})_6$, ацетилацетоната молибденила и резината Mo (V) протекает с первоначальным образованием гидроперекиси циклогексена, которая в последовательной реакции расходуется на эпексидирование циклогексена.

Повышение стационарной концентрации гидроперекиси за счет введения в систему инициатора окисления (азодиизобутиронитрила) или растворимого соединения металла переменной валентности в значительной мере увеличивает скорость образования эпоксида (рисунок 11).

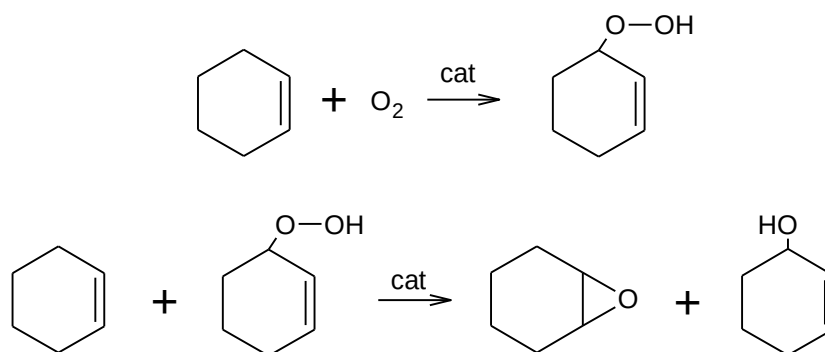


Рисунок 11 - Схема окисления циклогексена молекулярным кислородом

При окислении циклопентена 86 % исходного олефина реагирует так же по механизму отрыва аллильного атома водорода с образованием, в конечном счете, гидроперекиси циклопентена (рисунок 12) [81].

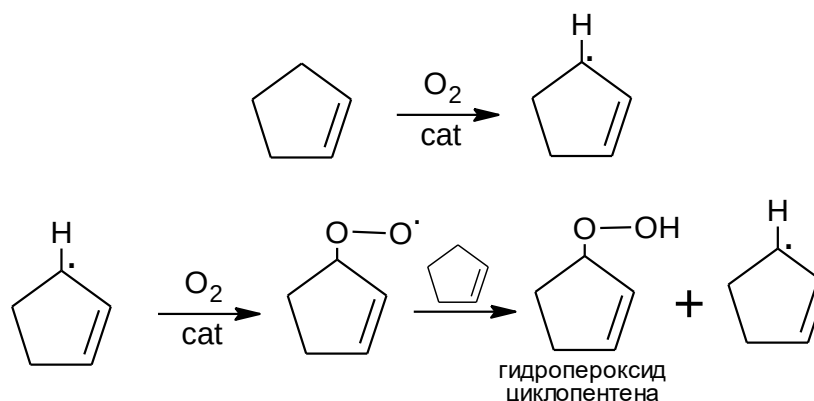


Рисунок 12 - Схема окисления циклопентена молекулярным кислородом

Необходимо отметить, что внимание ученых продолжает привлекать и процесс прямого окисления циклооктена молекулярным кислородом [78, 79, 81] несмотря на образование в этом процессе побочных продуктов окисления, таких, например, как корковый альдегид и полимеры.

Предложен метод получения эпоксида циклооктена окислением последнего кислородом воздуха при 60°C в присутствии кобальтового катализатора [86], что явилось причиной появления новых работ по изучению влияния размера цикла на механизм окисления. Было выявлено, что при окислении серии циклоолефинов от C₅ до C₈ при 50 – 80°C наблюдается постепенное изменение качественного состава продуктов окисления, что обусловлено изменением, прежде всего, механизма реакции.

Так, при окислении циклооктена (65 – 115°C) эпоксициклооктан получается с выходом 50 – 65 % (степень конверсии олефина 40 %). Наряду с эпоксидом образуются спирты, эфиры, кислоты, CO₂ и CO, а также перекиси. Окисление ускоряется инициаторами – азодиизонитрилами или катализаторами – стеаратом кобальта. Предполагается, что эпоксид циклооктена образуется по реакции ROO• с двойной связью олефина [65, 81].

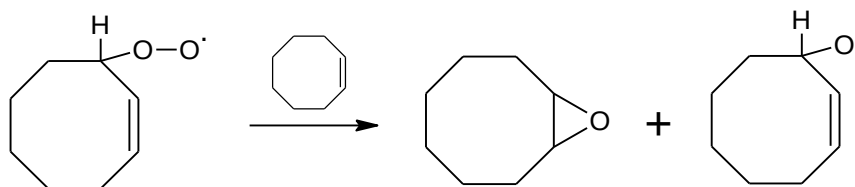


Рисунок 13 - Схема образования эпоксида циклооктена

Обобщая работы по изучению условий и механизма жидкофазного окисления циклических и линейных олефинов, авторы работы [81], отмечают, что это сложный радикально-цепной процесс, приводящий в большинстве случаев к накоплению большого числа кислородсодержащих продуктов, но в основном гидропероксидов. Однако в реакциях с участием олефинов, которые в своей структуре имеют подвижные атомы водорода, главным образом, в α-положении к ненасыщенной двойной связи, гидропероксид не единственный первичный продукт реакции.

Параллельно с гидропероксидом образуются и другие продукты реакции – эпоксид, перекиси и другие кислородсодержащие соединения (циклические перекиси, карбонильные соединения, спирты) с равным или меньшим числом атомов углерода, чем в исходной молекуле олефина. Образование последних обусловлено разрывом $\text{C} - \text{C}$ -связи. Кроме того, эпоксиды олефинов, являясь реакционноспособными соединениями, в условиях окисления подвергаются различным химическим превращениям (раскрытие и изомеризация окисного кольца, окисление метиленовых групп и др.), в результате которых образуются гликоли, эфиры и другие кислородсодержащие соединения. Состав реакционной смеси значительно усложняется с увеличением глубины окисления [81].

Основным способом повышения селективности образования продуктов окисления, а также ускорения процессов жидкофазного окисления органических соединений (в том числе и олефинов) является использование гетеро- и гомогенных катализаторов. То есть направление окисления циклоолефинов, а, следовательно, и образование тех или иных продуктов можно регулировать, используя различные катализаторы [86].

Полученные результаты в области каталитического окисления олефинов показывают, что катализаторы принимают участие практически во всех элементарных стадиях. Скорости таких процессов зависят от природы олефина, температуры, природы и концентрации катализатора.

В последние годы возросло значение смешанных катализаторов, часто называемых комбинированными (комплексными), в состав которых входят органические и неорганические соединения, оказывающие синергическое действие на окислительный процесс [87]. По эффективности в реакциях окисления чаще всего выделяют комплексы таких переходных металлов, как титан, молибден, вольфрам и ванадий, которые способны образовывать π -комплексы.

Это обусловлено тем, что в процессе окисления кристаллами комплексов $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ (где М – один из указанных металлов) имеет место

активация как металлокомплекса, так и окислителя (кислорода), заключающаяся в образовании реакционноспособных частиц самой различной природы – координационных комплексов реагентов, ион-радикальных солей, алкил- и гидропероксидов металлов, соединений с металл-углеродной связью, радикалов и других, способных с высокой скоростью взаимодействовать с различными субстратами, в том числе с алканами и алкенами, стимулируя тем самым либо их окисление, либо полимеризацию. Это говорит о широких возможностях использования сэндвичевых комплексов переходных металлов в качестве катализаторов или инициаторов именно этих превращений органических соединений под действием O_2 .

В литературе [87] приводятся данные по окислению алкенов кислородом в присутствии ареновых, и циклопентадиенильных комплексов молибдена (Ar_2Mo , $ArMo(CO)_3$, Cr_2MoCl_2) и ванадия (Ar_2V , Cr_2V , Cr_2VCl , Cr_2VI), многие из которых являются продуктами промышленного производства. Установлено, что при окислении в присутствии каталитических количеств сэндвичевых комплексов ванадия и молибдена кислородом таких алкенов, как циклогексен, гептен-1, октен-1, нонен-1 при температуре 50–90°C, в качестве продуктов окисления алкенов определены их эпоксиды, образующиеся с достаточно высоким выходом, а также соответствующие неопределенные гидропероксиды и спирты [87].

На повышение селективности процесса благоприятное влияние оказывают некоторые соединения бора и кремния [88-94]. Бориды металлов могут выполнять функцию кислотного катализа, приводя к каталитическому распаду $ROOH$ и образованию боратов с ROH , а выделяющийся активный кислород атакует двойную связь с образованием эпоксида. Соединения бора способствуют снижению скорости конденсации ROH с окисями олефина. Комплексы катализатора и кислорода были обнаружены в присутствии как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов. Отличительными чертами процессов, которые проводят в присутствии добавок, склонных к координационному взаимодействию, являются низкий температурный предел

направленного окисления, селективное накопление при определенных условиях эпоксидов, ограничение окислительно-полимеризационных реакций [81].

В настоящее время исследования процессов жидкофазного эпоксидирования олефинов в эпоксиды продолжают интересовать исследователей, работающих в этой области. В том числе, продолжается поиск каталитических систем, активирующих кислород в реакции эпоксидирования непредельных соединений, с целью повышения выхода целевого продукта.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика исходных веществ и реагентов

5-винил-2-норборнен - 5-винил-бицикло[2,2,1]гептен-2. $T_{пл}=193\text{ К}$ (-80°C); $T_{кип}=413\text{ К}$; $\rho_4^{25}=0,845$; $n_d^{25}=1,479$; Литературные данные [95]: $T_{пл}=193\text{ К}$; $T_{кип}=414\text{ К}$; $\rho_4^{25}=0,841$; $n_d^{25}=1,481$;

цис,цис-1,5-Циклооктадиен ТУ 6-09-40-1248-86.

Цис-циклооктен $T_{пл}=261,2\text{ К}$, $T_{кип}=411,2\text{ К}$; $\rho_4^{20}=0,8472$; $n_d^{20}=1,4698$.

2-пропанол. ТУ 6-09-402-87, марки “хч”. Бесцветная прозрачная жидкость с характерным запахом. $T_{кип}=341 - 342\text{ К}$, $\rho_4^{20}=0,7888$, $n_d^{25}=1,3672$. Литературные данные [95]: $T_{кип}=341,5 - 342\text{ К}$, $\rho_4^{20}=0,7890$, $n_d^{25}=1,3678$.

Толуол, марки “чда” ГОСТ 57.89-78, дополнительно подвергался кислотнo-щелoчной очистке с последующей гетерoазеотропной осушкой. $T_{кип}=383,6\text{ К}$, $\rho_4^{20}=0,8670$, $n_d^{25}=1,4970$. Литературные данные [95]: $T_{кип}=383,62\text{ К}$, $\rho_4^{20}=0,86694$, $n_d^{25}=1,49693$.

Псевдокумол – 1,2,4-триметилбензол. Бесцветная жидкость с резким запахом. $T_{пл}=229,1\text{ К}$; $T_{кип}=442,4\text{ К}$; $\rho_4^{20}=0,8758$; $n_d^{25}=1,5048$. Литературные данные [95]: $T_{кип}=442,3\text{ К}$; $\rho_4^{20}=0,8785$; $n_d^{25}=1,50484$;

Фенилциклогексан марки “хч”. $T_{пл}=279\text{ К}$; $T_{кип}=513\text{ К}$; $\rho_4^{20}=0,9485$; $n_d^{25}=1,525$; Литературные данные [95]: $T_{пл}=278\text{ К}$; $T_{кип}=511\text{ К}$; $\rho_4^{20}=0,9428$; $n_d^{25}=1,526$;

Гидропероксид третичного бутила (ГПТБ) ТУ 6-01-463-80 $T_{кип}=319\text{ К}$, $\rho_4^{20}=0,8930$, $n_d^{20}=1,4013$.

N-гидроксифталиимид (N-ГФИ) произведен фирмой Alfa Aesar.

Пероксид бензоила (ПБ) произведен фирмой Alfa Aesar.

Гидропероксид кумола (ГПК) МРТУ-38-25-86 $T_{кип}=333\text{ К}$, $\rho_4^{20}=1,061$.

Ангидрид малеиновый ГОСТ 11153-75.

Ангидрид фталевый ГОСТ 7119-77.

Ангидрид уксусный ГОСТ 5815-77.

Водорода перекись ГОСТ 177-88. Бесцветная жидкость с массовой долей основного вещества 30,0 %.

Йодид калия ГОСТ 4232-74.

Кислота уксусная ГОСТ 19814-74.

N,N-диметилформамид ГОСТ 20289-74.

Катализаторы гидрирования:

Мелкодисперсные (суспендированные) катализаторы на основе Pt, Pd, Rh, Ru, нанесенных на аморфный углерод, предоставлены ООО «ВНИПИМ», г. Тула.

Катализаторы окисления:

Стеарат кобальта ТУ 2494-02-53904859-01

Резинат марганца ТУ 6-09-4659-78

Гептамолибдат аммония ГОСТ 3765-78

Натрий вольфрамовокислый, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 18289-78.

Пропандиолат молибденила предоставлен ПАО «Нижнекамскнефтехим».

2.2 Аппаратура и методика проведения экспериментов

2.2.1 Аппаратура и методика проведения процесса гидрирования ненасыщенных соединений водородом в жидкой фазе

Гидрирование циклодиенов в циклоалкены осуществлялось в трёхфазной системе газ – жидкость – твёрдый катализатор на волюмометрической установке замкнутого типа [61], а также в проточной системе в избытке водорода. Проточная система представляет собой термостатированный реактор, моделирующий реактор идеального смешения, снабженный мешалкой, диффузором для подачи водорода, обратным холодильником с каплеотбойником, термометром.

Опыты оценивались по количеству поглощенного водорода и содержанию продуктов реакции в реакционной смеси, которые анализировались методом газо-жидкостной хроматографии. Полученные данные позволяют рассчитать эффективную скорость поглощения водорода, степень превращения (конверсию) циклодиена, выход продуктов реакции в расчете на поглощенный водород или израсходованный циклодиен.

2.2.2 Аппаратура и методика проведения процесса получения эпоксида циклооктена прямым окислением молекулярным кислородом

Окисление циклооктена молекулярным кислородом в 1,2-эпоксициклооктан осуществлялось в отсутствие растворителей при атмосферном давлении на волюмометрической установке замкнутого типа в реакторе типа «утка», а также в проточной системе в термостатированном реакторе, моделирующем реактор идеального смешения, снабженном мешалкой, термометром, диффузором для подачи кислорода и обратным холодильником с каплеотбойником.

Опыты оценивались по количеству поглощенного кислорода и содержанию в реакционной смеси продуктов реакции, которые анализировались химическими и инструментальными методами (потенциометрия, газо-жидкостная хроматография, ИК-спектроскопия).

2.2.3 Аппаратура и методика проведения процесса получения метилнорборнил-кетона с использованием пероксидных соединений в качестве окисляющих агентов

Жидкофазное окисление 2-винилнорборнана пероксидом водорода и надкислотами осуществлялось при атмосферном давлении и постоянной температуре в стеклянном реакторе, куда дозированно подавался окисляющий агент при помощи перистальтического насоса.

Получение надкислоты, использующейся в качестве окислителя в процессе получения метил-норборнил-кетона, осуществлялось в результате реакции окисления соответствующих ангидридов кислот концентрированной перекисью водорода (~ 85%).

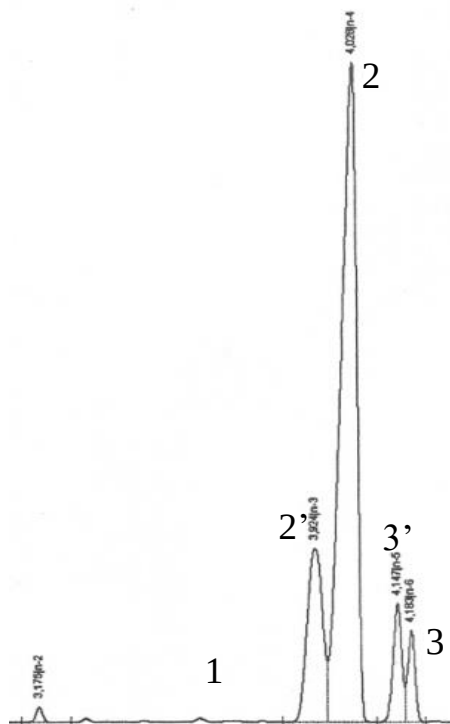
Оценка результатов поставленных опытов проводилась по составу реакционной смеси окисления. Содержание перекисных соединений определялось при помощи химических методов анализа, а кетона – с использованием газо-жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии.

2.3 Методики анализов

Определение состава продуктов реакции проводилось методом газожидкостной хроматографии на приборе Хроматэк-Кристалл 5000.2, имеющем капиллярную колонку серии CR-5, длиной 30 м и диаметром 0,32 мм, заполненную смесью 5% фенил- и 95% диметилполисилоксана с толщиной пленки 0,5 мкм. Температура испарителя 220 °С, температура колонки 70 – 160 °С, скорость подъема температуры 10 °С/мин. Скорость газаносителя (азот) 60 см³/мин. Количественное определение продуктов проводилось по методу внутреннего стандарта. Относительная погрешность хроматографического анализа не превышала 5,0 %. Типичная хроматограмма продуктов неполного гидрирования 5-винил-2-норборнена в 2-винилнорборнен и 2-винилнорборнена в этилнорборнан представлена на рисунке 13.

Подтверждение структуры полученного 2-винилнорборнана, циклооктена и 1,2-эпоксидциклооктана осуществлялось с использованием таких методов анализа, как ИК-спектрометрия, ЯМР H^1 и C^{13} .

Для регистрации ИК-спектров использовался прибор «ИК-Фурье RX-1» производства компании «Perkin Elmer».



1 – исходный эндо-винилнорборнен, 2– эндо- винилнорборнан, 2'- экзо-винилнорборнан, 3 – эндо-этилнорборнан, 3'- экзо-этилнорборнан

Рисунок 13 - Хроматограмма продуктов гидрирования винилнорборнена

Спектры ЯМР регистрировали на приборе «Bruker DRX_400» для растворов в ДМСО- d_6 при 30 °С. В качестве эталона для отсчета химических сдвигов использовали сигналы остаточных протонов растворителя в протонных спектрах ($\Delta\delta_H$ 2,50 м.д.), в качестве маркера использовали сигнал тетраметилсилана. Для съемки двумерных спектров применялись стандартные методики фирмы Bruker.

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ ЦИКЛОДИЕНОВ $C_8 - C_{10}$ В СООТВЕТСТВУЮЩИЕ ЦИКЛОАЛКЕНЫ

Процессы гидрирования органических соединений широко используются в промышленной химии для получения ценных потребительских продуктов.

В результате гидрирования 5-винил-2-норборнена по одной из двойных связей может быть получен винилнорборнан, интерес к которому обусловлен возможностью синтеза широкого набора высокоэнергетических соединений, обладающих комплексом полезных свойств (высокими импульсом и плотностью, низкими температурами замерзания) [6]. 2-винилнорборнан, в частности, используется в качестве компонента при производстве высокоплотного и высокоэнергоемкого авиационного и ракетного топлива [6].

При гидрировании двойной связи 1,5-циклооктадиена получают циклооктен, который представляет интерес в различных областях химической технологии. Ряд зарубежных фирм использует циклооктен для получения транс-полиоктенамера с торговым названием Вестенамер [96].

Эффективность применения циклоалкенов для практических целей во многом определяется селективностью их образования в процессе гидрирования. Селективное образование циклоалкенов, как отмечалось в ранее выполненных работах [9, 10], имеет место лишь при последовательном насыщении двойных связей циклодиенов. Последовательное насыщение двойных связей циклических диенов можно объяснить различием в реакционной способности этих связей, а также, в основном, спецификой механизма гетерогенного катализа, который реализуется при проведении процесса гидрирования в жидкой фазе [7, 9, 63].

В этой связи в настоящей работе детально исследован и предложен для дальнейшей практической реализации метод получения указанных циклоалкенов, который основан на реакции гидрирования соответствующих диенов водородом в присутствии тонкодисперсного палладиевого

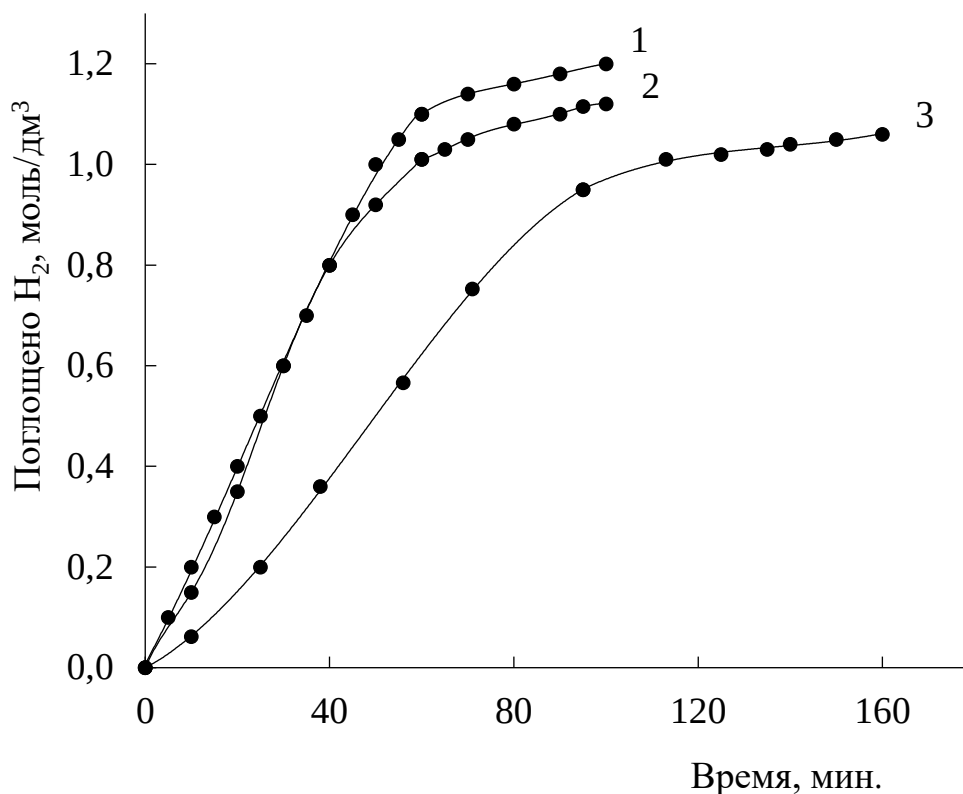
катализатора (1% Pd/C), суспендированного в жидкой фазе. Тонкие композитные слои “аморфный углерод–Pd” согласно литературным данным [97], обеспечивают наноразмерность частиц металла (20–900 нм) и позволяют проводить реакцию гидрирования в достаточно мягких условиях при атмосферном давлении, что способствует сохранению структуры исходной молекулы [61].

Изучение процесса каталитического гидрирования 5-винил-2-норборнена и 1,5-циклооктадиена проводилось с целью выбора условий селективного получения соответствующих циклоалкенов и определения его кинетических параметров для оптимизации и моделирования. Гидрированию подвергались растворы циклодиенов в ароматическом растворителе на волюмометрической установке замкнутого типа, а также в проточной системе в реакторе, моделирующем реактор идеального смешения. Содержание продуктов реакции гидрогенизации циклодиенов анализировалось при помощи приборных методов анализа, а именно, методом ГЖ-хроматографии. Также опыты оценивались по количеству поглощенного водорода. На основе полученных данных определялась степень превращения субстрата (конверсия), эффективная скорость, а также выход целевого продукта реакции в расчете на израсходованный диен или поглощенный водород.

3.1 Влияние ряда факторов на процесс гидрирования циклодиенов водородом в жидкой фазе, установление ряда его кинетических закономерностей

Анализ кинетических кривых поглощения водорода, полученных в процессе гидрирования ВНБ, ЦОД и ДЦПД на волюмометрической установке замкнутого типа (рисунок 14) показывает, что они имеют два явно выраженных прямолинейных участка, позволяющих оценить значение скоростей поглощения водорода при насыщении одной, а затем и второй двойной связи в молекулах, указанных циклодиенов. Причем, гидрирование первой двойной связи заканчивается в указанных условиях при поглощении

практически эквимольного количества водорода в расчете на взятый циклодиен, что подтверждает последовательность **насыщения двойных связей**.



Температура – 333 К; $C_{\text{кат}} = 4 \text{ г/дм}^3$; $C_{0, \text{диена}} = 1,0 \text{ моль/дм}^3$;

1 – 5-винил-2-норборнен, 2 – дициклопентадиен, 3 – циклооктадиен;

Рисунок 14 – Кинетические кривые поглощения водорода в процессе гидрирования олефинов различной структуры

Различие в скоростях насыщения двойных связей одного и того же диена указывает на **неравноценность их реакционной способности** (таблица 1). Так, при гидрировании 5-винил-2-норборнена в растворе толуола соотношение скоростей гидрирования двойных связей бициклопентенового фрагмента и винильной группы составляет примерно 2,6:1, в то время как для циклооктадиена такое соотношение составляет ~ 11:1 несмотря на то, что его двойные связи внешне кажутся равноценными.

Таблица 1 - Соотношение скоростей последовательного гидрирования двойных связей алициклических диенов в зависимости от их структуры.

Растворитель – толуол

Алициклический диен	T, K	Скорость гидрирования циклодиена ($W_{эф1}$), моль/(дм ³ ·мин)	Скорость гидрирования циклоалкена ($W_{эф2}$), моль/(дм ³ ·мин)	$\frac{W_{эф1}}{W_{эф2}}$
ВНБ	333	0,0210	0,0080	2,63
ДЦПД	333	0,0188	0,0028	6,71
ЦОД	343	0,0350	0,0031	11,2

Рассматривая реакционную способность органических молекул в химических реакциях различного характера, исследователи отмечают, что алициклические углеводороды со средним размером цикла ($C_7 - C_{12}$), содержащие двойную связь в цикле, характеризуются большей потенциальной энергией, чем их линейные аналоги, что связано как с напряжением самого цикла, так и с напряжением двойной связи [98, 99]. В изучаемой реакции каталитического гидрирования двойная связь бициклогептенового фрагмента молекулы винилнорборнена, напряжена регибридизована, обладает более высокими электроно-донорными свойствами, что и определяет её повышенную реакционную способность. В то же время двойная связь винильной группы молекулы не является напряженной, и ее электроно-донорные свойства заметно ниже. Отсюда и различие в их реакционной способности. Необходимо отметить, что двойные связи бициклогептенового фрагмента молекул ВНБ и ДЦПД гидрируются в сопоставимых условиях практически с равной скоростью (0,021 и 0,019 моль/дм³·мин, таблица 1), т.е. реакционная способность двойной связи определяется, прежде всего, её природой, но не структурой молекулы в целом.

Существенное различие в скоростях гидрирования двойных связей циклооктадиена (11:1), казалось бы, внешне равноценных по своей напряженности, может быть связано с возможными трансанулярными взаимодействиями, характерными для средних циклов. В молекуле циклооктадиена (в «тесном» цикле средней величины) вследствие его напряжения регибридизованные двойные связи противоположных сторон цикла сближены, и электроны, образующие эти связи, могут взаимодействовать между собой через кольцо. Это взаимодействие становится аналогичным взаимодействию электронов сопряженных двойных связей [98]. В тоже время известно, что основной особенностью сопряженной системы двойных связей является то, что она реагирует как единое целое. Поскольку в молекуле циклооктена такого сопряжения нет, его двойная связь гидрируется с существенно меньшей скоростью.

Сопоставление реакционной способности двойных связей гидрируемых алициклических диенов в настоящей работе устанавливалось также, в результате квантово-химических расчетов энергетических и структурных параметров их молекул. Для этого был использован квантово-химический метод (DFT-моделирование) в базисе *ab initio* / 6-31 G** (см. Приложение 1 к настоящей работе). Приведенная оценка реакционной способности двойных связей дициклопентадиена, 5-винил-2-норборнена и циклооктадиена этим методом в определенной степени подтверждает полученные экспериментальные данные.

Прямолинейный характер кинетических кривых поглощения водорода свидетельствует о том, что по мере расходования исходных циклодиенов, т.е. несмотря на изменение их концентрации в растворе, скорость гидрирования остаётся величиной постоянной и, таким образом, **порядок реакции по диену является нулевым.**

Для реакции нулевого порядка её продолжительность до достижения полной степени превращения исходного реагента зависит от его начальной концентрации в растворе. В этой связи для реализации процесса гидрирования

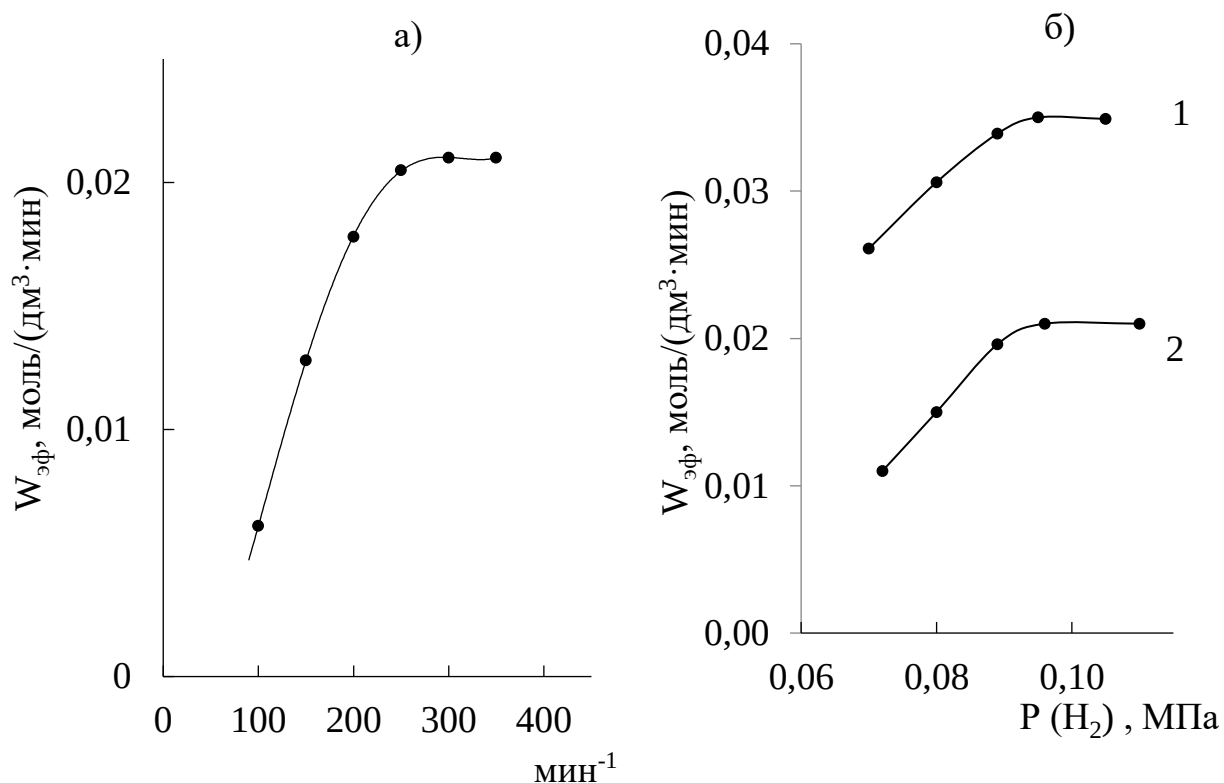
циклодиенов на практике нами предлагается использовать растворы диенов с концентрацией 30 мас.дол.% ($\sim 2,0$ моль/дм³) для того, чтобы обеспечить достаточный съем продукта с единицы объёма реактора в единицу времени. В то же время исследование процесса проводилось и при использовании разбавленных растворов.

Согласно представленным данным процесс гидрирования алициклических диенов при относительно низкой температуре протекает достаточно эффективно. В указанных условиях (рисунок 14) насыщение первой двойной связи с образованием соответствующего циклоалкена, завершается в течение 60 – 100 минут в зависимости от природы диена.

Для обеспечения кинетического режима протекания процесса гидрирования в трехфазной системе газ–жидкость–твердый катализатор при использовании тонкодисперсного катализатора требуется интенсивное перемешивание реакционной смеси, при котором реализуется состояние её псевдогомогенности. В этой связи было изучено влияние **эффективности перемешивания** на скорость процесса гидрирования ВНБ и ЦОД при его проведении на волюмометрической установке замкнутого типа, а также в проточной системе. На рисунке 15а представлена зависимость скорости поглощения водорода в процессе гидрирования ВНБ от числа качаний реактора. Полученные результаты показывают, что при числе качаний реактора 250 мин⁻¹ достигается необходимый режим перемешивания, при котором скорость поглощения водорода перестаёт зависеть от этого фактора. В реакторе проточного типа такой эффект наблюдается при частоте вращения мешалки не менее 600 мин⁻¹ (показания тахометра). Очевидно, что при указанной интенсивности перемешивания достигается максимальное насыщение жидкой фазы и поверхности катализатора водородом и, следовательно, проведение процесса в отсутствие внешнедиффузионных, и внутридиффузионных торможений.

Для сокращения расхода водорода в реакции гидрирования изучаемых циклодиенов, осуществляемой в реакторе периодического действия, где имеет

место проток H_2 , становится целесообразным снижение **парциального давления водорода** в газовой смеси при определенной скорости ее подачи, если при этом будет соблюдаться кинетический режим протекания реакции.



а: температура – 333 К;
растворитель – толуол; $C_{кат} = 4$ г/дм³;

б: 1 – ЦОД; $T = 343$ К;
растворитель толуол; $C_{кат} = 6$ г/дм³;
2 – ВНБ; $T = 333$ К; растворитель
– толуол; $C_{кат} = 4$ г/дм³;

Рисунок 15 – Зависимость скорости гидрирования 5-винил-2-норборнена от частоты качаний реактора кинетической установки замкнутого типа (а) и влияние парциального давления водорода на скорость процесса гидрирования 5-винил-2-норборнена и 1,5-циклооктадиена (б)

Влияние парциального давления водорода в газовой смеси на скорость поглощения водорода при гидрировании 1,5-циклооктадиена и 5-винил-2-норборнена на волунометрической установке замкнутого типа представлено на рисунке 15б. Изменение парциального давления водорода достигалось путем смешения его с азотом в градуированной газовой бюретке, где

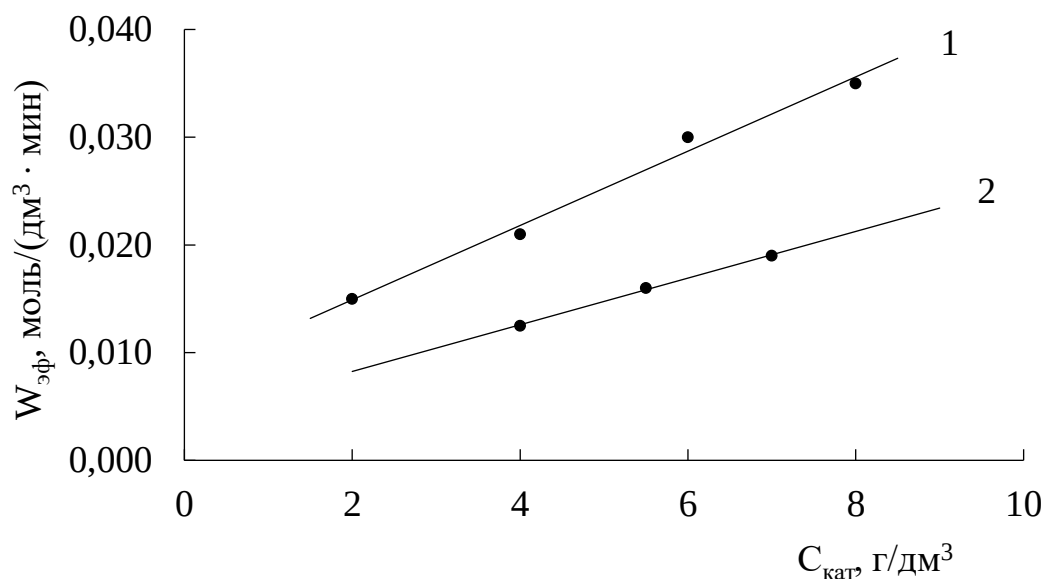
фиксирувалась объемная доля водорода в газовой смеси и, следовательно, его мольная доля.

Как видно из данных, представленных на рисунке 15б, с увеличением парциального давления водорода в азотно-водородной смеси в пределах 0,06...0,090 МПа скорость гидрирования пропорционально возрастает, достигая максимального значения при парциальном давлении водорода равном атмосферному. Полученные данные свидетельствуют о том, **что порядок реакции по водороду** в пределах его парциальных давлений 0,06...0,090 МПа **является первым, а затем он меняется на нулевой**, поскольку при дальнейшем увеличении парциального давления до 0,11 МПа скорость поглощения водорода перестает зависеть от этого фактора.

В связи с тем, что при давлении близком к атмосферному достигается максимальная концентрация водорода на поверхности катализатора, становится целесообразным проводить процесс гидрирования водородом диенов в жидкой фазе без дополнительного его разбавления инертным газом.

С целью выбора оптимальной **концентрации катализатора** гидрирования диенов процесс гидрирования 1,5-циклооктадиена и 5-винил-2-норборнена в целевые циклоалкены с использованием тонкодисперсного палладиевого катализатора проводилось при температуре 333 К в растворе толуола. Концентрация катализатора варьировалась в пределах 3-8 г/дм³ (рисунок 16).

Как следует из представленных данных рисунка 16, скорость поглощения водорода при гидрировании как винилнорборнена, так и циклооктадиена растет пропорционально увеличению концентрации катализатора (**первый порядок реакции по катализатору**), но не слишком резко. Поэтому, учитывая стоимость катализаторов платиновой группы, нами рекомендуется проводить процесс гидрирования исходных циклодиенов при концентрации катализатора 4-6 г/дм³.



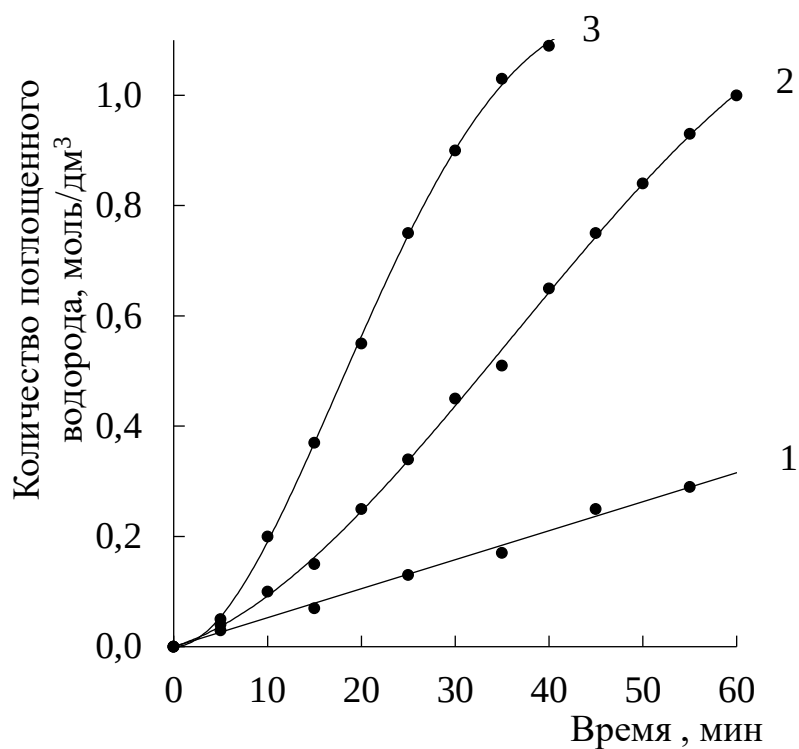
Растворитель -толуол, Температура – 333 К,

$C_{0 \text{ ВНБ}} = 2,21 \text{ моль/дм}^3$; $C_{0 \text{ ЦОД}} = 1,04 \text{ моль/дм}^3$;

1 – ВНБ; 2 – ЦОД;

Рисунок 16 – Зависимость скорости поглощения водорода от концентрации катализатора в процессе гидрирования циклодиенов

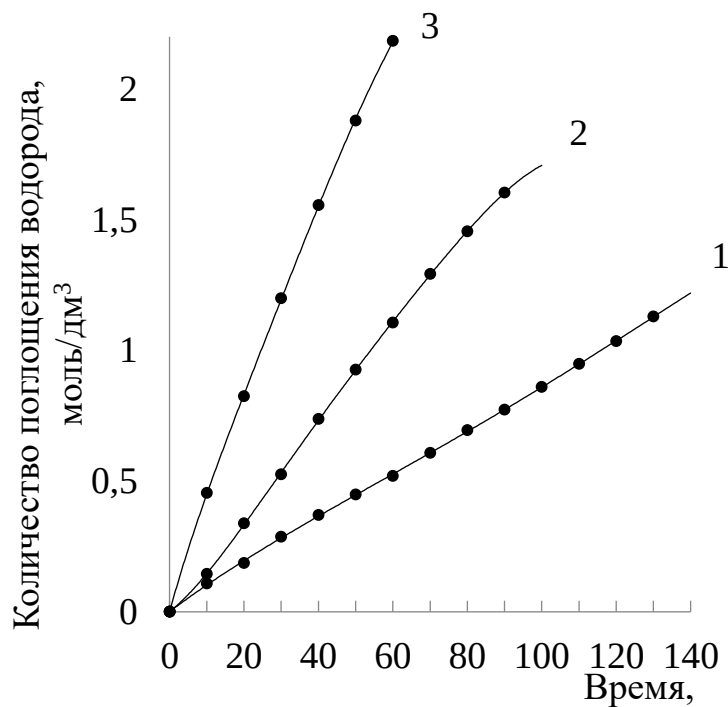
Влияние температуры реакции на скорость насыщения двойных связей 1,5-циклооктадиена и 5-винил-2-норборнена показано на рисунках 17 и 18. Поскольку двойные связи указанных алициклических диенов в сопоставимых условиях гидрирования отличаются по своей реакционной способности (рисунок 14) изучение влияния этого фактора на процесс гидрирования проводилось в несколько отличающихся для них внешних условиях. Согласно представленным на рисунке 17 данным, эффективное течение реакции гидрирования 1,5- циклооктадиена наблюдается в интервале температур 323К–343К при концентрации катализатора (1% Pd/C), равной 6 г/дм³.



Растворитель – толуол, $C_{\text{кат}} = 6 \text{ г/дм}^3$, $C_{0, \text{цод}} = 1,04 \text{ моль/дм}^3$

Температура, К: 1 – 323; 2 – 333; 3 – 343

Рисунок 17 - Влияние температуры на процесс гидрирования 1,5-циклооктадиена



Растворитель – толуол, $C_{\text{кат}} = 4 \text{ г/дм}^3$, $C_{0, \text{внб}} = 2,21 \text{ моль/дм}^3$;

Температура, К: 1 – 313, 2 – 323, 3 – 333

Рисунок 18 - Влияние температуры на процесс гидрирования 5-винил-2-норборнена

В то же время гидрирование 5-винил-2-норборнена протекает с высокой, но контролируемой скоростью в интервале температур 313К – 333К, при заметно меньшей концентрации катализатора, равной 4 г/дм³ (рисунок 18).

Графическая обработка кинетических кривых поглощения водорода в соответствии с уравнением Аррениуса позволила вычислить кинетические параметры реакции гидрирования циклодиенов. Представленные в таблице 2 значения эффективной энергии активации (52,1 - 63,9 кДж/моль), температурного коэффициента Вант-Гоффа ($\gamma \sim 2,0$) показывают, что выбранные условия гидрирования диенов по одной из двойных связей с образованием соответствующих циклоалкенов обеспечивают протекание процесса в кинетической области.

Таблица 2 – Кинетические параметры процесса гидрирования алициклических диенов C₈ – C₁₀

Растворитель – толуол

Т, К	Wэф, моль/ (дм ³ ·мин)	Eэф, кДж/моль	Коэффициент Вант-Гоффа, γ
5-винил-2-норборнен			
313	0,00923	62,36 ± 3,12	2,05
323	0,01840		
333	0,03888		
1,5-циклооктадиен			
323	0,0086	63,9±2,5	1,99
333	0,0178		
343	0,0343		
дициклопентадиен [7]			
323	0,0096	52,1±2,6	1,86
328	0,0134		
333	0,0188		

Было установлено также, что степень превращения циклодиена в процессе гидрирования в молярном отношении соответствует количеству водорода, поглощенного на данный момент времени, и скорость исчерпывания диена, таким образом, равна скорости поглощения водорода. На рисунке 19 показаны кинетические кривые расходования дициклопентадиена и дициклопентена при раздельном их гидрировании при температурах 333К и 343К (рисунок 19а) и значения скоростей этого процесса (рисунок 19б) [7].

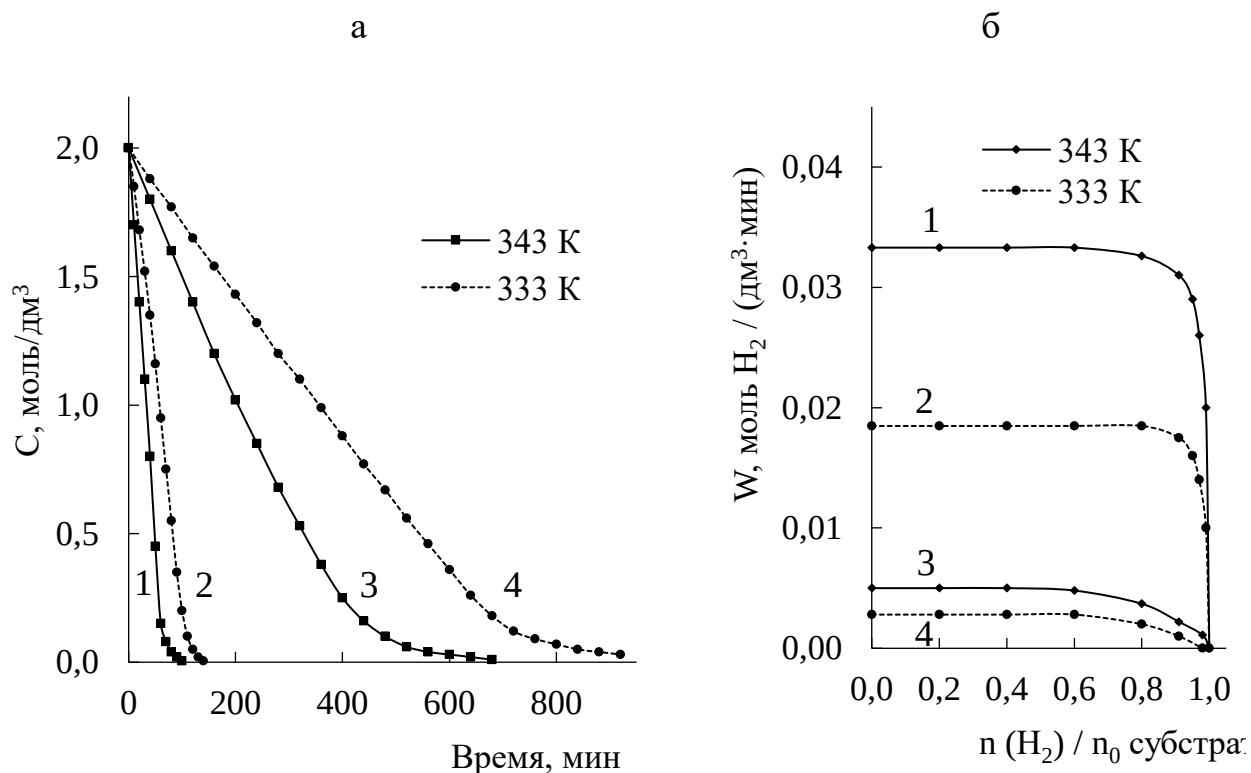


Рисунок 19 – а) Кинетические кривые расходования субстрата в процессе гидрирования ДЦПД (1, 2) и ДЦПена (3, 4),

б) Скорость расходования ДЦПД (1, 2) и ДЦПена (3, 4) в зависимости от температуры

Сопоставление данных по скоростям гидрирования, представленных в таблице 2 и на рисунке 19б свидетельствует об их практическом совпадении и, как следствие, о высокой селективности этого процесса.

Полученные в настоящем разделе результаты показывают, что по своим кинетическим параметрам изучаемая реакция в трёхфазной системе в

условиях псевдогомогенности протекает в кинетическом режиме и в соответствии с классификацией Сокольского [28], относится к III типу реакций гидрогенизации. Лимитирующей стадией реакций этого типа является активация водорода на поверхности катализатора, что становится возможным в том случае, когда водород и субстрат адсорбируются на различных участках поверхности катализатора.

В условиях гомогенного катализа кинетическое уравнение реакции в соответствии с найденными значениями порядка реакции по отдельным реагентам (диену, катализатору и водороду) приобретает вид:

$$w = k \cdot C_{\text{диен}} \cdot C_{\text{кат}} \cdot C_{\text{H}_2}$$

или при постоянстве концентрации катализатора

$$w_{\text{эф}} = k_{\text{эф}}, \text{ где } k_{\text{эф}} = k \cdot C_{\text{кат}}$$

Как известно, в гетерогенном катализе основным кинетическим законом является закон действующих поверхностей.

$$w = k \cdot \theta_{\text{диен}} \cdot \theta_{\text{H}_2}$$

$\theta_{\text{диен}}$ и θ_{H_2} – доля активных центров, занятых молекулами винилнорборнена или циклооктадиена и водорода соответственно (поверхность насыщения).

Если молекулы диена и водорода адсорбированы на различных участках поверхности катализатора, то уравнение Лэнгмюра–Хиншельвуда, связывающее поверхность насыщения (θ) с концентрацией реагентов (C), приобретает следующий вид:

$$\theta_{\text{H}_2} = \frac{b_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{H}_2}}{1 + b_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{H}_2}} \qquad \theta_{\text{диен}} = \frac{b_{\text{диен}} \cdot C_{\text{диен}}}{1 + b_{\text{диен}} \cdot C_{\text{диен}}}$$

где $b_{\text{диен}}$, b_{H_2} – константы равновесия процесса адсорбции реагентов соответственно.

Нулевые порядки по циклодиену и водороду, установленные нами, реализуются в том случае, когда степень заполнения поверхности

катализатора как циклодиеном, так и водородом максимальна, то есть в том случае, когда константа равновесия их адсорбции (b) достаточно велика.

При высоких значениях константы равновесия адсорбции $b \cdot C \gg 1$ скорость реакции практически равна константе равновесия, что и наблюдается на практике.

$$b \cdot C \gg 1 \Rightarrow \theta = 1, \text{ тогда:}$$

$$W_{\text{эф}} = k_{\text{эф}}, \text{ где } k_{\text{эф}} = k \cdot C_{\text{кат}}$$

Таким образом, кинетическая модель реакции гидрогенизации алициклических диенов, имеющих регибридизованную двойную связь, с использованием тонкодисперсного катализатора с нано-размерными частицами металла, которая протекает в избытке водорода, имеет простой вид. Эта модель адекватно описывает полученные экспериментальные данные. Кинетика гидрирования диенов моделируется в соответствии с приведенным уравнением при его реализации и в реакторе идеального смешения, что подтверждается данными о последовательности образования продуктов реакции в процессе их гидрирования в проточной системе (см. раздел 3.2).

Нами установлено, что 1% Pd/C легко отделяется от продуктов гидрирования и может быть многократно использован в данном процессе, то есть, возможен рецикл этого катализатора без какой-либо дополнительной регенерации.

Обобщение полученных в этом разделе результатов позволяет рекомендовать условия гидрирования циклодиенов, удобные для дальнейшей практической реализации по ресурсосберегающей технологии и обеспечивающие получение целевых циклоалкенов с высокой степенью селективности при контролируемой скорости реакции.

5-винил-2-норборнен: Растворитель – толуол, $C_{0 \text{ ВНБ}} - 2,2 \text{ моль/дм}^3$, ($\sim 30 \text{ мас. дол.}\%$), $C_{\text{кат}} - 4 \text{ г/дм}^3$, температура- 333 К;

1,5-циклооктадиен: Растворитель – толуол, $C_{0 \text{ ЦОД}} - 2,1 \text{ моль/дм}^3$, ($\sim 30 \text{ мас.}$

дол%), $C_{\text{кат}}$ - 6 г/дм³, температура- 343 К;

Полученные данные о возможности проведения реакции в интервале достаточно низких температур соответствуют известным литературным сведениям [11], где указывается, что скорость гидрирования ряда соединений в газожидкостном реакторе с суспендированным катализатором при интенсивном перемешивании обычно на один – два порядка выше, чем в паровой фазе. Проведение подобных процессов при низких температурах способствует уменьшению энергоёмкости, что определяет их промышленную значимость [100].

3.2 Состав продуктов гидрирования в зависимости от степени превращения циклодиенов

Получаемый по реакции Дильса – Альдера и выпускаемый в качестве товарного продукта 5-винил-2-норборнен является преимущественно *эндо*-изомером, т.к. его структура энергетически более выгодна по сравнению с *экзо*-структурой. При изучении влияния продолжительности реакции на процесс его гидрирования в растворе толуола в проточном реакторе идеального смешения при последовательном насыщении двойных связей было установлено, что на первой стадии целевой 2-винилнорборнан образуется в виде двух изомеров – *экзо*- и *эндо*-. При дальнейшем их гидрировании (вторая стадия) в свою очередь образуется этилнорборнан, существующий также в виде двух изомеров (рисунок 20).

Об образовании изомеров винилнорборнана и этилнорборнана свидетельствуют данные, полученные в результате анализа продуктов гидрирования ВНБ при различных степенях его превращения методом газожидкостной хроматографии (рисунок 21).

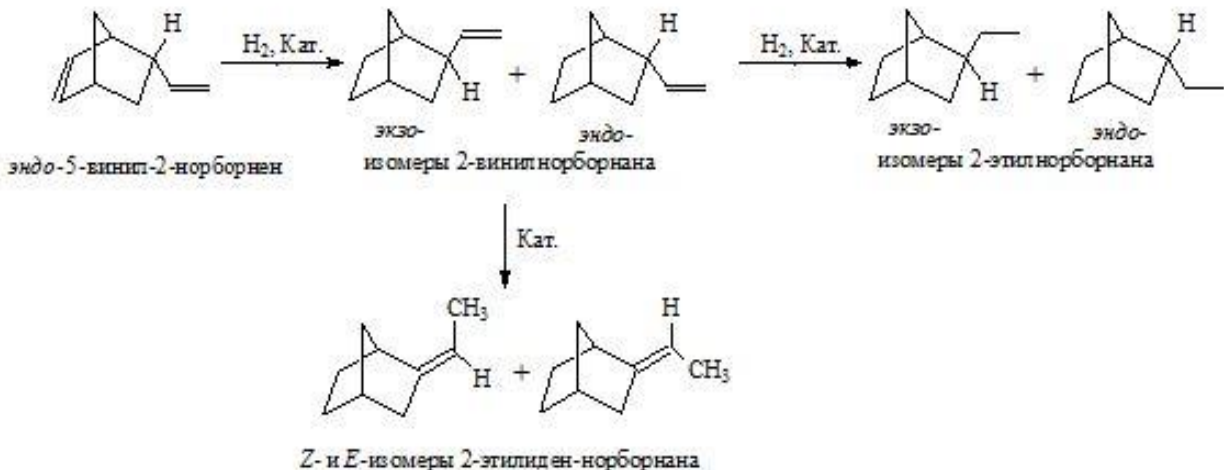


Рисунок 20 – Схема образования продуктов гидрирования ВНБ

Так, при поглощении 0,3 моль H_2 в расчете на 1,0 моль ВНБ в процессе его гидрирования на палладиевом катализаторе, в составе продуктов (рисунок 21а) наряду с исходным 5-винил-2-норборненом (1) содержатся два продукта его гидрирования (2 и 2'), которые являются конформерами 2-винилнорборнана.

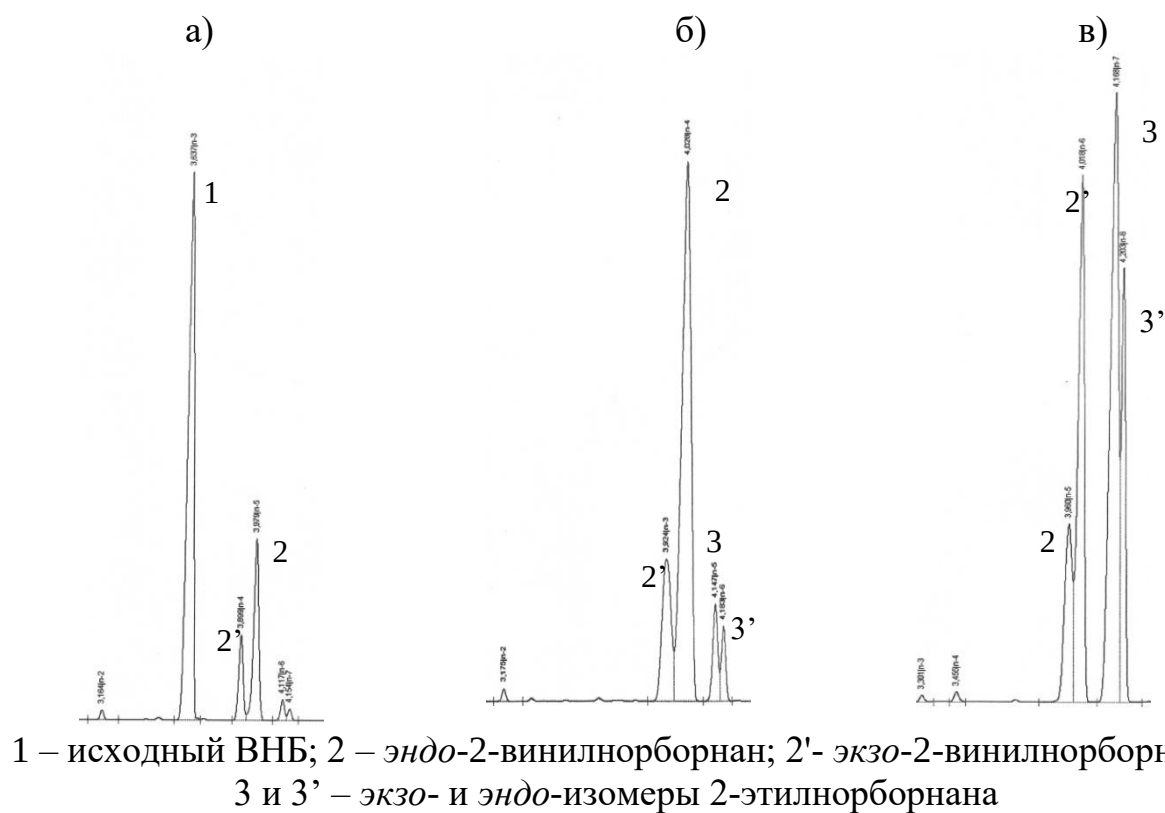


Рисунок 21 - Хроматограммы продуктов гидрирования ВНБ при различных количествах поглощенного водорода, моль H_2 /моль ВНБ: (а) 0,3; (б) 1,1; (в) 1,4

Наличие этих продуктов свидетельствует о том, что палладиевый катализатор в процессе гидрирования проявляет изомеризирующие свойства, которые отмечались и ранее в процессе гидрирования ряда функционально замещённых алициклических соединений [101].

При поглощении 1,1 моль H_2 в расчете на 1,0 моль ВНБ достигается полная конверсия исходного диена и продуктами гидрирования являются целевой 2-винилнорборнан - смесь *эндо*- и *экзо*-, образующихся в соотношении 3,7:1 соответственно (таблица 3). В продуктах гидрирования наряду с ними содержится незначительное количество конформеров 2-этилнорборнана. Их образование гарантирует полное исчерпывание исходного ВНБ (степень превращения 100%), но снижает выход целевого 2-винилнорборнана до 85,3 мол. %.

Таблица 3 – Состав продуктов гидрирования 5-винил-2-норборнена в зависимости от степени превращения. Растворитель – толуол.

моль H_2 :моль ВНБ	Содержание изомеров винилнорборнана, %		Соотношение изомеров	Содержание изомеров этилнорборнана%		Соотношение изомеров
	<i>экзо</i> -	<i>эндо</i> -		<i>экзо</i> -	<i>эндо</i> -	
0,30:1	8,1	19,5	1:2,5	1,8	0,9	1:0,5
0,61:1	15,8	42,4	1:2,68	2,1	1,2	1:0,57
0,95:1	16,5	61,2	1:3,7	4,3	2,4	1:0,56
1:1	18,2	67,1	1:3,69	9,3	5,4	1:0,58
1,4:1	14,1	27,9	1:1,98	38,2	19,8	1:0,52

*селективность образования 2-винилнорборнана – 85,3 мол. %

При дальнейшем гидрировании продукты полного насыщения исходного 5-винил-2-норборнена – конформеры 2-этилнорборнана (3, 3') образуются уже в значительном количестве (рисунок 21 в). Интересно отметить, что соотношение конформеров (изомеров) винилнорборнана и

этилнорборнана изменяется в зависимости от глубины превращения исходного ВНБ (таблица 3).

В качестве действительно побочного продукта в продуктах гидрирования в минимальном количестве образуется этилиденнорборнан, по-видимому, вследствие изомеризации винилнорборнана на том же катализаторе (рисунок 20).

В литературе указывается [50], что двойная связь 2-этилиденнорборнана, будучи трехзамещенной, практически не гидрируется и является к тому же каталитическим ядом, адсорбируясь на поверхности катализатора и дезактивируя его каталитические центры.

Не случайно, поэтому при степени превращения ВНБ 140% процесс гидрирования останавливается, препятствуя тем самым полному превращению 2-винилнорборнана в этилнорборнан.

На рисунке 22 представлены кинетические кривые расходования исходного ВНБ, а также накопления продуктов в процессе его гидрирования. Их графический анализ показывает, что изучаемая реакция является типичным примером последовательной реакции, отличающейся тем, что промежуточный и конечный продукт гидрирования представляют собой смесь конформеров.

Полученные результаты показывают, что при селективном течении реакции для повышения выхода целевого продукта гидрирования от 85,3 мол.% до максимально возможного путем исключения образования примесей этилнорборнана, необходима более четкая дифференциация скоростей насыщения двойных связей бициклогептенового фрагмента и винильной группы молекулы 5-винил-2-норборнена.



1 – ВНБ; 2 – *эндо*-2-винилнорборнан; 2' – *экзо*-2-винилнорборнан;
3 и 3' – *экзо*- и *эндо*-изомеры 2-этилнорборнана

Растворитель – толуол; $C_{\text{кат}} = 4 \text{ г/дм}^3$; $C_0 \text{ ВНБ} = 2,21 \text{ моль/дм}^3$;

температура 333 К;

Рисунок 22 - Кинетические кривые расхода ВНБ и накопления продуктов в процессе его гидрирования

В процессе последовательного насыщения двойных связей 1,5-циклооктадиена дифференциация скоростей 1-ой и 2-ой стадии гидрирования является более четкой (рисунок 23).

В результате по завершении 1-ой стадии продукты гидрирования содержат целевой циклооктен с небольшой примесью циклооктана (рисунок 23б).

Выход циклооктена в этом случае составляет 98 – 99 мол.% при практически полном исчерпывании исходного диена.

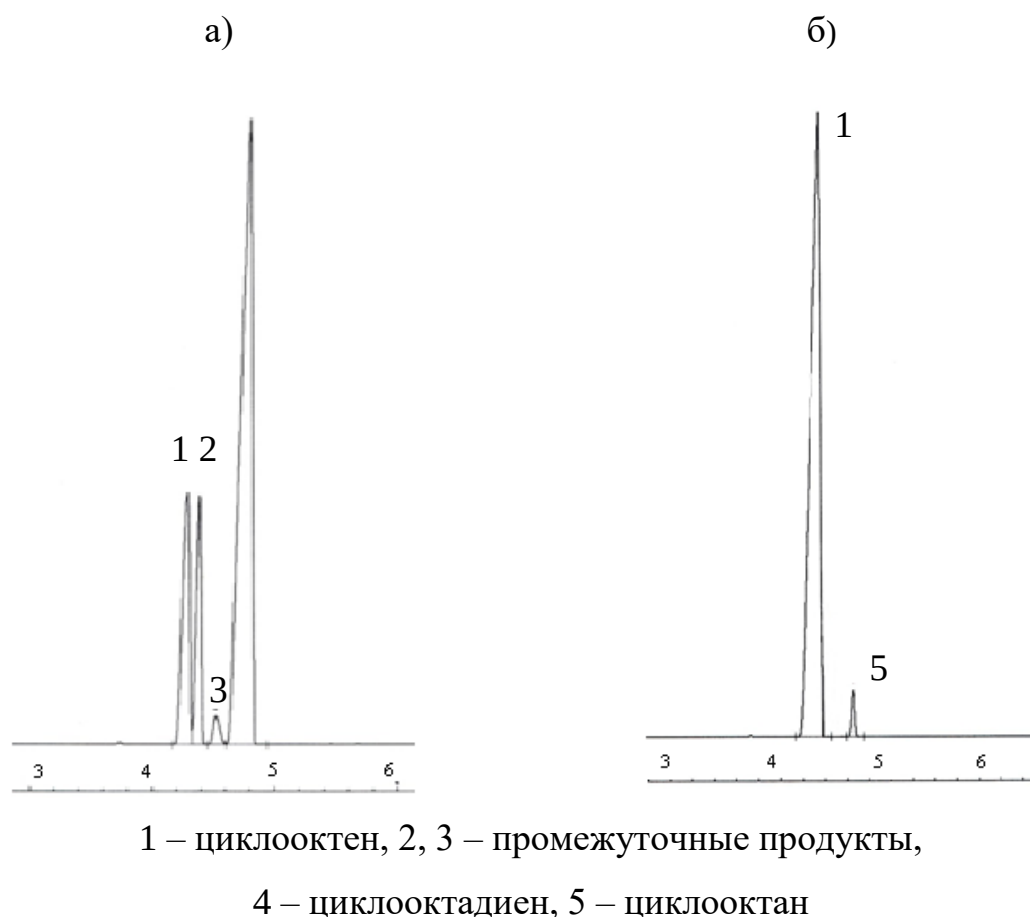


Рисунок 23 – Хроматограмма продуктов неполного (а) и полного (б) гидрирования 1,5-*цис,цис*-циклооктадиена в *цис*-циклооктен

Однако, и в этом случае процесс гидрирования сопровождается изомеризационными превращениями. Так, в продуктах неполного гидрирования ЦОД (степень превращения 20%, рисунок 23а) наряду с циклооктеном (соединение 1, рисунок 23а), содержатся два новых продукта (соединения 2 и 3), которые, по-видимому, являются промежуточными соединениями II и III (рисунок 24). Эти соединения отсутствуют при эквимолярном насыщении ЦОД водородом, где в продуктах содержится лишь целевой циклооктен. Согласно полученным данным и литературным сведениям [2], последовательность в насыщении, казалось бы, равноценных двойных связей ЦОД, может быть связана с тем, что в его молекуле («в тесном» цикле средней величины) двойные связи противоположных сторон цикла сближены.

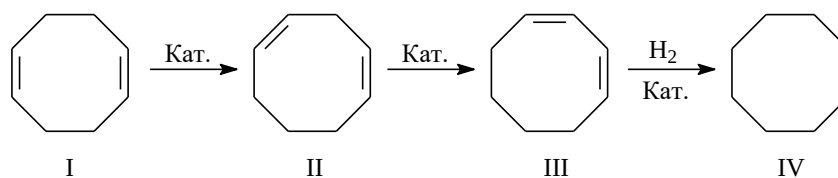


Рисунок 24 – Схема образования продуктов гидрирования ЦОД

Их электроны способны взаимодействовать между собой через кольцо, что становится аналогичным взаимодействию электронов сопряженных двойных связей, а основной особенностью системы сопряженных связей является то, что она реагирует, как единое целое. Указывается также, что сопряженная система двойных связей в молекуле ЦОД может быть организована в результате миграции двойных связей, то есть последовательной позиционной изомеризацией этих связей в процессе гидрирования вследствие изомеризирующих свойств палладиевого катализатора (рисунок 24).

Подтверждением именно этого направления образования сопряженной системы двойных связей являются полученные данные по составу продуктов гидрирования ЦОД, а, именно образование в этом процессе двух промежуточных продуктов.

3.3 Влияние природы растворителя и некоторых добавок на процесс гидрирования 5-винил-2-норборнена.

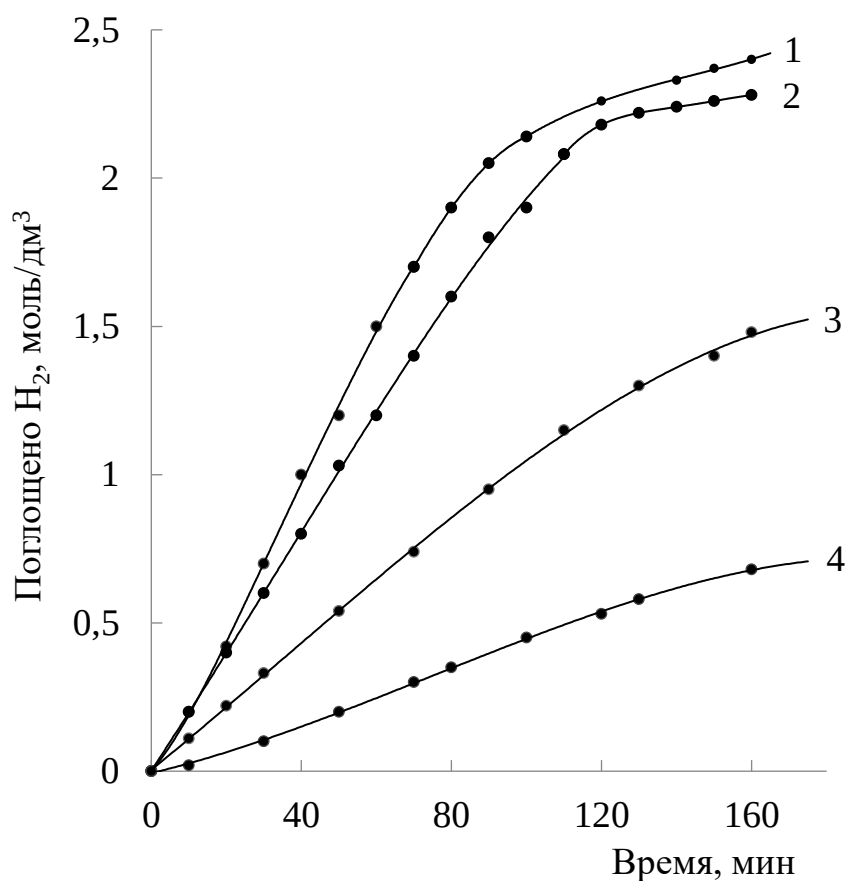
С целью повышения селективности образования 2-винилнорборнена при гидрировании 5-винил-2-норборнена, против установленного значения 85,3%, путем повышения дифференциации скоростей последовательного насыщения двойных связей бициклогептенового фрагмента и винильной группы молекулы в настоящей работе было изучено влияние природы растворителя на этот процесс.

Растворитель – один из важнейших факторов химических процессов. От его выбора может зависеть не только скорость химической реакции, но также

ее направление и состав продуктов реакционной смеси. В том числе выбор растворителя должен включать анализ ряда практических вопросов таких, как цена, доступность на рынке, токсичность и другие.

В настоящей работе наряду с толуолом в качестве растворителей ВНБ использовались ароматические углеводороды – аналоги толуола (псевдокумол, циклогексилбензол), а также 2-пропанол.

Как видно из данных, представленных на рисунке 25 (кривые 1,2), скорость поглощения водорода в процессе гидрирования ВНБ в псевдокумоле достаточно высока и близка по значению к скорости гидрирования ВНБ в толуоле.



$C_{\text{кат}} = 4 \text{ г/дм}^3$; $C_0 \text{ ВНБ} = 2,21 \text{ моль/дм}^3$; температура 333 К;
 Растворители: 1 – толуол, 2 – псевдокумол
 3 – циклогексилбензол, 4 – 2-пропанол

Рисунок 25 – Кинетические кривые поглощения водорода в процессе гидрирования ВНБ в растворителях различной природы

Продолжительность гидрирования 5-винил-2-норборнена в винилнорборнане, в этих растворителях при концентрации диена в исходном растворе 30,4 масс. дол.% или 2,21 моль/дм³ составляет около 110-120 минут.

Скорость гидрирования при использовании циклогексилбензола, как растворителя, заметно ниже (рисунок 25, кривая 3). В 2-пропанолу уступает по эффективности использования ароматическим углеводородам (рисунок 25, кривая 4). По-видимому, 2-пропанол, будучи полярным растворителем, способен адсорбироваться и удерживаться на поверхности катализатора, препятствуя активированной адсорбции 5-винил-2-норборнена.

Толуол и псевдокумол – неполярные растворители и относительно легко десорбируются с этой поверхности, в результате чего имеет место конкуренция в адсорбционно-десорбционных процессах между их молекулами и молекулами винилнорборнена. Возможная конкуренция с молекулами растворителя в адсорбционном процессе увеличивает различие в реакционной способности двойных связей 5-винил-2-норборнена в процессе гидрирования и тем самым способствует дифференциации скоростей их насыщения.

Более подробное изучение влияния природы использованных ароматических растворителей на кинетику последовательного насыщения двойных связей ВНБ показало, что среди них дифференцирующие свойства наиболее ярко выражены у псевдокумола. В его присутствии соотношение скоростей гидрирования первой и второй двойной связи повышается по сравнению с толуолом с 2,63 до 4,47 (таблица 4).

Таким образом, среди ароматических углеводородов, использованных в качестве растворителей, для практической реализации процесса целесообразно использовать псевдокумол. Кроме того, его температура кипения выше температуры кипения 5-винил-2-норборнена. В результате при выделении целевого 2-винилнорборнана для дальнейшего использования из продуктов гидрирования методом ректификации псевдокумол будет препятствовать его возможной полимеризации в кубе колонны.

Таблица 4 – Соотношение скоростей реакции гидрирования двойных связей двойных связей алициклических диенов в зависимости от природы растворителя

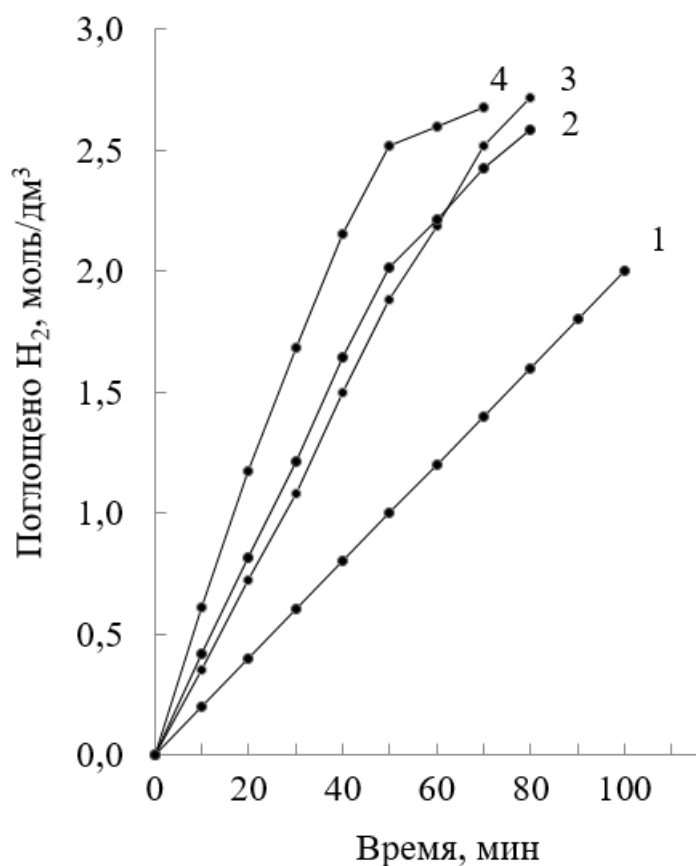
Концентрация катализатора (1% Pd/C) – 4г/дм³

Алициклический диен	Растворитель	T, К	Скорость гидрирования циклодиена ($W_{эф1}$), моль/(дм ³ ·мин)	Скорость гидрирования циклоалкена ($W_{эф2}$), моль/(дм ³ ·мин)	$\frac{W_{эф1}}{W_{эф2}}$
ВНБ	Псевдокумол	323	0,0190	0,0043	4,47
	Толуол	333	0,0210	0,0080	2,63
ДЦПД [7]	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

*концентрация катализатора – 6 г/дм³

Для стабилизации исходного диена – 5-винил-2-норборнена – в процессе гидрирования, нами использовались некоторые ингибиторы радикально-цепных процессов, к которым относится и процесс полимеризации.

Как видно из данных, представленных на рисунке 26, использование N,N-диметил-п-фенилендиамина и ионола в минимальных количествах (5% от массы используемого катализатора) в процессе гидрирования 5-винил-2-норборнена приводит к неожиданному повышению скорости поглощения водорода и продолжительность гидрирования 5-винил-2-норборнена в 2-винилнорборнан при этом сокращается при температуре 333К до 60 – 70 минут.



$C_{\text{кат}} = 4 \text{ г/дм}^3$; $C_{0 \text{ ВНБ}} = 2,21 \text{ моль/дм}^3$; температура – 333 К;
 1 – без добавок; 2 – ионол (растворитель – псевдокумол);

3 – ионол; 4 – N,N-диметил-п-фенилендиамин (растворитель – толуол)

Рисунок 26 - Кинетические кривые поглощения водорода в процессе гидрирования ВНБ в зависимости от природы ингибитора

Таким образом, добавки ингибитора повышают активность используемого катализатора, модифицируя, по-видимому, его поверхность, в результате чего становятся активирующими или модифицирующими добавками.

Поскольку течение быстрых процессов достаточно сложно контролировать, и они не всегда являются селективными, влияние добавок на селективность образования целевого продукта – 2-винилнорборнана – изучалось также при более низких температурах (313 – 323 К).

Результатом применения модифицирующих добавок, как видно из данных, представленных в таблице 5, является повышение суммарного выхода

изомерных винилнорборнанов до 88-89 мол.% при преимущественном образовании *эндо*-2-винилнорборнана и полной конверсии исходного ВНБ. Массовое соотношение целевых *эндо*- и *экзо*-2-винилнорборнанов составляет около 4:1, то есть *эндо*-2-винилнорборнан является основным продуктом селективного гидрирования *эндо*-5-винил-2-норборнена.

Таблица 5 - Выход целевого 2-винилнорборнана в зависимости от условий гидрирования ВНБ

Концентрация катализатора- 4 г/дм³; степень превращения ВНБ – 100%

Модифицирующая добавка	Растворитель	<i>T</i> , К	Время, мин	Выход винилнорборнана, %
Без добавок	Толуол	333	90	85,3
Ионол	Толуол	313	250 (дифф.режим)	88,7
		323	90	89,0
Ионол	Псевдокумол	323	110	88,1

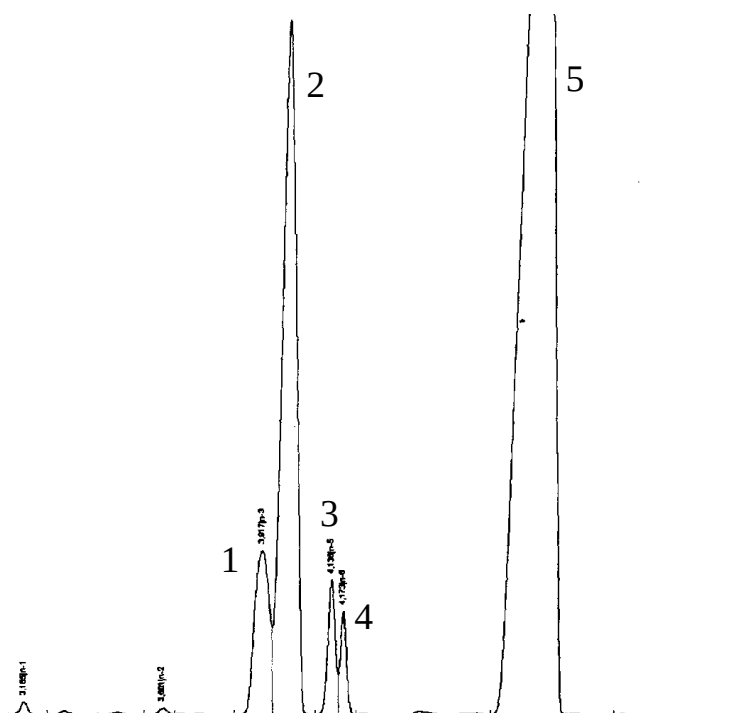
В продуктах реакции наряду с целевым винилнорборнаном содержится некоторое количество этилнорборнана.

3.4 Балансовые опыты селективного гидрирования алициклических диенов на тонкодисперсном 1% Pd/C

Детальное исследование реакции гидрирования таких алициклических диенов, как 5-винил-2-норборнена и 1,5-циклооктадиен, сделало возможным подбор условий получения целевых продуктов реакции – 2-винилнорборнана и циклооктена – с высокой селективностью. Выбранные условия реализуются

и в проточном реакторе, моделирующем реактор идеального смешения, который использовался при осуществлении балансовых опытов гидрирования.

Так, с целью получения 2-винилнорборнана гидрирование ВНБ осуществлялось в следующих условиях: начальная концентрация ВНБ в псевдокумол 30,4 масс. дол. % или 2,21 моль/дм³, температура реакции 323 К, активирующая добавка – ионол, взятый в количестве 5% от массы катализатора (1% Pd/C), концентрация которого составляет 4 г/дм³, скорость потока водорода 8 – 10 л/час. Результаты балансового опыта представлены в таблице 6. Состав продуктов гидрирования показан на рисунке 27.

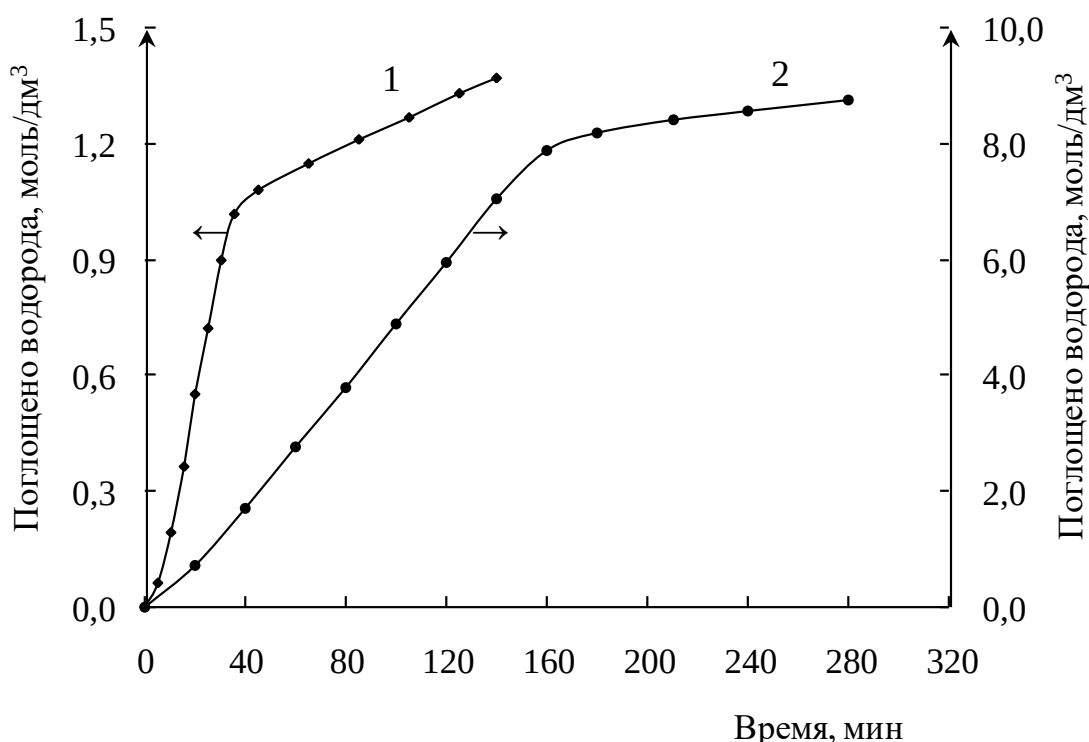


1,2 – изомеры винилнорборнана (дигидроизомеры), 3,4 – изомеры этилнорборнана (тетрагидроизомеры), 5- псевдокумол (растворитель)

Рисунок 27 - Хроматограмма продуктов селективного гидрирования ВНБ

В то же время изучение процесса гидрирования 1,5-циклооктадиена в циклооктен, показало, что независимо от того, используется растворитель в этом процессе или гидрирование протекает без него, скорости последовательного насыщения его двойных связей отличаются на порядок ~ в

10 – 11 раз, что подтверждается также и данными, представленными на рисунке 28.



$C_{\text{кат}} = 6 \text{ г/дм}^3$, температура – 343 К;

1 – растворитель – толуол, $C_{0, \text{ЦОД}} = 1,0 \text{ моль/дм}^3$;

2 – без растворителя, $C_{0, \text{ЦОД}} = 8,1 \text{ моль/дм}^3$;

Рисунок 28 – Кинетические кривые поглощения водорода в процессе гидрирования двойных связей ЦОД

Столь существенная степень дифференциации скоростей последовательного насыщения, определяет высокую селективность образования циклооктена при гидрировании ЦОД. Как было показано выше, в разделе 3.2. выход целевого продукта на превращенный циклооктадиен составляет 98 – 99%.

В этой связи проведение балансового опыта осуществлялось в отсутствие растворителя в следующих условиях: Температура 353 К, концентрация катализатора (1% Pd/C) 6 г/дм³, скорость протока водорода 8 – 10 л/час. Результаты балансового опыта гидрирования ЦОД представлены в

таблице 6.

Таблица 6 – Материальный баланс селективного каталитического гидрирования алициклических диенов в проточной системе с применением тонкодисперсного 1% Pd/C

Компоненты	Мол. масса	Загружено			Получено		
		%, мас.дол.	г	моль	%, мас. дол.	г	моль
Гидрирование 5-винил-2-норборнена Т – 323 К; Катализатор – 1% Pd/C; C _{cat} – 4 г/дм ³ ; C _{ионол} – 8,7·10 ⁻⁴ моль/л;							
5-винил-2-норборнен	120,2	30,4	60,8	0,506	-	-	-
винилнорборнан	122,2	-	-	-	27,4	55,0	0,450*
Псевдокумол	120,2	69,6	139,2	1,158	68,2	136,8	1,138
Неучтенные продукты и потери	-	-	-	-	4,4	8,9	-
Итого	-	100,0	200,0	1,664	100,00	200,7	1,588
Гидрирование 1,5-циклооктадиена Температура 353 К, катализатор – 1 % Pd/C, C _{кат} – 6 г/дм ³							
1,5-циклооктадиен	108	100,0	100,0	0,926	-	-	-
циклооктен	110	-	-	-	98,55	100,32	0,912**
Неучтенные продукты и потери	-	-	-	-	1,45	1,48	-
Итого	-	100,0	100,0	0,926	100,00	101,80	-

* - Выход винилнорборнана составляет 88,9 %.

** - Выход циклооктена составляет 98,5 %.

После отделения катализатора, продукты гидрирования ЦОД, содержащие преимущественно циклооктен, без дополнительной его очистки направлялись на стадию получения эпоксида циклооктена. Полученный циклооктен – бесцветная прозрачная жидкость с температурой кипения 138 °С, $\rho^{20}_4 = 0,8472 \text{ г/см}^3$ и показателем преломления $n^{20}_4 = 1,4698$.

2-Винилнорборнан, выделенный из раствора методом ректификации, представляет собой бесцветную прозрачную жидкость со специфическим запахом, температурой кипения 146...148 °С, $\rho^{25}_4 = 0,8079 \text{ г/см}^3$ и показателем преломления $n^{25}_4 = 1,4586$.

3.5 Спектральные исследования структуры 5-винил-2-норборнена, 1,5-цис,цис-циклооктадиена и продуктов их гидрирования

Для подтверждения структуры получаемого циклооктена использовался метод ИК-спектроскопии. Образцы анализировались в виде микрослоя с использованием для регистрации ИК-спектров прибора «ИК-Фурье RX-1» производства компании «Perkin Elmer».

На рисунках 29-32 приведены ИК-спектры 5-винил-2-норборнена, 2-винилнорборнана, а также 1,5-циклооктадиена и циклооктена.

Как известно, двойные связи в структуре молекулы могут иметь цис- и транс-конфигурацию. Используемый в процессе гидрирования циклооктадиен имеет структуру 1,5-цис,цис-циклооктадиена, что предопределено механизмом реакции циклической олигомеризации 1,3-бутадиена и особенностями конформации восьмичленного цикла. Однако, катализатор на основе палладия, обладает изомеризующими свойствами. Кроме позиционной изомеризации двойной связи в их присутствии может иметь место изомеризация цис-двойной связи в транс-двойную.

О наличии двойных связей цис-конфигурации в молекулах непредельных соединений свидетельствуют обычно полосы поглощения в интервале 3030 – 3010 см^{-1} , 1662 – 1652 см^{-1} . При сопоставительном анализе

спектров 1,5-циклооктадиена и циклооктена видно, что полоса поглощения 3008 см^{-1} в спектре циклооктадиена более интенсивна по сравнению с полосой 3015 см^{-1} в спектре циклооктена. Это означает, что одна из цис-двойных связей цикло-октадиена прогидрировалась, и с образованием новой структуры имеет место смещение полосы поглощения двойной связи. Снижение интенсивности имеет место и для полосы 1656 см^{-1} в спектре циклооктадиена.

В тоже время, полосы поглощения в области $1310 - 1290\text{ см}^{-1}$ и $980 - 965\text{ см}^{-1}$ соответствующие -C-H- связям при транс-двойной связи (-C=C-H) в спектрах как циклооктадиена, так и циклооктена отсутствуют. Наличие интенсивных полос поглощения в области $2880 - 2940\text{ см}^{-1}$, а также в области $1420 - 1480\text{ см}^{-1}$ в спектрах свидетельствуют о многочисленности групп $\text{-CH}_2\text{-}$ в структуре этих углеводородов (симметричные, ассиметричные, валентные и ножничные $\text{-CH}_2\text{-}$).

Таким образом, можно сделать вывод о том, что двойная связь циклооктена, образующегося в процессе гидрирования циклооктадиена имеет цис-конфигурацию и полученный циклооктен является цис-циклооктеном.

О наличии двойной связи в бициклогептеновом фрагменте молекулы 5-винил-2-норборнена говорит характерная полоса 1571 см^{-1} (рисунок 31), которая отсутствует на ИК-спектре 2-винилнорборнана (рисунок 32). Полосы поглощения $1636\text{-}1637\text{ см}^{-1}$ характерные для винильной группы, а также полосы 907 см^{-1} и 995 см^{-1} относящиеся к полосам неплоских деформационных колебаний винильной группы (рисунок 32) свидетельствуют о том, что первой действительно гидрируется двойная связь бициклогептенового фрагмента молекулы 5-винил-2-норборнена, а продуктом реакции является 2-винилнорборнан.

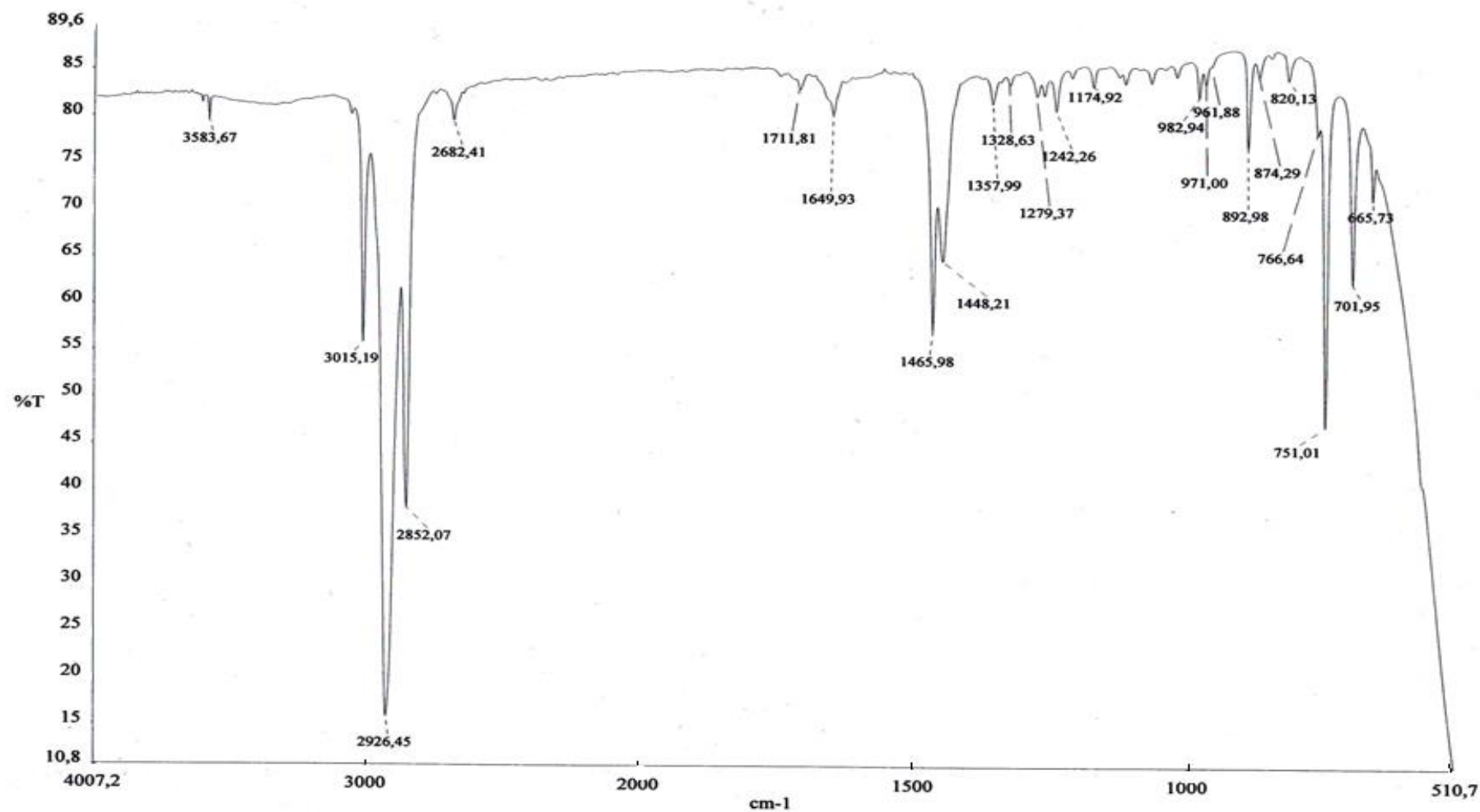


Рисунок 29 – Характеристические полосы поглощения циклооктена в ИК-спектре в диапазоне 4007,2 – 510,7 см⁻¹

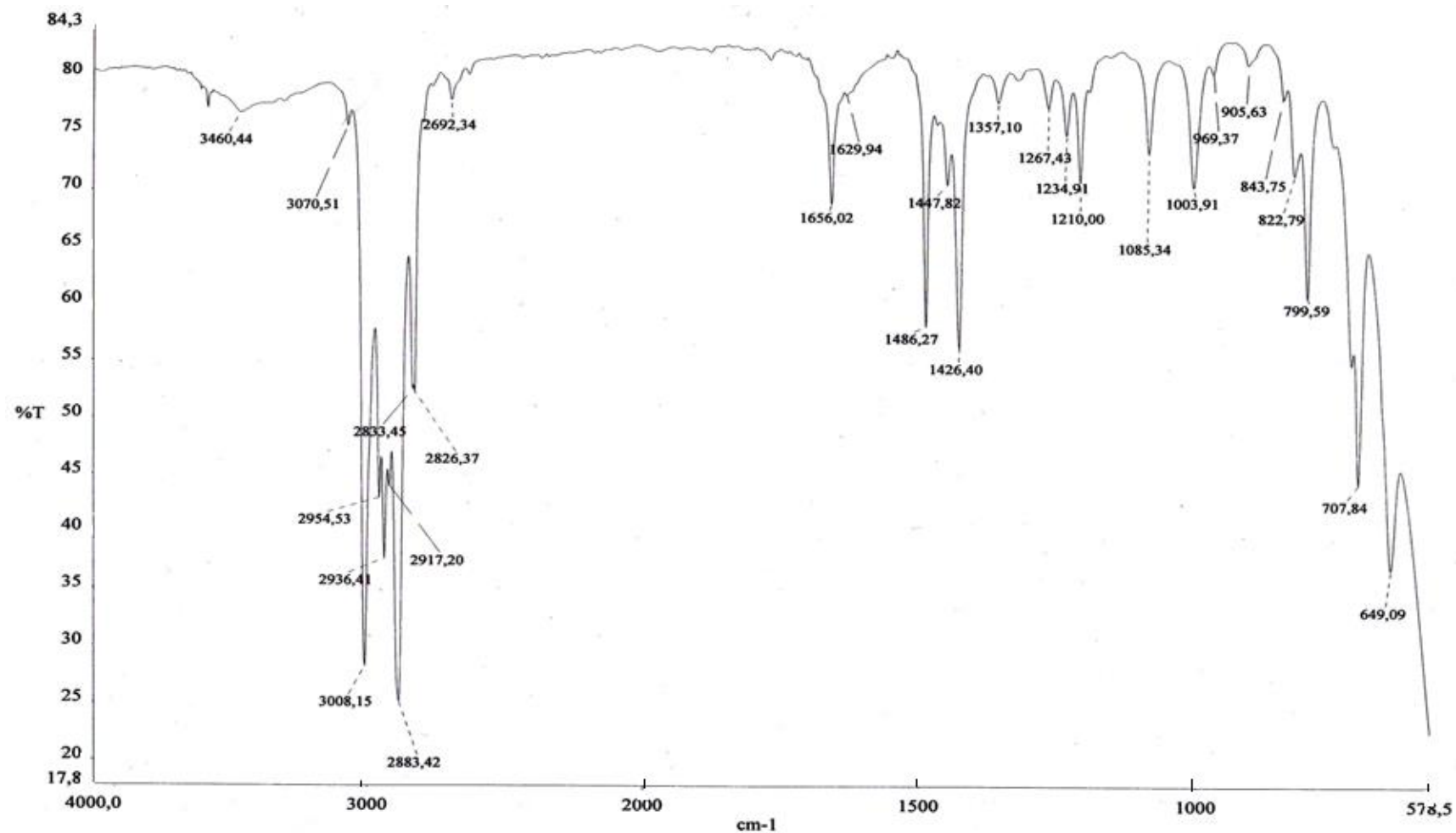


Рисунок 30 – Характеристические полосы поглощения 1,5-циклооктадиена в ИК-спектре в диапазоне 4000,0 – 578,5 cm^{-1}

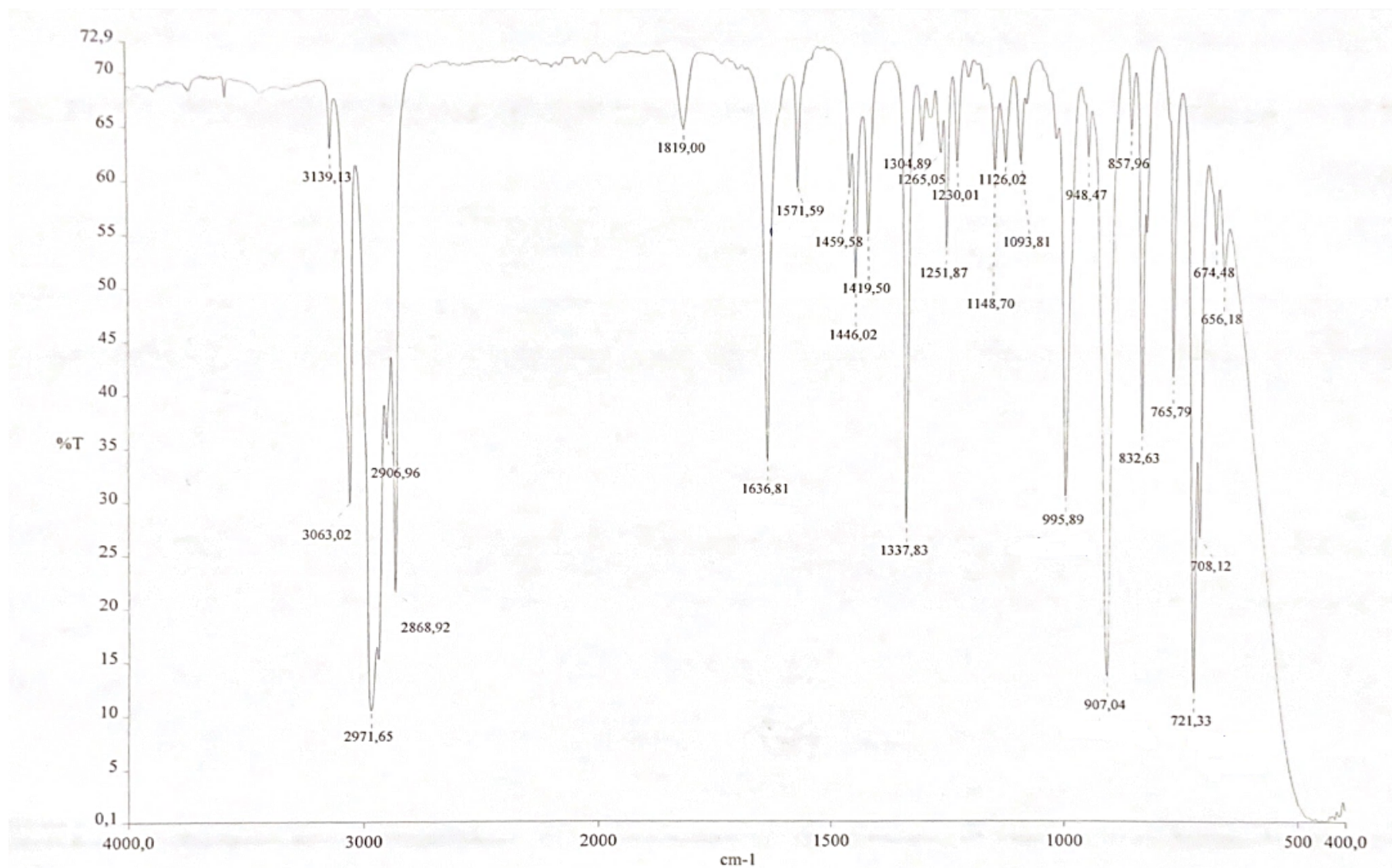


Рисунок 31 – Характеристические полосы поглощения 5-винил-2-норборнена в ИК-спектре в диапазоне 4000,0 – 400 см⁻¹

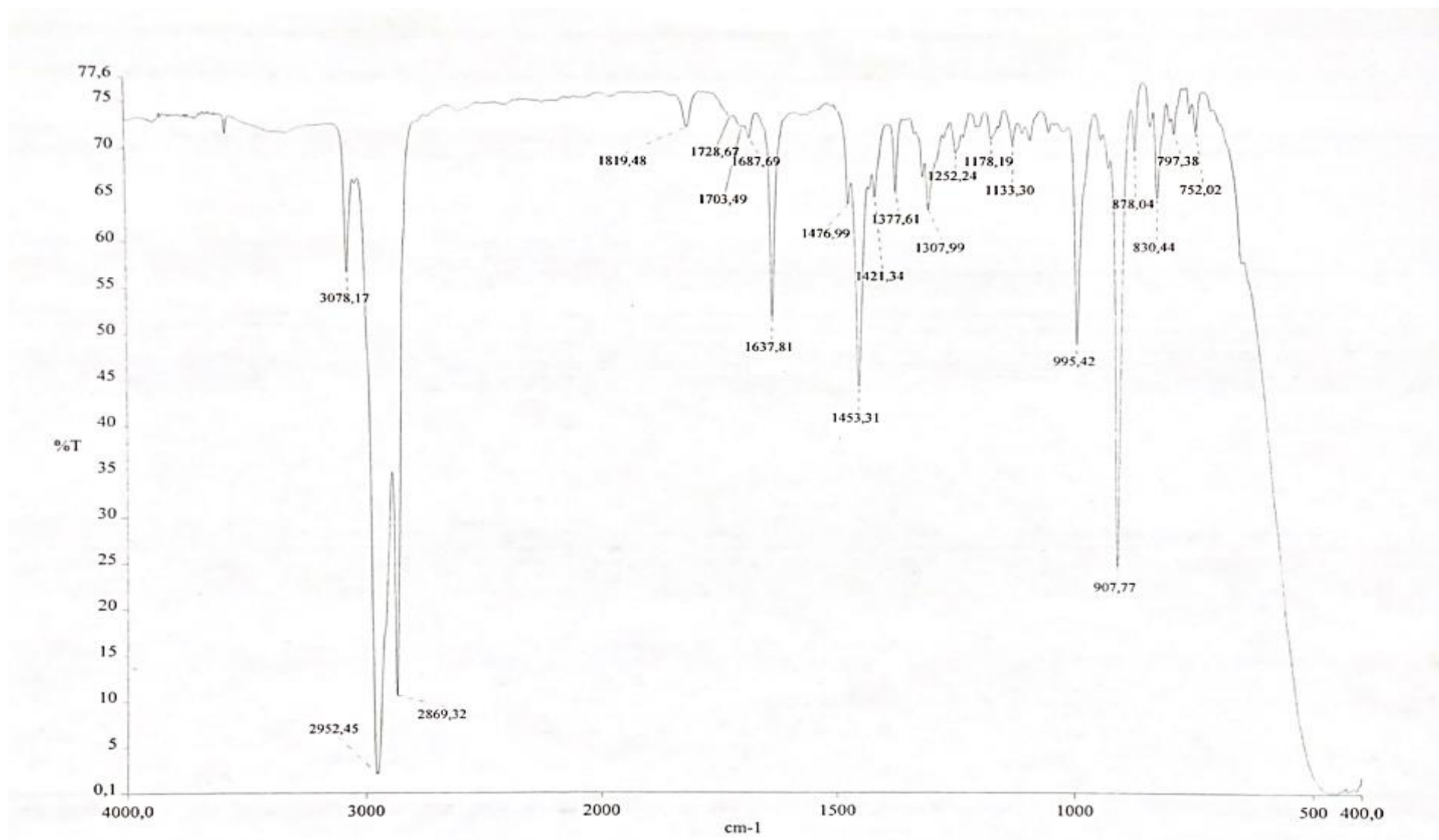


Рисунок 32 – Характеристические полосы поглощения 2-винилнорборнана в ИК-спектре в диапазоне 4000,0 – 400 см⁻¹

3.6 Обоснование организации процесса селективного гидрирования алициклических диенов в жидкой фазе и принципиальная технологическая схема процесса

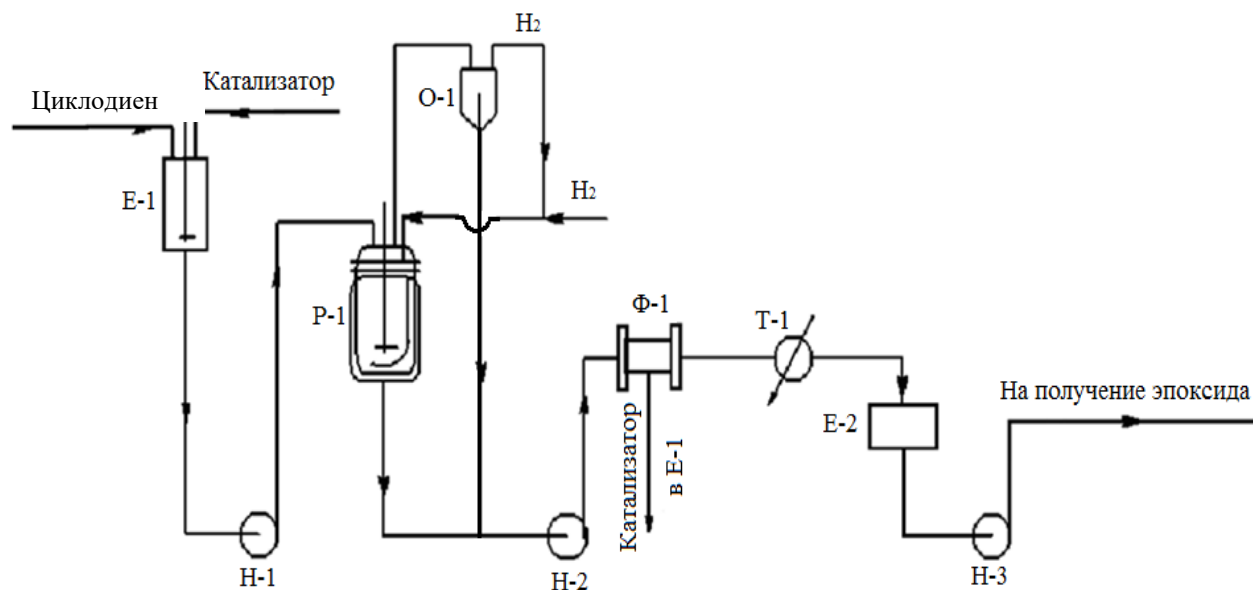
Согласно литературным сведениям [11], газожидкостные реакторы к настоящему времени остаются перспективными для осуществления процессов гидрирования органических соединений с использованием твердых катализаторов, в особенности, тонкодисперсных. Как показывают полученные результаты, они могут успешно заменять существующие реакторы и способы гидрирования с использованием формованных катализаторов, которые, к сожалению, в ряде случаев дают значительное количество отходов, требующих утилизации и загрязняющих окружающую среду.

Особенностью газожидкостных систем, использующих твердые катализаторы, является наличие раздела фаз на границе газ – жидкость и жидкость – твердая фаза. Однако, многофазные системы представляют собой уже сложившуюся область исследований со специфическими подходами экспериментального и теоретического изучения. Большую роль здесь оказывает развитие методов математического моделирования подобных процессов.

В приложении 2 к настоящей работе представлены результаты моделирования реактора гидрирования диенов с использованием тонкодисперсного палладиевого катализатора (1 % Pd/C), где реакционным узлом гидрирования, согласно полученным экспериментальным данным, вполне может служить проточный реактор идеального смешения периодического действия, снабженный эффективным перемешивающим устройством.

Преимущества использования такого реактора заключаются в меньшем расходе катализатора, высокой скорости гидрирования, т.е. в меньшей продолжительности реакции, в исключении сложностей при организации теплосъёма. На рисунке 33 представлена принципиальная технологическая

схема процесса получения циклоалкенов на основе гидрирования соответствующих диенов.



Е-1 – емкость для приготовления суспензии, Р-1 – реактор с мешалкой, О-1 – каплеотбойник, Ф-1 – фильтр-пресс, Т-1 – холодильник, Е-2 – емкость-приемник, Н-1, Н-2, Н-3 – насосы.

Рисунок 33 – Принципиальная технологическая схема получения гидрирования 5-винил-2-норборнена и 1,5-циклооктадиена с использованием тонкодисперсного катализатора

Тонкодисперсный палладиевый катализатор, нанесенный на аморфный углерод, поступает в емкость Е-1, где суспендируется в органической фазе субстрата – раствора 5-винил-2-норборнена в псевдокумоле или 1,5-циклооктадиена в случае получения *цис*-циклооктена.

Суспензия, состоящая из катализатора, растворителя и субстрата подается в реактор Р-1, куда также поступает технический водород при небольшом избыточном или атмосферном давлении и где, собственно, и происходит гидрирование указанных циклических диенов до соответствующих циклоалкенов.

Непрореагировавший водород, а также небольшие количества других абгазов через каплеотбойник О-1 возвращаются обратно в реактор. Из реактора Р-1 реакционная смесь направляется для фильтрации в фильтр-пресс

Ф-1, где от продуктов гидрирования отделяют катализатор, который возвращается обратно в емкость Е-1 (рецикл катализатора).

Образующиеся в ходе реакции целевые продукты гидрирования (2-винилнорборнан в псевдокумоле или *цис*-циклооктен), очищенные от катализатора, направляются в емкость Е-2, откуда с помощью насоса Н-3 подаются на получение соответствующего эпоксида.

ГЛАВА 4. ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛООКТЕНА И ВИНИЛНОРБОРЕНА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ИХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ

4.1 Каталитическое жидкофазное окисление циклооктена молекулярным кислородом в 1,2-эпоксидциклооктан

Эпоксиды – одни из важнейших продуктов промышленного органического синтеза [102]. Так, например, 1,2-эпоксидциклооктан, получаемый на основе циклооктена, может быть использован для создания эпоксидных смол, которые имеют хорошие диэлектрические показатели, стабильны в широком интервале температур, а также отличаются высокой тепло- и атмосферостойкостью.

В последние годы возрос интерес к совершенствованию существующих методов получения эпоксидов олефинов. Внимание исследователей привлекают наиболее простые методы, не требующие использования органических гидропероксидов в качестве эпоксидирующих агентов. Среди них окисление олефинов пероксидом водорода, надкислотами или молекулярным кислородом. Особенно привлекательным методом является метод прямого окисления олефинов, где в качестве окисляющего агента используется дешевый и доступный окислитель - молекулярный кислород.

Процессы жидкофазного окисления органических веществ молекулярным кислородом составляют основу технологии получения многих ценных кислородсодержащих производных. Основной недостаток таких процессов – низкая селективность по целевому продукту, связанная с протеканием побочных процессов.

Однако при жидкофазном инициированном окислении циклооктена в отличие от других олефинов 1,2-эпоксидциклооктан образуется в качестве основного продукта реакции и его выход достигает 65-70% [78, 81, 103-104].

По-видимому, это объясняется тем, что циклооктен является алициклическим углеводородом со средним размером цикла.

В тесном цикле средней величины в результате трансаннулярных, а также питцеровских взаимодействий [105] двойная связь циклооктена напряжена, регибридизована, а соседняя с ней α -C–H-связь ослаблена, что и определяет относительно высокий выход эпоксида по сравнению с другими олефинами, например, циклогексеном. Тем не менее наряду с эпоксидом в продуктах окисления циклооктена образуются и нежелательные побочные продукты: пероксидные и карбонильные соединения, включая корковый альдегид [79], а также карбоновые кислоты.

С целью оценки возможности повышения выхода 1,2-эпоксициклооктана представляло интерес детально изучить кинетические закономерности процесса окисления циклооктена молекулярным кислородом в присутствии ряда катализаторов в сопоставлении с его инициированным окислением.

Применение катализаторов в химической технологии, как известно, способствует не только ускорению процесса, но и направляет его течение в сторону образования целевых продуктов.

Использование катализаторов с ярко выраженной регулирующей функцией упрощает схему выделения целевых продуктов из реакционной смеси и обеспечивает высокую степень их чистоты.

4.1.1 Кинетические закономерности и состав продуктов реакции инициированного окисления циклооктена молекулярным кислородом

Процесс жидкофазного инициированного окисления циклооктена молекулярным кислородом в целевой эпоксид, как показано ранее [104] протекает по радикально-цепному механизму.

С целью инициирования цепей в радикально-цепных процессах окисления обычно используются инициаторы. При высоких температурах окисления (выше 373 К) это, как правило, органические гидропероксиды или пероксиды, распадающиеся термически по связи $-O-O-$ с образованием радикалов, инициирующих цепи.

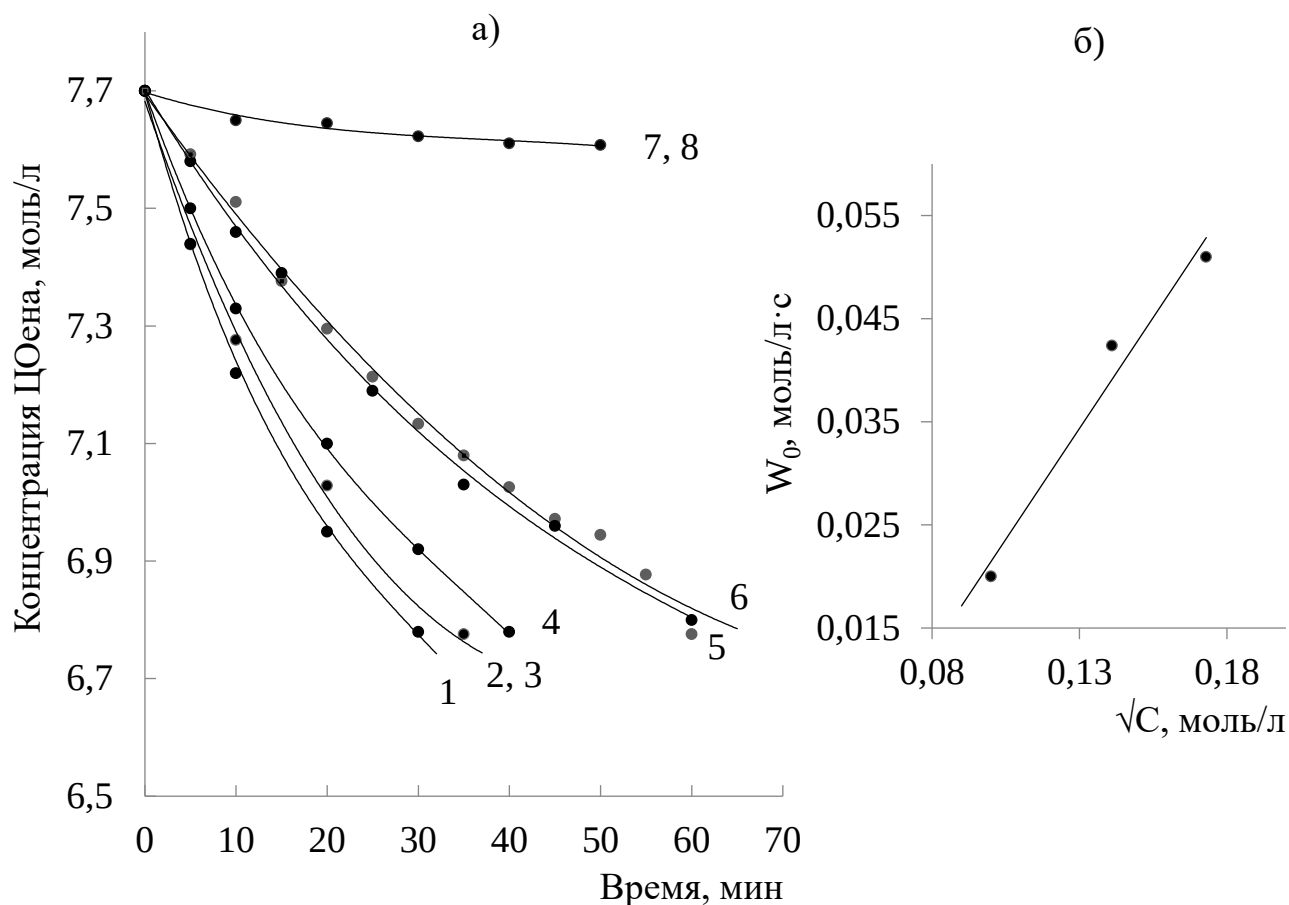
Применение инициаторов в процессе окисления цис-циклооктена, таких как гидропероксид третичного бутила (ГПТБ), пероксид бензоила (ПБ) и N-гидроксифталимида (N-ГФИ) способствует повышению скорости поглощения кислорода и соответственно к снижению концентрации исходного циклооктена (рисунок 34а) по сравнению с неиницированным окислением. Полученные данные указывают на тот факт, что жидкофазное окисление циклооктена в эпоксид может протекать по радикально-цепному механизму.

Для того чтобы подтвердить реализацию радикально-цепного механизма при окислении циклооктена были проведены эксперименты с использованием ингибиторов радикально-цепных процессов.

Как видно из данных рисунка 34а реакция окисления циклооктена затормаживается при использовании ингибиторов различной природы, а, именно, ионола (2,6-дитретбутил-4-метилофенола) и стабильного нитроксильного радикала (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила).

Таким образом, окисление циклооктена молекулярным кислородом с образованием эпоксида, действительно протекает **по радикально-цепному механизму**.

Начальная скорость окисления (W_0), полученная графическим дифференцированием кинетических кривых истощения циклооктена (рисунок 34а), определяется природой инициатора, заметно увеличиваясь по своему значению по сравнению с неиницированным окислением (таблица 7), и линейно зависит от квадратного корня из концентрации инициатора, в частности, пероксида бензоила (рисунок 34б).



Инициаторы: 1 – ПБ (0,03 моль/л); 2 – ГПТБ (0,06 моль/л), 3 – N-ГФИ (0,06 моль/л);
4 – ПБ (0,02 моль/л); 5 - ГПТБ (0,03 моль/л); 6 – без инициатора;

Окисление с добавкой ингибитора: $C_{\text{ПБ}}=0,03$ моль/л; $C_{\text{инг}}=0,01$ моль/л;
7 – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил; 8 – 2,6-дитретбутил-4-метилфенол.

Температура реакции 398 К;

Рисунок 34 – Кинетические кривые расходования циклооктена в процессе инициированного жидкофазного окисления в зависимости от природы и концентрации инициатора (а) и зависимость $W_0 = f(\sqrt{C_{\text{иниц}}})$ (б)

Наиболее активным инициатором процесса окисления является пероксид бензоила (ПБ). Более высокие значения его начальной скорости (таблица 7), как показателя эффективности инициирующего действия, находится в соответствии с известным из литературных источников [106-107] значением константы скорости его мономолекулярного распада,

превышающим аналогичные значения других инициаторов ($k_{р, ПБ} = 2,14 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ против $k_{р, ГПТБ} = 0,032 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, температура 398 К).

Для того чтобы обеспечить равную с ним эффективность инициирования такие инициаторы, как гидропероксид третичного бутила (ГПТБ) и N-гидроксифталиимид (N-ГФИ) должны быть взяты в удвоенной ($0,06 \text{ моль/дм}^3$) по сравнению с ПБ концентрацией (рисунок 34).

Таблица 7 – Состав продуктов инициированного окисления циклооктена молекулярным кислородом в жидкой фазе

Степень превращения циклооктена 12%, температура – 398К;

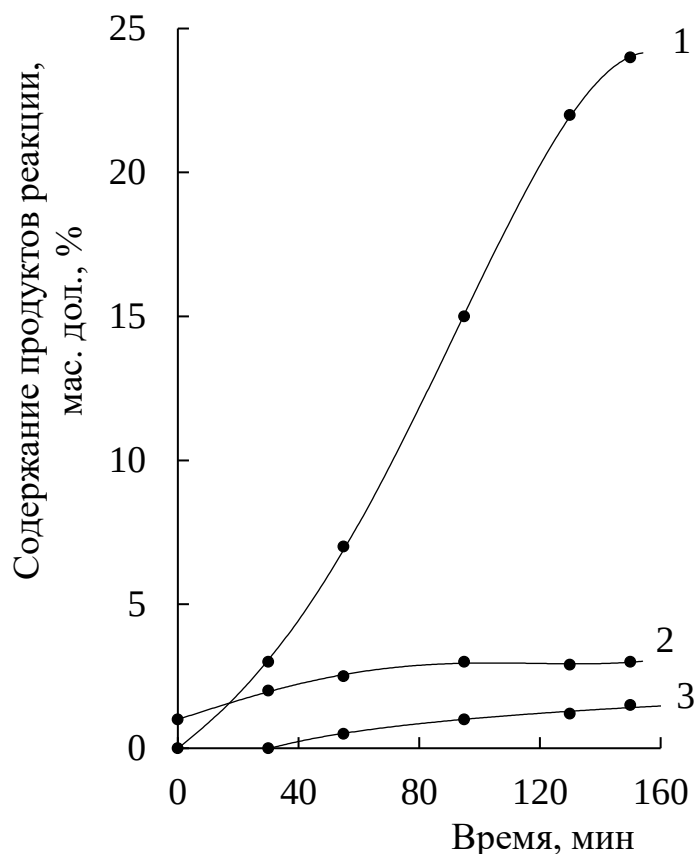
Инициатор, $C_{ин}, \text{ моль/дм}^3$		Начальная скорость окисления ($W_0 \cdot 10^2$), $\text{моль/дм}^3 \cdot \text{мин}$	Состав продуктов, мас.дол.%				Выход* мол. %
			эпоксид	гидропе- роксид	кетон	кислота	
Без инициатора		1,68	7,10	1,56	1,32	1,05	52,70
ПБ	0,01	2,00	6,50	1,84	1,12	0,82	48,20
	0,03	5,10					
ГПТБ	0,03	1,68	7,20	1,68	1,30	1,12	52,10
	0,06	4,68	8,30	2,01	0,97	0,65	61,50
N-ГФИ	0,06	4,68	7,10	2,19	1,25	1,10	52,70

*выход эпоксидов в расчете на прореагировавший циклооктен (селективность процесса).

Как видно из данных, представленных в таблице 7, инициированное жидкофазное окисление циклооктена протекает неселективно и выход целевого эпоксидов составляет 50-60%. Наряду с эпоксидом образуются побочные продукты окисления, а именно, гидропероксид циклооктена (до 2 мас.дол.%), циклооктенон (до 1,3 мас.дол.%), а также 1,5-пентандикарбоновая (пимелиновая) кислота (около 1,0 мас.дол.%). Наибольшее количество гидропероксида образуется при использовании N-ГФИ как инициатора (2,19

мас.дол.%). Это, по-видимому, неслучайно, поскольку гидроксифталиимиды, как известно [108], являются эффективными катализаторами жидкофазного окисления в гидропероксиды.

Кинетические кривые накопления целевого эпоксида циклооктена и побочных продуктов в процессе окисления циклооктена в проточном реакторе в присутствии гидропероксида кумола, как инициатора, при температуре 393 К представлены на рисунке 35.



Инициатор – ГПК; $C_{\text{ин}} = 0,06$ моль/дм³; температура реакции 393 К;

1 – 1,2-эпоксициклооктан; 2 – гидропероксид циклооктена;
3 – пимелиновая кислота

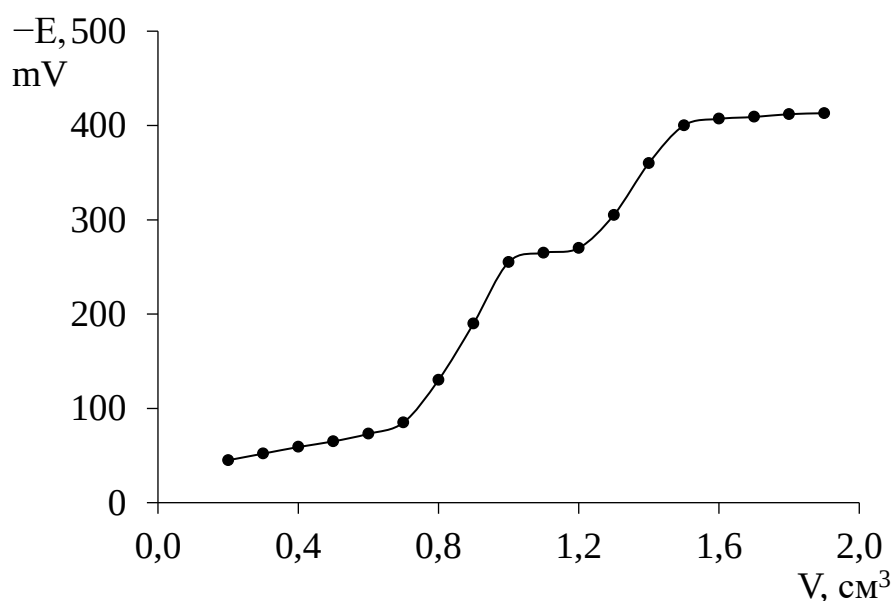
Рисунок 35 – Кинетические кривые накопления продуктов в процессе жидкофазного инициированного окисления циклооктена

Как видно, содержание пероксидных соединений в продуктах окисления в расчете на гидропероксид циклооктена остается практически постоянным в ходе реакции и соизмеримым с количеством используемого инициатора.

Максимальное количество кислот в развившемся процессе окисления в расчете на 1,5-пентандикарбоновую (пимелиновую) кислоту невелико, около 0,7-0,9%.

Образование пимелиновой кислоты вместо ожидаемой 1,6-гександикарбоновой (C_8 , пробковой) в развившемся процессе связано с тем, что окислительное расщепление цикленов по $-C - C-$ связи сопровождается выгоранием одного из атомов углерода цикла и выделением углекислого газа. Факт выделения CO_2 и образование газовой подушки над жидкой фазой подтверждается при окислении циклооктена на волюмометрической установке замкнутого типа тем, что при достижении его конверсии свыше 14% поглощение кислорода замедляется, а затем прекращается в отличие от окисления циклооктена в проточном реакторе.

Продувание замкнутой системы и повторное заполнение её кислородом способствует успешному продолжению процесса окисления. Пимелиновая кислота, выделенная из продуктов окисления циклооктена, идентифицировалась по температуре ее плавления и на основании данных потенциометрического титрования с использованием метиллата калия (рисунок 36).



Растворитель – 2-пропанол, титрант – метиллат калия
 Рисунок 36 – Кривая потенциометрического титрования кислот, содержащихся в продуктах окисления *цис*-циклооктена

Образование кетонов в радикально-цепном процессе окисления углеводородов обычно связывают с атакой образующегося гидропероксида алкильными радикалами $R^{\bullet}$, что особенно характерно для вторичных гидропероксидов [109], либо с квадратичным обрывом цепей. Дальнейшее окисление ненасыщенного кетона при повышенных температурах приводит к образованию кислот, преимущественно пимелиновой.

Для получения соответствующих данных были использованы методы анализа продуктов окисления, где наряду с методом газожидкостной хроматографии использовались методы объемного анализа, а также потенциометрия и ИК-спектроскопия. Их применение позволяет в качественном и количественном отношении определять в составе продуктов окисления целевой эпоксид, пероксидные и карбонил- и гидроксил-содержащие соединения, а также органические кислоты.

Наличие в продуктах окисления карбонильных соединений определялось методом потенциометрического титрования по разработанной методике [110], позволяющей определять их в присутствии эпоксидов.

В литературе также указывается на наличие коркового альдегида в продуктах окисления циклооктена [79]. Однако, образование альдегидов в этом процессе является весьма проблематичным, поскольку альдегиды – легкоокисляющиеся вещества и в избытке кислорода при повышенных температурах способны образовывать соответствующие кислоты.

Относительно низкий на уровне 60% выход целевого эпоксида, а также разнообразие продуктов реакции усложняет технологию выделения целевого эпоксида. Для снижения количества образующихся побочных продуктов окисления циклооктена - гидропероксида и кислот - и повышения, таким образом, селективности образования эпоксида циклооктена в настоящей работе изучено каталитическое окисление циклооктена, где в качестве катализаторов использовались соединения металлов переменной валентности (d-металлы).

4.1.2 Влияние природы катализатора на процесс жидкофазного окисления циклооктена молекулярным кислородом

Известно, что в реакциях образования эпоксидов, получаемых на основе окисления циклоолефинов, например, органическими гидропероксидами или пероксидом водорода, большую роль играют молибденсодержащие катализаторы. В их присутствии, например, при гидропероксидном окислении циклооктена выход 1,2-эпоксициклооктана близок к количественному [78].

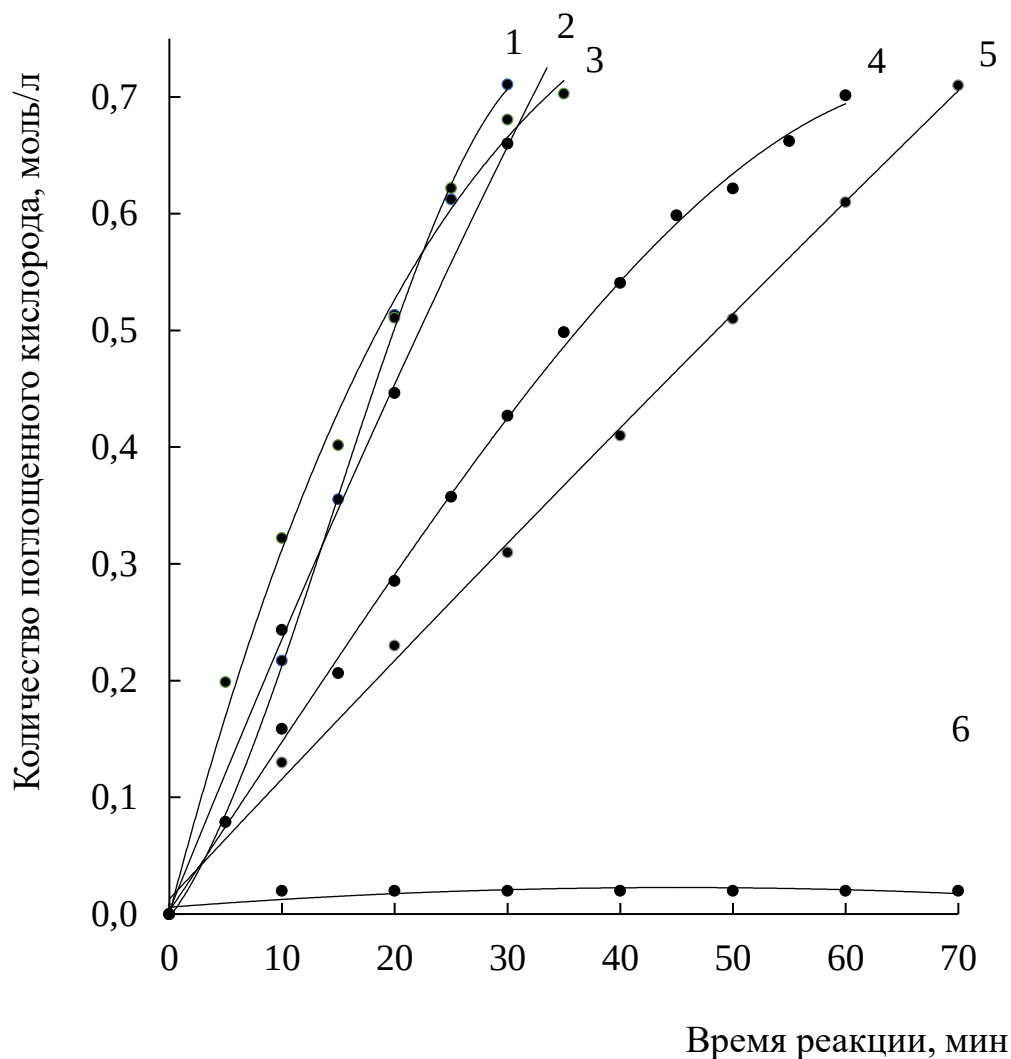
В этой связи представляло интерес рассмотреть возможность использования молибденсодержащих катализаторов и в реакции окисления циклооктена молекулярным кислородом (аэробное окисление) в сопоставлении с известными катализаторами окисления углеводов (растворимые в углеводородах соли кобальта или марганца).

В качестве растворимого в углеводороде молибденсодержащего катализатора в настоящей работе использовался пропандиолат молибденила и гептамолибдат аммония.

Как видно из данных рисунка 37, использование в качестве катализатора реакции стеарата кобальта ускоряет процесс жидкофазного окисления циклооктена молекулярным кислородом в той же мере, что и использование инициаторов процесса.

Однако продукты окисления содержат значительное количество кислот (3,45 мас. дол. %), в результате чего содержание эпоксида значительно снижается по сравнению с инициированным окислением (таблица 8).

В то же время использование соединений молибдена как органических, так и неорганических (пропандиолат молибденила, гептамолибдат аммония), в качестве катализаторов окисления не увеличивает скорость процесса (рисунок 37, кривые 4,5).



1 – каталитическая система: ГПТБ ($C=0,06$ моль/л) + гептамолибдат аммония ($C=0,001$ моль/л); 2 – стеарат кобальта ($C=0,01$ моль/л); 3 – ГПТБ ($C=0,06$ моль/л); 4 – гептамолибдат аммония ($C=0,001$ моль/л); 5 – пропандиолат молибденила ($C=0,001$ моль/л); 6 – пропандиолат молибденила ($C=0,001$ моль/л) + ингибитор (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил, $C=0,01$ моль/л).
Температура реакции 398 К

Рисунок 37 – Влияние природы катализатора на процесс окисления циклооктена молекулярным кислородом

Но применение данных катализаторов приводит к повышению содержания эпоксида циклооктена в продуктах окисления практически на 20% до 10,2 мас.дол.% по сравнению с инициированным окислением (8,3 мас.дол.%) при той же степени превращения циклооктена (таблица 8).

Таблица 8 – Количественные показатели процесса окисления циклооктена в зависимости от природы катализатора

Степень превращения циклооктена 12%, температура – 398 К

Каталитическая система	C, моль/л	$W_{эф} \times 10^2$, моль/л·мин	Содержание эпоксида, мас.дол.%	Содержание кислот, мас.дол.%	Время реакции, мин
ГПТБ	0,06	2,60	8,30	0,65	35
Стеарат Со	0,01	2,30	4,58	3,45	30
Резинат Мп	0,01	1,94	5,20	2,87	35
Пропандиолат Мо	0,001	0,90	10,20	0,39	70
Гептамолибдат аммония	0,001	1,45	10,30	0,30	60
ГПТБ, Гептамолибдат аммония	0,06 0,001	2,40	12,45	0,48	30

Наиболее эффективным в отношении образования эпоксида согласно полученным данным (таблица 8) становится совместное использование катализатора и инициатора – каталитической системы – в данном процессе, а, именно, гептамолибдата аммония совместно с ГПТБ. Несмотря на то, что наличие соединения молибдена в этой системе не способствует повышению скорости окисления (рисунок 37, кривая 1), содержание эпоксида в продуктах окисления циклооктена возрастает до 12,45 мас.дол.%. Выход эпоксида на превращенный циклооктен при его окислении в присутствии каталитической системы, содержащей гептамолибдат аммония совместно с ГПТБ, повышается до 92 мол. % по сравнению с иницированным окислением (таблица 9).

Таблица 9 – Состав продуктов каталитического окисления циклооктена молекулярным кислородом

$C_{\text{кат}} - 0,001$ моль/дм³; $C_{\text{ин}} - 0,03$ моль/дм³; Температура – 398 К;

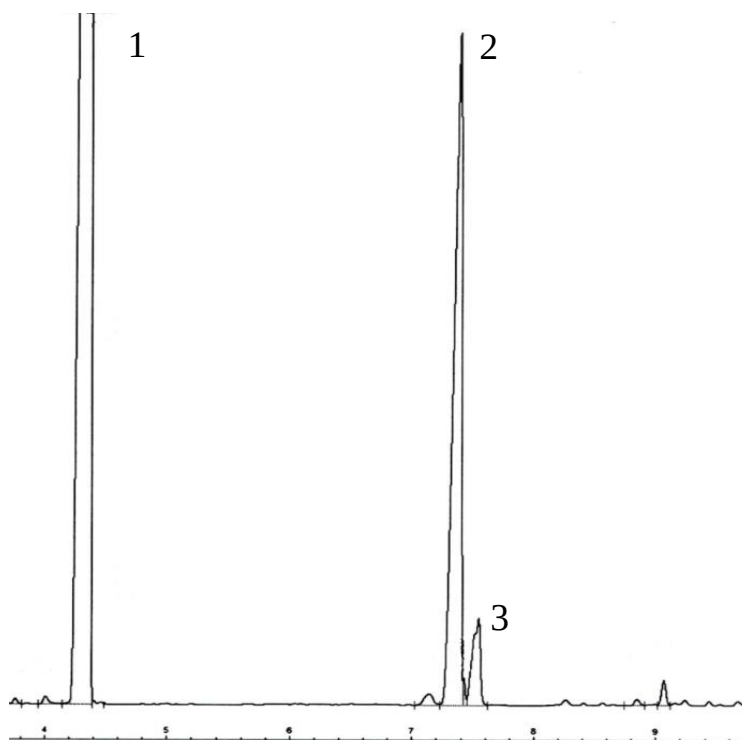
Степень превращения циклооктена – 12 %

Катализатор	Инициатор	Состав продуктов, мас.дол.%				Выход* мол. %
		эпоксид	гидропероксид	кетон	кислота	
Пропандиолат молибденила	-	10,20	0,38	0,91**	0,39	75,70
Гептамолибдат аммония	N-ГФИ	10,80	0,31	0,90**	0,43	80,10
Гептамолибдат аммония	ГПТБ	12,45	0,25	1,15**	0,48	92,40

*выход эпоксидов в расчете на прореагировавший циклооктен (селективность процесса).

**спирт (циклооктенол)

Повышение селективности образования эпоксидов при каталитическом окислении циклооктена в присутствии молибденсодержащих катализаторов с одновременным сокращением содержания гидропероксида в продуктах окисления может быть связано, прежде всего, с образованием гидропероксида циклооктена, который в свою очередь эпоксидирует циклооктен с образованием дополнительных количеств эпоксидов, превращаясь в циклооктенол. Однако согласно полученным экспериментальным данным этот путь увеличения содержания эпоксидов в продуктах окисления незначителен, поскольку содержание циклооктенола по отношению к образующемуся целевому продукту окисления не превышает 5 – 7 % (рисунок 38).



1 – циклооктен, 2 – 1,2-эпоксициклооктан, 3 – циклооктенол;

Рисунок 38 – Хроматограмма продуктов жидкофазного окисления циклооктена в присутствии каталитической системы

Следовательно, высокий выход целевого эпоксида и минимальное содержание гидропероксида в продуктах окисления циклооктена объясняется реализацией **регулирующей функции** каталитической системы, направляющей течение реакции в сторону образования целевого эпоксида.

В процессах жидкофазного окисления углеводородов молекулярным кислородом селективность образования целевого продукта (выход на превращенный углеводород) во многом определяется степенью превращения исходного соединения. Данные, представленные в таблице 10, показывают, что при увеличении степени превращения циклооктена от 5,4 до 24,5% содержание эпоксида в продуктах его каталитического окисления молекулярным кислородом растет, а селективность образования эпоксида непрерывно снижается с 88,7 до 84,4 мол.%.

Таблица 10 – Влияние степени превращения циклооктена на селективность образование эпоксида в процессе жидкофазного окисления в присутствии молибденсодержащей каталитической системы

Температура реакции 398К, каталитическая система: ГПТБ (C=0,03 моль/л), гептамолибдат аммония (C=0,001 моль/л);

Степень превращения ЦОена, %	5,4	14,0	18,2	24,5
Продолжительность реакции, мин	20	45	55	65
Содержание эпоксида, мас.дол.%	5,5	13,8	17,8	23,2
Выход эпоксида на загруженный ЦОен, мол.%	4,8	12,0	15,5	20,7
Селективность образования эпоксида, мол.%	88,7	86,0	85,1	84,4

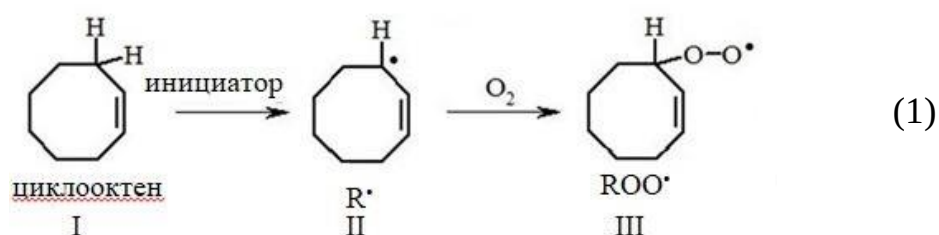
В этой связи для сохранения высокой селективности образования эпоксида на уровне 85-86 мол.% становится целесообразным ограничить конверсию циклооктена в пределах 18-20%.

Таким образом, применение в процессе окисления циклооктена каталитической системы, включающей молибденсодержащий катализатор окисления совместно с инициатором, способствует повышению содержания эпоксида в продуктах окисления не менее чем в 1,5 раза по сравнению с иницированным окислением, а также снижению содержания побочных продуктов – перекисных соединений и кислот (таблица 9). В результате упрощается процесс выделения эпоксициклооктана из продуктов окисления. После их отмывки от примесей кислот эпоксид и непрореагировавший циклооктен разделяются ректификацией при условии возвращения последнего

в рецикл. В технологическом плане процесс окисления циклооктена может быть оформлен по аналогии с существующими процессами жидкофазного окисления углеводородов в гидропероксиды.

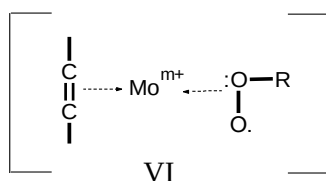
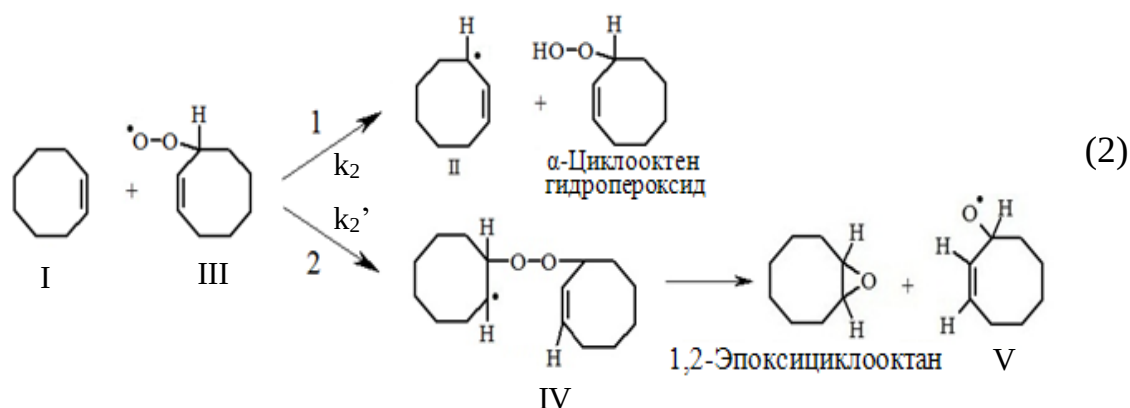
4.1.3 О возможном механизме жидкофазного каталитического окисления циклооктена молекулярным кислородом

В присутствии инициатора в реакции окисления циклооктена, как и других циклоолефинов [103, 110] циклооктена двойная связь активирует аллильные водороды в результате взаимодействия σ - и π -электронов, что приводит к снижению прочности связей α -C–H по сравнению с насыщенными соединениями на 40 – 100 кДж/моль. В избытке кислорода образующийся алкильный радикал (II) быстро присоединяет молекулу кислорода с образованием пероксидного радикала III (реакция 1).



Образующиеся радикалы $\text{RO}_2^\bullet$ могут участвовать как в образовании гидропероксида циклооктена (реакция 2, направление 1), так и в реакции циклоприсоединения к циклооктену, определяющей основной путь образования 1,2-эпоксидциклооктана (реакция 2, направление 2).

Это подтверждается соотношением образующихся продуктов окисления – гидропероксида и эпоксиды циклооктена (таблица 7), а также установленным авторами работы [104] соотношением констант k_2/k'_2 равным 0,4 (реакция 2).



Соотношение продуктов окисления, а именно гидропероксида и эпоксида циклооктена оказалось равным $\sim 0,2:1$, то есть достаточно большая часть прореагировавшего циклооктена на стадии продолжения цепи расходуется с образованием побочного гидропероксида циклооктена (таблица 7).

Повышение выхода эпоксида циклооктена при использовании молибденсодержащего катализатора или каталитической системы, показанное нами (таблица 9), становится возможным, по-видимому, при ограничении или исключении протекания процесса окисления циклооктена по направлению 1 (реакция 2).

Реализация регулирующей функции молибденового катализатора становится возможной вследствие того, что молибден, находясь в высшей степени окисления, обладает высокими комплексообразующими свойствами. Согласно литературным данным [106-107, 111-112] будучи акцептором электронов, он легко образует комплексы, как с олефинами, так и с гидропероксидами, радикалами $RO_2^\bullet$ и $RO^\bullet$, а также растворенным в углеводородной фазе кислородом.

В частности, образование двойных комплексов молибден-гидропероксид и молибден-олефин, а затем и тройного комплекса катализатор-олефин-гидропероксид в реакции эпексидирования олефинов показано в работах [106-107] на основании результатов спектральных исследований.

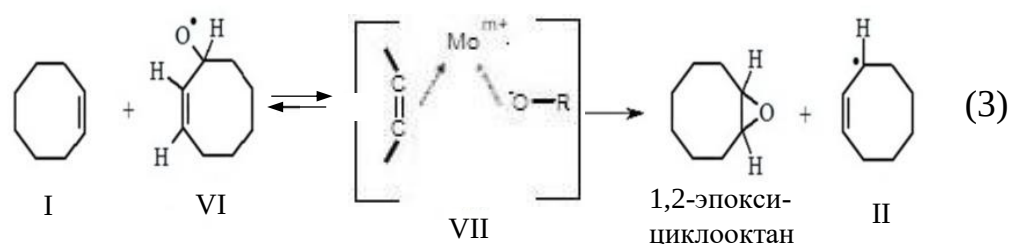
Вследствие донорно-акцепторного взаимодействия субстратов с вакантными d-орбиталями молибдена, пероксильный радикал $RO_2^{\bullet}$ будет участвовать в реакции циклоприсоединения к циклооктену через образование промежуточного каталитического комплекса (реакция 2, тройной комплекс VI).

Перераспределение электронной плотности внутри комплекса (VI) с образованием радикала (IV) и последующий его распад приводит к совместному получению эпоксида и сопряженного с ним радикала $RO^{\bullet}$.

Следует отметить, что алкоксильный радикал $RO^{\bullet}$ образуется по реакции 2 в эквимольном количестве по отношению к целевому эпоксиду. При использовании каталитической системы на основе молибдена в процессе окисления циклооктена радикал $RO^{\bullet}$ может быть источником образования дополнительных количеств 1,2-эпоксициклооктана, участвуя в реакции циклоприсоединения. Это предположение основывается, прежде всего, на экспериментальных данных по составу продуктов окисления, где выход целевого продукта достигает 92 мол. % в расчете на превращенный циклооктен (таблица 9), поскольку без его участия в этой реакции теоретический выход эпоксида не может превышать 50 мол. %.

В литературе [78] среди возможных путей превращения радикала $RO^{\bullet}$ в процессе окисления олефинов этот путь рассматривается, но не считается значимым, тем более основным. При этом указывается на некоторое повышение выхода эпоксида в случае участия алкоксильного радикала в реакции присоединения по двойной связи некоторых олефинов. Однако циклооктен, как указывалось выше, отличается от других олефинов тем, что имеет напряженную регибридизованную двойную связь и определенные

особенности конформации (корона, перевернутая корона), а его окисление проводится в особых условиях, т.е. в присутствии молибденсодержащей каталитической системы. Таким образом, превращение алкоксильного радикала в эпексид в присутствии молибденсодержащего катализатора становится вполне возможным, поскольку молибден, как активный комплексообразователь, способен формировать лабильный тройной комплекс с его участием (реакция 3, соединение VII).



Возникающий в результате этой реакции радикал R[•] (II) вновь начинает цепь окислительных превращений циклооктена.

4.1.4 Балансовый опыт окисления *цис*-циклооктена молекулярным кислородом

При изучении процесса окисления циклооктена с целью получения 1,2-эпоксициклооктана были выбраны условия получения целевого продукта, которые обеспечивали достаточно высокий выход на уровне 85 – 88 мол. дол. % в расчете на превращенный циклооктен при конверсии последнего 25 – 30 %. Результаты балансового опыта представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Материальный баланс каталитического окисления циклооктена молекулярным кислородом

Инициатор – пероксид бензоила, $C_{ин} = 0,02$ моль/дм³, температура 398 К,

Катализатор – пропандиолат молибденила, $C_{Мо\ кат} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³

Компоненты	Молярная масса	Загружено			Получено		
		%, мас. дол.	г	моль	%, мас. дол.	г	моль
ЦОен*	110	100,0	100,0	0,9091	72,06	74,8	0,6800
1,2-Эпокси- циклооктан**	126	-	-	-	24,15	25,07	0,1990
Циклоокте- нон	124	-	-	-	2,53	2,63	0,0212
Пробковая кислота	174	-	-	-	0,89	0,92	0,0053
Неучтенные продукты и потери	-	-	-	-	0,37	0,38	-
Итого	-	100,0	100,0	0,9091	100,0	103,8	-

* – Степень превращения *цис*-циклооктена 25,2 %,

** – Выход 1,2-эпоксициклооктана на превращенный *цис*-циклооктен составляет 86,8 мол. дол. %.

Полученный 1,2-эпоксициклооктан был выделен из продуктов окисления. Он представляет собой белые (бесцветные) кристаллы с температурой плавления 51...53°C (324...326 К). Температура кипения 65...67°C / 9 мм рт. ст. (338...340 К).

4.2 Жидкофазное окисление 2-винилнорборнана по двойной связи винильной группы окислителями различной природы

Для окисления винильной группы винилнорборнана молекулярный кислород, доступный и достаточно эффективный в ряде процессов окислитель, не может быть использован. Дело в том, что молекула этого циклоалкена содержит в своей структуре 3 третичные –С–Н связи, которые, как известно, обладают повышенной реакционной способностью в процессах жидкофазного окисления, в результате чего образуется сложная смесь продуктов.

Согласно литературным [50] и полученным нами данным синтезировать циклоалкенилоксираны с эпоксидной группой в боковой цепи методом гидропероксидного окисления с приемлемым выходом также не удаётся.

Окисление 2-винилнорборнана органическими гидропероксидами, несмотря на использование в этом случае обычно применяющегося молибденсодержащего катализатора [111], не приводит к образованию каких-либо продуктов окисления, по-видимому, вследствие низкой активности органического гидропероксида (мягкий окислитель) и столь же низкой реакционной способности двойной связи винильной группы в этой реакции.

В этой связи для достижения поставленной цели нами в качестве окисляющих агентов были использованы пероксид водорода и получаемые на его основе надкислоты.

4.2.1 Изучение процесса окисления 2-винилнорборнана пероксидом водорода

Пероксид водорода (H_2O_2) является важнейшим видом химической продукции, находящей широкий спрос в самых разных отраслях народного хозяйства. Пероксид водорода является сильным окислителем и, как правило,

применяется в текстильной, целлюлозно-бумажной, химической и горнодобывающей промышленности.

Преимущества его применения, по сравнению с органическими гидропероксидами и надкислотами, обусловлены доступностью пероксида водорода, его низкой себестоимостью и экологической безопасностью процесса. Единственным продуктом, образующимся при распаде его в ходе процесса окисления, является вода.

Использование H_2O_2 в качестве окисляющего агента предполагает его разложение с выделением активного кислорода, и в качестве катализаторов разложения могут быть использованы растворимые в воде соли молибденовой, вольфрамовой и ванадиевой кислот.

В качестве катализатора окисления 2-винилнорборнана пероксидом водорода был использован вольфрамат натрия, который согласно литературным данным [6] наиболее активен в этом процессе. Каталитическую активность проявляют анионы, образующиеся в результате диссоциации вольфрамата натрия, в водных средах.

Вольфрамат-анионы в процессе разложения пероксида водорода способны образовать пероксоанионы различной структуры, которые и выполняют роль переносчика активного кислорода к молекуле окисляемого соединения (рисунок 39).

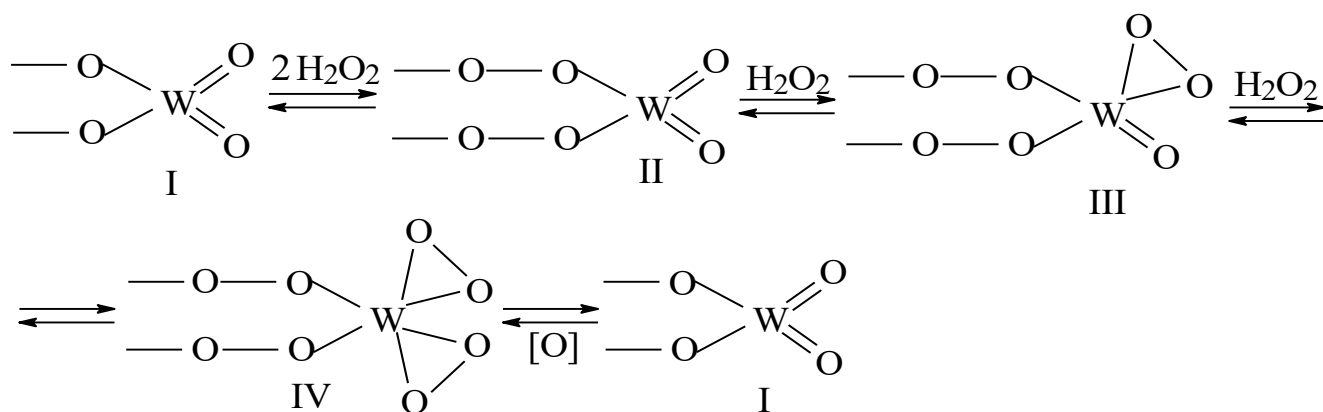
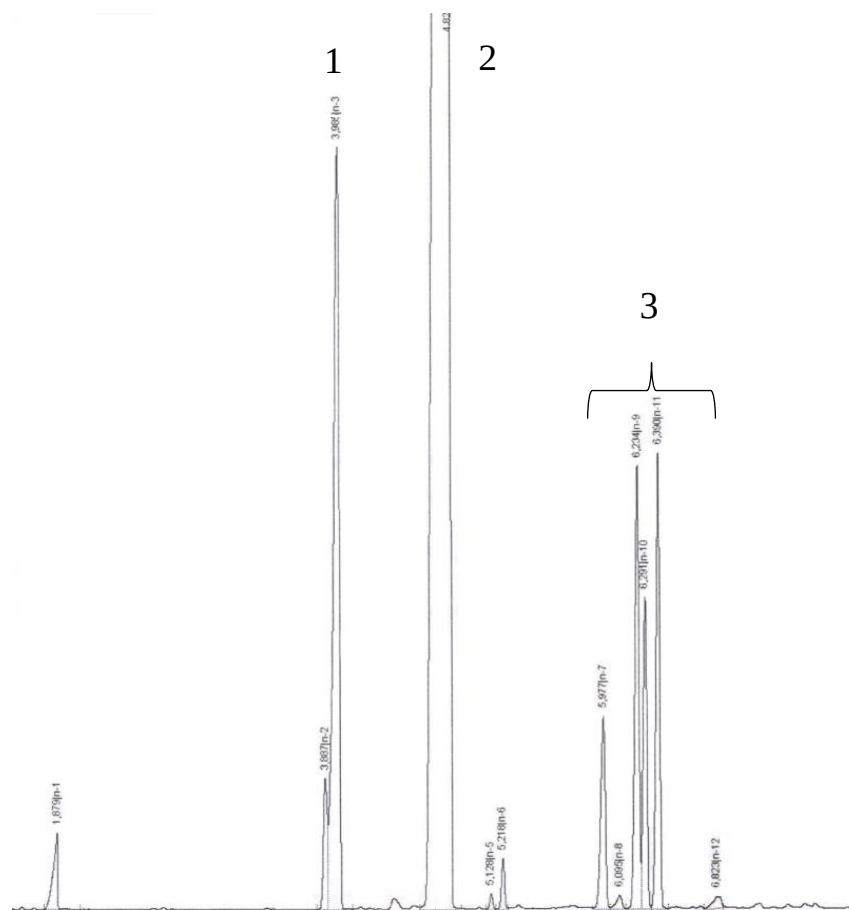


Рисунок 39 – Схема переноса активного кислорода в процессе окисления 2-винилнорборнана пероксидом водорода

Известно [6], что при окислении дициклопентена пероксидом водорода выход целевого эпоксида при использовании указанных катализаторов может достигать до 98,5 мол.% при конверсии исходного циклоалкена ~ 81%.

Однако в отличие от дициклопентена целевой продукт окисления 2-винилнорборнана при применении пероксида водорода в качестве окисляющего агента в виде его водных растворов (от 20 до 65%) и максимально возможной температуре (363K) практически не образуется.

Полученные данные хроматографического анализа показали (рисунок 40), что окисление 2-винилнорборнана пероксидом водорода приводит к образованию трудноразделимой смеси продуктов реакции.



1 – винилнорборнан, 2 – псевдокумол,
3 – смесь продуктов реакции окисления винилнорборнана

Рисунок 40 – Хроматограмма продуктов реакции окисления
2-винилнорборнана пероксидом водорода

Полученные данные свидетельствуют об относительно низкой реакционной способности двойной связи винильной группы 2-винилнорборнана в процессе окисления пероксидом водорода, что находит своё объяснение в рамках различия электронной плотности π - двойных связей циклопентенового фрагмента молекулы дициклопентена и винильной группы 2-винилнорборнана.

Таким образом, представляло интерес оценить возможность окисления винильной группы 2-винилнорборнана с использованием других, более универсальных, окисляющих агентов.

4.2.2 Закономерности процесса окисления 2-винилнорборнана надкислотами

Универсальными окислителями в процессах окисления олефинов различной структуры являются надкислоты [114], которые получают взаимодействием ангидридов кислот с концентрированными растворами перекиси водорода, а также в результате окисления соответствующих альдегидов в жидкой фазе.

В качестве окисляющего агента в реакции окисления 2-винилнорборнана были использованы надуксусная, мононадфталевая и мононадмалеиновая кислоты, полученные из соответствующих ангидридов.

Использование газожидкостного хроматографа при анализе реакционной смеси позволяло установить содержание исходного непрореагировавшего 2-винилнорборнана и образовавшегося продукта реакции. Йодометрическим методом анализа контролировалась степень превращения используемой надкислоты в процессе окисления.

Представляло интерес оценить возможность окисления двойной связи винильной группы молекулы 2-винилнорборнана указанным методом.

Окислению подвергался раствор 2-винилнорборнана в толуоле и псевдокумоле с его содержанием 2,0 моль/дм³.

Процесс окисления 2-винилнорборнана осуществлялся с использованием катализатора - $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($C_{\text{кат}} = 0,06$ моль/дм³). Надкислота в виде раствора в N,N-диметилформамиде (40 мас.дол. %) дозировано подавалась в реактор в течение 30 минут со скоростью $\sim 3,0 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹.

4.2.3 Влияние ряда факторов на процесс окисления 2-винилнорборнана надкислотами

Надкислотный метод окисления считается универсальным, тем не менее, природа олефина определяет его реакционную способность в изучаемом процессе.

Из представленных в таблице 12 данных видно, что в сопоставимых условиях 2-винилнорборнан уступает по степени своего превращения (20,6%) таким циклоалкенам, как дициклопентен, 1,5-циклооктадиен и циклооктен (~98%), если условно считать степень превращения олефина в качестве меры реакционной способности.

Результаты, представленные в таблице 12, свидетельствуют об относительно низкой реакционной способности двойной связи винильной группы 2-винилнорборнана в процессе окисления надкислотой. Тем не менее, при использовании надкислоты в качестве окислителя удастся получить продукт окисления, выход которого в расчете на превращенный олефин в условиях окисления, показанных в таблице 12, составляет лишь 52,7 мол.дол.% при высокой степени превращения надкислоты (94,6%).

Таблица 12 – Влияние природы циклоолефина на процесс окисления надкислотой

Температура реакции 363 К, молярное отношение циклоолефин : мононадамалеиновая кислота равно 1,0 : 1,1, продолжительность реакции 60 минут, Катализатор – $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,06 моль/дм³)

Циклоолефин	Степень превращения, %		Выход целевого продукта в расчете на прореагировавший олефин, мол.дол., %
	надкислоты	олефина	
2-винилнорборнан	94,6	20,6	52,7
Дициклопентен [6]	95,4	76,7	97,5
Циклооктен [6]	91,2	90,6	98,3
1,5-Циклооктадиен [6]	93,7	96,2	97,9

С целью увеличения выхода продукта окисления было изучено влияние молярного соотношения циклоалкен : надкислота на этот процесс. Дело в том, что при низкой реакционной способности исходного непредельного соединения в условиях повышенной температуры может преобладать термический распад надкислоты над участием ее в окислительном процессе.

Как видно из данных таблицы 13 использование избытка надкислоты более чем в 2 раза по отношению к 2-винилнорборнану по сравнению с 10 %-ным избытком способствует увеличению степени его превращения до 40-45 %. Оптимальным среди выбранных значений молярного отношения реагентов остается молярное отношение равное 1,0:2,2. При данном соотношении реагентов селективность процесса в отношении образования продукта окисления составляет 85,0 мол.дол. %.

Таблица 13 – Влияние мольного соотношения циклоолефин : надкислота на процесс окисления 2-винилнорборнана

Окисляющий агент – мононадмалеиновая кислота, растворитель – толуол, C_0 ВНБан – 2,0 моль/дм³, температура реакции 353 К, продолжительность реакции 60 минут, Катализатор – Na₂WO₄·2H₂O (0,06 моль/дм³)

Мольное соотношение олефин:надкислота	Степень превращения олефина, %	Выход целевого кетона на прореагировавший циклоолефин, мол. дол. %
1,0 : 1,1	20,6	52,7
1,0 : 2,2	40,6	85,0
1,0 : 2,3	45,2	72,3

Для того, чтобы оценить возможность получения высокого выхода целевого продукта окисления при использовании непосредственно растворов 2-винилнорборнана в ароматических растворителях без выделения его из продуктов гидрирования были проведены эксперименты и по окислению чистого 2-винилнорборнана.

Как видно из данных, представленных в таблице 14, наиболее высокая степень превращения циклоалкена наблюдается при использовании растворителей, как толуола, так и псевдокумола. Их применение позволяет не только увеличить степень превращения, но и снижает затраты на отделение исходного 2-винилнорборнана от растворителя после процесса его гидрирования методом ректификации, тем самым увеличивая привлекательность процесса в технологическом плане.

Таблица 14 – Влияние природы растворителя на процесс окисления винилнорборнана надкислотой

Окисляющий агент – мононадмалеиновая кислота, продолжительность реакции 60 минут, молярное соотношение винилнорборнан : надкислота = 1,0 : 2,2; C_0 ВНБан – 2,0 моль/дм³, Катализатор – Na₂WO₄·2H₂O (0,06 моль/дм³)

Растворитель	Температура, К	Степень превращения олефина, %
Без растворителя	353	3,1
Без растворителя	373	4,1
Толуол	353	40,6
Псевдокумол	353	18,7
Хлороформ	333	20,0

Важнейшим фактором реакции окисления циклических олефинов надкислотами является их природа. Структура используемых перкислот оказывает большое влияние на показатели реакции. В качестве окисляющих агентов нами использовались надуксусная, мононадмалеиновая и мононадфталевая кислоты, получаемые из соответствующих доступных ангидридов.

Данные таблицы 15 данных показывают, что выбор окисляющего агента для реакции окисления 2-винилнорборнана является решающим фактором, в отличие от окисления дициклопентена, где выход целевого продукта ~ 98% независим от природы, используемой надкислоты.

Таблица 15 – Влияние природы надкислоты на процесс окисления циклоолефинов различной структуры

Температура реакции 353 К, мольное соотношение дициклопентен : надкислота равно 1,0 : 1,1, винилнорборнан : надкислота равно 1,0 : 2,2 продолжительность реакции 60 минут, растворитель – толуол, Катализатор – $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,06 моль/дм³)

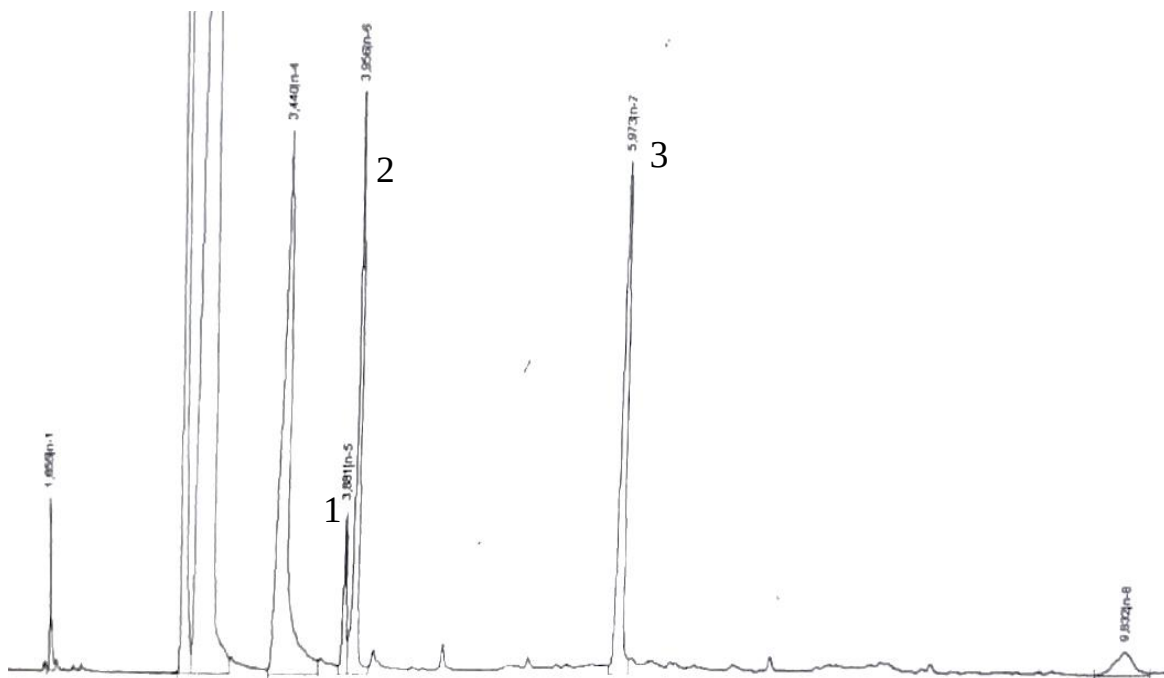
Надкислота	Степень превращения олефина, %		Выход целевого продукта на прореагировавший циклоолефин, мол. %	
	ВНБан	ДЦПен	ВНБан	ДЦПен
Мононадмалеиновая	40,6	76,8	85,0	98,5
Мононадфталевая	-	14,6	-	97,7
Надуксусная	22,7	70,9	24,5	97,9

Так при использовании надуксусной кислоты при эпексидировании винилнорборнана образуется смесь продуктов окисления, где селективность образования ожидаемого в качестве продукта окисления эпексида составляет всего 24,5%. Мононадфталевая кислота в реакции окисления винилнорборнана не расходуется и не приводит к образованию продукта реакции.

Таким образом, наиболее предпочтительным окисляющим агентом в процессе окисления 2-винилнорборнана является мононадмалеиновая кислота. При ее использовании выход целевого продукта на превращенный циклоалкен достигает 85 мол.%.

Анализ данных, полученных при изучении процесса окисления 2-винилнорборнана надкислотами, позволяет рекомендовать условия, позволяющие реализовать получение целевого продукта с достаточно высоким выходом, а также удобные для дальнейшей реализации этого процесса на практике: Растворитель – толуол, C_0 ВНБан – 2,0 моль/дм³, температура 353 К, окисляющий агент – мононадмалеиновая кислота.

Как видно из данных, представленных на рисунке 41, реакция окисления 2-винилнорборнана надкислотой протекает с образованием практически единственного основного продукта окисления (пик 3, рисунок 41).



1,2 – изомеры 2-винилнорборнана; 3 – целевой продукт окисления

Рисунок 41 – Хроматограмма окисления 2-винилнорборнана надмалеиновой кислотой

4.2.4 Спектральные исследования структуры продукта окисления 2-винилнорборнана

С целью установления структуры продукта, получаемого в результате окисления 2-винилнорборнана надмалеиновой кислотой были использованы инструментальные методы: газо-жидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия, ЯМР H^1 и ЯМР C^{13} спектроскопия. Хроматограмма целевого продукта окисления показана на рисунке 42. Пики со временем удерживания 7.00, 7.15 и 7.23 (рисунок 42) соответствуют исходному винилнорборану, его

изомеру и соединению без двойной связи в боковой цепи (этилнорборнану). Интенсивный пик со временем удерживания 10.70 соответствует синтезированному продукту.

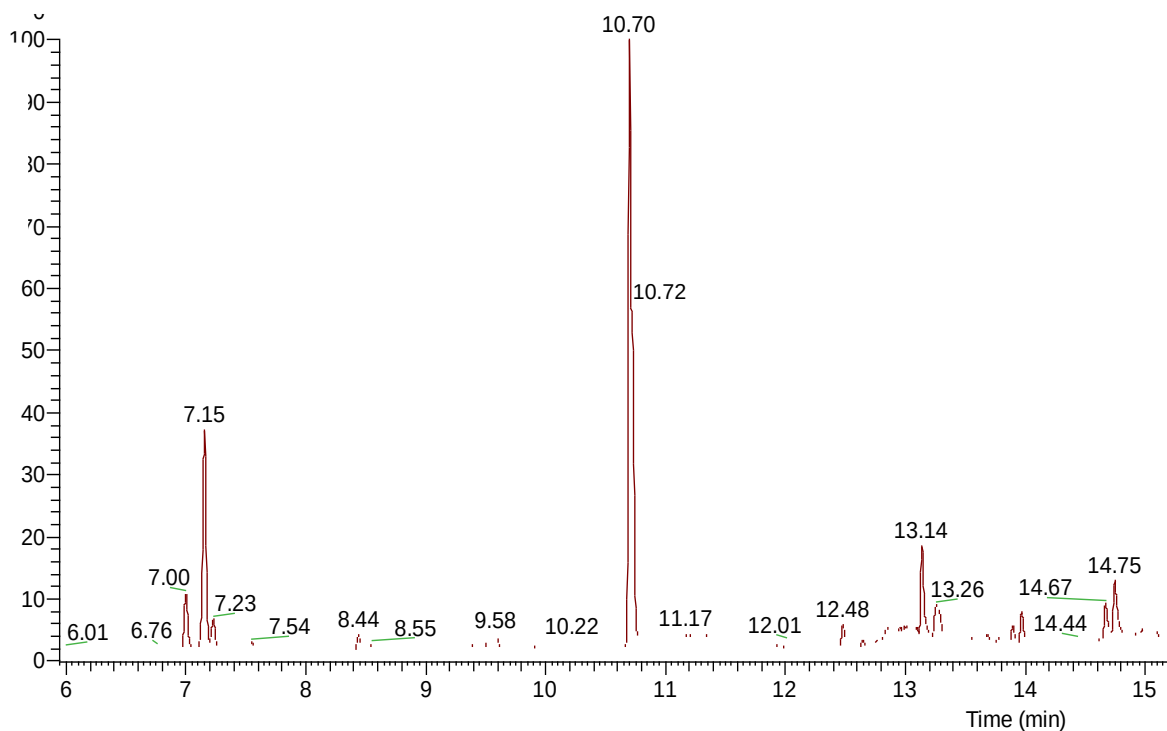


Рисунок 42 – Хроматограмма продукта окисления винилнорборнана надмалеиновой кислотой

Анализ образца этого продукта методом ГХ-МС с использованием системы, состоящей из газового хроматографа Trace 1310 и масс-спектрометра высокого разрешения (MCBP) на основе орбитальной ионной ловушки Exactive GC (Thermo Scientific, США) показал, что интенсивный пик со временем удерживания 10.70 (рисунок 42) соответствует соединению с брутто-формулой $C_9H_{14}O$. На основании детального анализа библиотеки масс-спектров, было предположено, что данное соединение имеет структуру: **Ethanone, 1-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl-, exo-**. Полное совпадение масс-спектров синтезированного нами образца и альбомного подтверждает это предположение (рисунок 43).

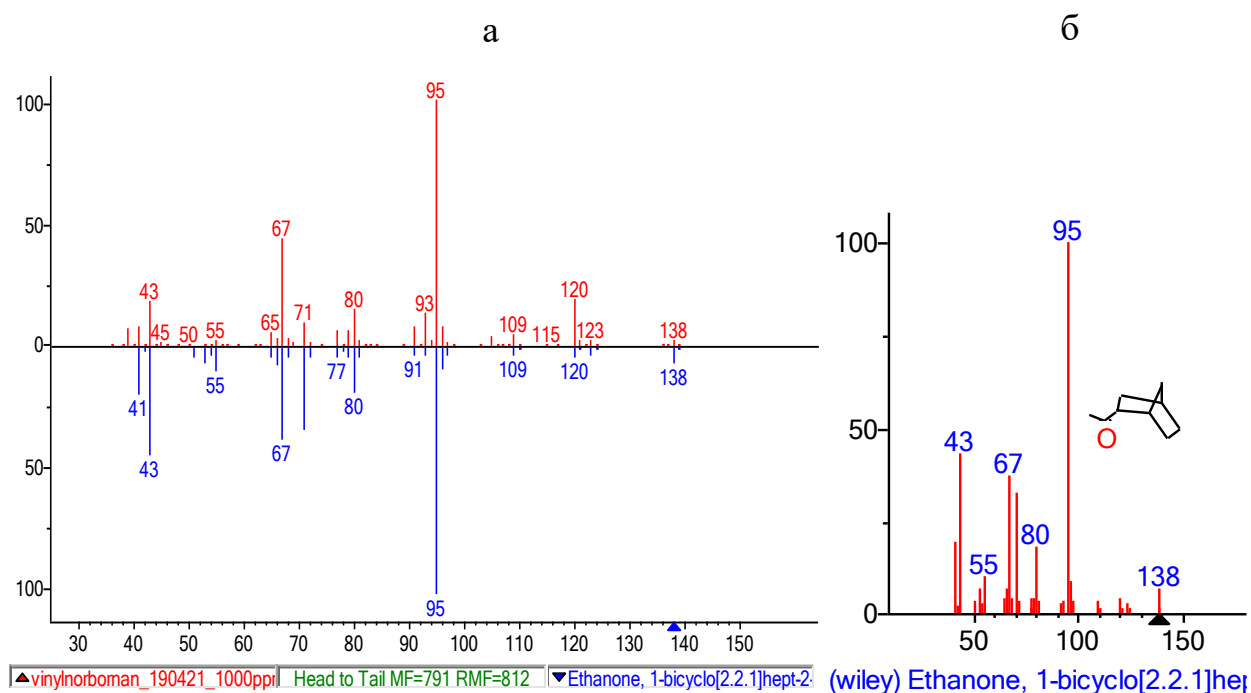


Рисунок 43 – Масс-спектр *экзо*-метилнорборнилкетона (а) и альбомный масс-спектр (б) в сопоставлении.

Таким образом, жидкофазное окисление винилнорборнана надмалеиновой кислотой вместо ожидаемого эпоксида (2-оксабицикло[2.2.1]гепт-2-ил) позволяет получать в качестве целевого продукта реакции кетон (Ethanone, 1-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl), преимущественно *exo*- конформер (рисунок 32б).

Было установлено, что второй по интенсивности пик на хроматограмме (рисунок 42) со временем удерживания 10.72 также принадлежит веществу с брутто-формулой $C_9H_{14}O$ и по библиотечным спектрам соответствует изомерной структуре Ethanone, 1-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl-, *endo*- (рисунок 44).

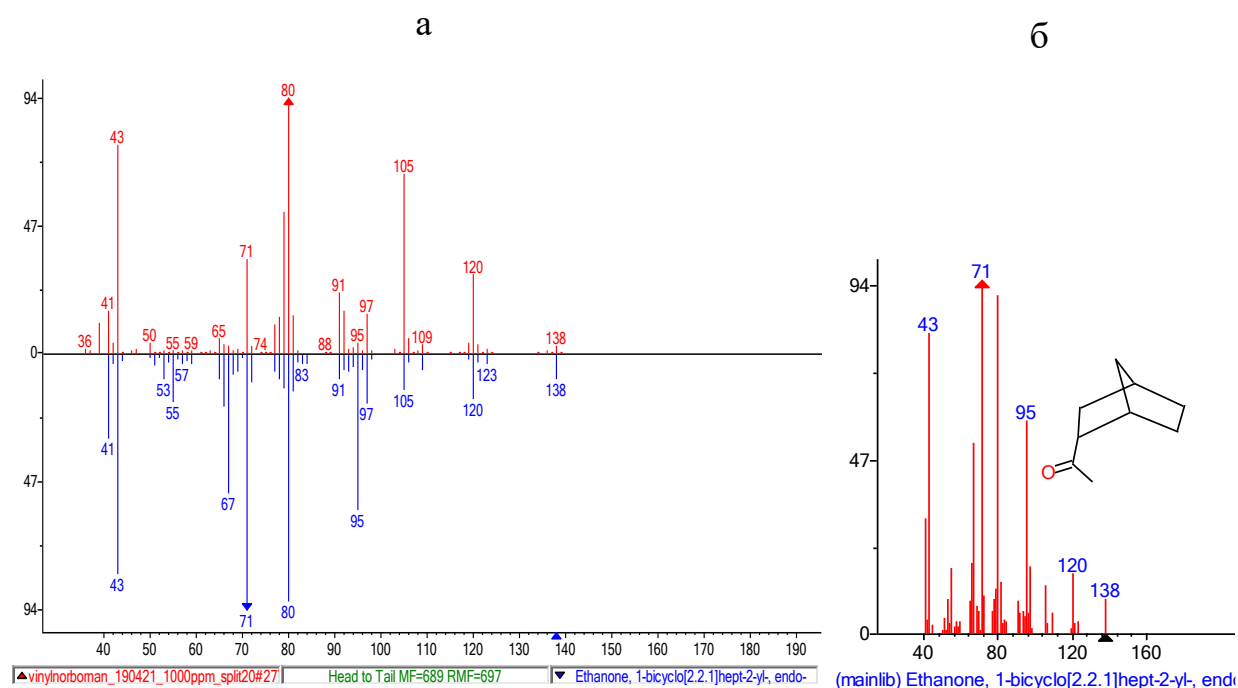


Рисунок 44 – Масс-спектр *экзо*-метилнорборнилкетона (а) и альбомный масс-спектр (б) в сопоставлении.

Образование **exo**-, **endo**- конформеров в процессе окисления 2-винилнорборнана надмалеиновой кислотой подтверждено их анализом методами ЯМР H^1 и ЯМР C^{13} спектроскопии.

Известно [115], что получение кетонов на основе алкенов возможно при их Вакер-окислении с применением в качестве катализатора палладиевых комплексов. В этой связи образование кетона при окислении 2-винилнорборнана надкислотами вместо ожидаемого эпоксида можно объяснить, по-видимому, тем, что исходный раствор 2-винилнорборнана в ароматическом растворителе после стадии гидрирования на палладиевом катализаторе и отделения катализатора путем фильтрования содержит растворенный палладий в качестве примеси. Попадая в кислую среду реакционной смеси окисления, он вместе с вольфрамом натрия, применяемым в качестве катализатора, катализирует процесс в направлении образования кетона.

Синтезированные кетоны представляют несомненный практический интерес, поскольку известно [116], что амины, получаемые на их основе путем

восстановления на катализаторе гидрирования (никель-ренея), как следует из литературных данных, являются противовирусным средством так же, как и их гидрохлориды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведены исследования и разработаны научные основы ресурсосберегающей технологии получения циклоалкенов $C_8 - C_{10}$ на основе каталитического гидрирования соответствующих циклодиенов для последующего их использования в синтезе кислородсодержащих производных.

2. На основании экспериментальных данных и квантово-химических расчетов дана сопоставительная оценка реакционной способности двойных связей в структурах 5-винил-2-норборнена, дициклопентадиена и 1,5-циклооктадиена, определяющая последовательность их насыщения в процессе гидрирования в присутствии тонкодисперсного 1% Pd/C, суспендированного в жидкой фазе.

3. Определены кинетические параметры процесса гидрирования подтверждающие, что при интенсивном перемешивании в присутствии тонкодисперсного катализатора в условиях псевдогомогенности реагирующей системы процесс протекает в кинетическом режиме и моделируется в соответствии с уравнением Лэнгмюра–Хиншельвуда.

4. Предложены условия получения 2-винилнорборнана и циклооктена в процессе гидрирования циклодиенов с выходом 88-89% и 98,5-99% соответственно в проточном реакторе периодического действия, моделирующем реактор идеального смешения.

5. Установлено, что целевой 2-винилнорборнан, образующийся в процессе гидрирования 5-винил-2-норборнена, как *эндо*-изомера, вследствие изомеризирующих свойств палладиевого катализатора представляет собой смесь *эндо* - и *экзо* - изомеров с массовым соотношением 4:1.

6. Показано, при каталитическом окислении двойной связи винильной группы 2-винилнорборнана надкислотами в качестве целевого продукта реакции образуется кетон – метилнорборнилкетон (ethanon-1-

bicyclo[2.2.1]hept-2). Его структура установлена методом ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием высокого разрешения, и подтверждена методами ЯМР H^1 , ЯМР C^{13} спектроскопии.

7. Изучены закономерности каталитического жидкофазного окисления циклооктена молекулярным кислородом в 1,2-эпоксициклооктан, протекающего по радикально-цепному механизму. Показано, что использование молибденсодержащей каталитической системы обеспечивает получение целевого продукта – 1,2-эпоксициклооктана с выходом 85 – 86 мол.долей % при конверсии циклооктена до 20% .

Перспективы развития работы

Реализация процесса получения 2-винилнорборнана и *цис*-циклооктена с высокой селективностью и в мягких условиях открывает широкие возможности их дальнейшего использования в полимерной химии, а также в синтезе кислородсодержащих производных различной функциональности.

Высокая реакционная способность 1,2-эпоксициклооктана открывает новые пути его использования в качестве исходного продукта для получения кетонов, спиртов и диолов, которые в свою очередь могут быть использованы в производстве практически полезных материалов.

Полученный нами метил-норборнил-кетон представляет интерес для последующего его использования в синтезе 2-(1-аминоэтил)бицикло[2.2.1]гептана, который является противовирусным средством.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВНБ – 5-винил-2-норборнен

ВНБан – 2-винилнорборнан

ЭНБ – этилнорборнан

ЦОД – 1,5-циклооктадиен

ЦОен – циклооктен

ДЦПД – дициклопентадиен

ДЦПен – дициклопентен

ДЦПан – дициклопентан

ГПК – гидропероксид кумола

ПБ – пероксид бензоила

ГПТБ – гидропероксид третичного бутила

N-ГФИ – N-гидроксифталиимид

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вострикова В. Н., Черных С.П., Григорьев А.А. / Нефтехимические циклопентадиен и дициклопентадиен – перспективное сырье для органического синтеза. – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1984. – 61 с.
2. Фельдблюм, В.Ш. / Синтез и применение непредельных углеводородов. – М.: Химия, 1982. – 208 с.
3. Гавриленко В. / Полимеры в Азии: сырьевая база // Пластикс. – 2014. – № 8. – С. 48 – 53.
4. Способ получения компонента высокоплотного и высокоэнергоемкого ракетного и авиационного топлива на основе 2-винилнорборнана: Пат. 2739190 Рос. Федерация: МПК В01J 31/00, С07С 2/04, С07С 5/31, С06D 5/00 / Шорунов С.В., Пискунова Е.С., Самойлов В.О., Певгов В.Г., Кулик А.В., Рудяк К.Б., Максимов А.Л., Бермешев М.В.; заявитель и патентообладатель ФГБУ науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) - № 2019123424; заявл. 25.07.2019; опубл. 21.12.2020, Бюл. № 36.
5. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. / Основы химии и технологии мономеров. - М.: Наука, 2002. – 168 с.
6. Верещагина Н.В., Антонова Т.Н., Абрамов И.Г., Копушкина Г.Ю. / Альтернативные методы получения эпоксидов ненасыщенных алициклических углеводородов // Нефтехимия. – 2014. – Т.54. – № 3. - С. 1–7.
7. Верещагина Н.В. Селективное гидрирование дициклопентадиена в дициклопентен и синтез кислородсодержащих соединений на его основе: дис. ...канд. хим. наук: 05.17.04/Верещагина Надежда Владимировна. – Ярославль, 2016. – 130 с.
8. Antonova T.N., Abramov I.A., Panchenko A.V., Vinogradova A.G. / A new direction of dicyclopentadiene transformation into oxygen – containing

compounds of various structure // Book of abstracts. XVIII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. – Moscow. – 2007. – Vol. 3. – P. 295.

9. Верещагина Н.В., Антонова Т.Н., Ильин А.А., Чиркова Ж.В. / Закономерности образования дициклопентена в процессе гидрирования дициклопентадиена // Нефтехимия. – 2016. – Т.56. – № 1. – С. 46 – 51.
10. Антонова Т.Н., Абрамов И.А., Фельдблюм В.Ш., Абрамов И.Г., Данилова А.С. / Каталитическое гидрирование дициклопентадиена в дициклопентен в жидкой фазе // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 5. С. 386.
11. Стефогло, Е.Ф. / Газожидкостные реакторы с суспендированным катализатором. – Новосибирск: Наука, 1990. – 232 с.
12. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. - М.: Химия. – 1991. – 448 с.
13. Алиев Р.Р., Резниченко И.Д., Целютина М.И. / Экологические проблемы в производстве алюмогеля (кобальт) молибденовых катализаторов // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. – 2005. №2. – С.33-39.
14. Кононова Д.Е. / О некоторых проблемах развития промышленного производства катализаторов в России // Успехи в химии и в химической технологии. – 2007. №2. – С.28-30.
15. Joo S.H., Park J.Y., Tsung C.K., Yamada Y., Yang P., Somorjai G.A. / Thermally stable Pt/mesoporous silica core-shell nanocatalysts for high-temperature reactions // Nature Materials. – 2009. – V.8. №2. – p. 126-131.
16. Herron N., Farneth W.E. / The design and synthesis of Heterogeneous Catalyst Systems // Advanced Materials. – 1996. – V.8. №12. – p.959-968.
17. Netesakhawat S., Leske J.W., Baltrus J.P., Ohodnicki P.R., Howard B.H., Deng X., Matranga C. / Active Sites and Structure-Activity Relationships of Copper-Based Catalysts for Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol // ACS Catalysis. – 2012. – V.2. №8. – p.1667-1676.

18. Coq B., Figueras F. / Structure-activity relationships in catalysis by metals: some aspects of particle size, bimetallic and supports effects // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1998. – V.178-180. – p.1753-1783.
19. Wang X., Lan Z., Zhang K., Chen J., Jiang I., Wang R. / Structure-Activity Relationships of AMn_2O_4 (A= Cu and Co) Spinels in Selective Catalytic Reduction of NO_x : Experimental and Theoretical Study // *The Journal of Physical Chemistry*. – 2017. – V.121. – p.3339-3349.
20. Ressler T., Jentoft R.E., Wienold J., Girgsdies F., Neisius T., Timpe O. / Structure-activity relationships of heterogeneous catalysts from time-resolved X-ray absorption spectroscopy // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2003. – V.200. – p.165-170.
21. Tsvetkova I.B., Matveeva V.G., Doluda V.Y., Bykov A.V., Sidorov A.I., Schennikov S.V., Sulman M.G., Valetsky P.M., Stein B.D., Chen C.H., Sulman E.M., Bronstein L.M. / Pd(II) nanoparticles in porous polystyrene: factors influencing the nanoparticle size and catalytic properties // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V.22. №13. – p.6441-6448.
22. Сульман М.Г., Долуда В.Ю., Быков А.В., Сульман Э.М. / Наноразмерные Pt-, Ru-, Pd-содержащие катализаторы для органического синтеза и решения проблем экологии // *Катализ в промышленности*. – 2011. №3. – С.51-63.
23. Долуда В.Ю., Стригина В.А., Матвеева В.Г., Лакина Н.В., Сульман Э.М. / Синтез Pd-содержащего сверхсшитого полистирола и исследование его каталитических свойств в гидрировании фурфурола // *Химия и химическая технология*. – 2016. – Т.59. №4. – С.59-62.
24. Манаенков О.В., Долуда В.Ю., Филатова А.Е., Макеева О.Ю., Сульман Э.М., Сидоров А.И. / Новый тип Ru-содержащего катализатора для процесса гидролитического гидрирования целлюлозы // *Химия и химическая технология*. – 2013. – Т.56. №8. – С.97-101.

25. Donard O., Michel P. / Organometallic compounds in the environment: What Have we learned? // *Analus is Magazine*. – 1992. – V.20 №6. – p.45-49.
26. Egorova K.S., Ananikov V.P. / Toxicity of Metal Compounds: Knowledge and Myths // *Organometallics*. – 2017. – V.36 №21. – p.4071-4090.
27. Сокольский Д.В., Друзь А.М. / Введение в теорию гетерогенного катализа. – М.: Высшая школа, 1981. – 215 с.
28. Сокольский, Д.В. / Механизмы каталитической гидрогенизации и оптимизация катализаторов гидрирования. Механизм катализа. Природа каталитического действия: сб. статей – Ч.1. – Новосибирск: Наука, 1984. – С.87 – 100.
29. Panpranot J., Tangjitwattakorn O., Praserttham P., Goodwin J.G. / Effects of Pd precursors on the catalytic activity and deactivation of silica-supported Pd catalysts in liquid phase hydrogenation // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – V.292. – p.322-327.
30. Edvardsson J., Rautanen P., Littorin A., Larsson M. / Deactivation and coke formation on palladium and platinum catalysts in vegetable oil hydrogenation // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. – 2001. – V.78. №3. – p.319-327.
31. Kislyi V.P., Tolkacheva L.N., Semenov V.V. / Hydrogenation on Granular Palladium-containing Catalysts: II. Hydrogenation of Nitroheterocyclic Compounds // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2002. – V.38. №2. – p.269-271.
32. Sudhakar D.M., Iakshmi Kantam M., Ramineni K., Kumar S., Akula V. / Vapour phase hydrogenation of nitrobenzene over metal (Ru, Ni, Pt, Pd) supported on $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ catalysts // *Indian Journal of Chemistry – Section A Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry*. – 2014. – V.53. – p.550-552.
33. Kralik M., Turakova M., Macak I., Wenchich S. / Catalytic Hydrogenation of Aromatic Compounds in the Liquid Phase // *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. - 2012. - T. 6(12). - p. 1074-1082.

34. Couto C. S., Madeira L. M., Nunes C. P., Araujo P. / Hydrogenation of Nitrobenzene over a Pd/Al₂O₃ Catalyst - Mechanism and Effect of the Main Operating Conditions // Chemical Engineering & Technology. - 2015. - T. 38. № 9. - p. 1625-1636.
35. Gelder E. A., Jackson S. D., Lok C. M. / The hydrogenation of nitrobenzene to aniline: a new mechanism // Chemical Communications. - 2005. - №2 4. - p. 522-524.
36. Song J., Huang Z., Pan L., Li K., Zhang X., Wang L., Zou J.-J. / Review on selective hydrogenation of nitroarene by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic reactions // Applied Catalysis B: Environmental. - 2018. - T. 227. - p. 386-408.
37. Holler V., Wegracht D., Yuranov I., Kiwi-Minsker L., Renken A. / Three-Phase Nitrobenzene Hydrogenation over Supported Glass Fiber Catalysts: Reaction Kinetics Study // Chemical Engineering & Technology. - 2000. - T. 23. №2 3. - p. 251-255.
38. Figueras F., Coq B. / Hydrogenation and hydrogenolysis of nitro-, nitroso-, azo-, azoxy- and other nitrogen-containing compounds on palladium // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. - 2001. - T. 173. №2 1. - p. 223-230.
39. Wang J., Yuan Z., Nie R., Hou Z., Zheng X. / Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline over Silica Gel Supported Nickel Catalysts // Industrial & Engineering Chemistry Research. - 2010. - T. 49. №2 10. - p. 4664-4669.
40. Lu X., chen Y., Zhao Z., Deng H., Zhou D., Wei C., Nie R., Xia Q. / Highly selective one-step hydrogenation of nitrobenzene to cyclohexylamine over the supported 10% Ni/carbon catalysts doped with 3‰ Rh // RSC Advances. - 2016. - T. 6. - № 19. -p. 15354-15361.
41. Vernekar A. A., Patil S., Bhat C., Tilve S. G. / Magnetically recoverable catalytic Co-Co₂B nanocomposites for the chemoselective reduction of aromatic nitro compounds // RSC Advances. - 2013. - T. 3. - № 32. - p. 13243-13250.

42. Jagadeesh R., Stemmler T., Surkus A.-E., Bauer M., Pohl M.-M., Radnik J., Junge K., Junge H., Brückner A., Beller M. / Cobalt-based nanocatalysts for green oxidation and hydrogenation processes // Nature protocols. - 2015. - T. 10. - p. 916-926.
43. Peng Z., Jiang L., Wang F., Deng K., Lv K., Zhang Z. / High performance of a cobalt-tetradashnitrogen complex for the reduction and reductive coupling of nitro compounds into amines and their derivatives // Science Advances. - 2017. - T. 3. - p. 1892-1897.
44. Sun X., Du F. / Synthesis and higher catalytic property of the novel bimetallic Ni-Fe/SiO₂ microspheres with mesoporous structure // Journal of Materials Research. -2017. - T. 32. - p. 1-9.
45. Ponec V., Bond G.C. / Preparation and characterization of metal and alloy catalysts // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1995. – p.299-391.
46. Coq B., Dutartre R., Figueras F., Tazi T. / Particle size, precursor and support effects in the hydrogenolysis of alkanes over supported rhodium catalysts // Journal of Catalysis. – 1990. – V.122. №2. – p.438-447.
47. Coq B., Goursot A., Tazi T., Figueras F., Salahub D.R. / Site segregation in small rhodium bimetallic aggregates: a combined catalytic and quantum chemical study // Journal of the American Chemical Society. – 1991. – V.113. №5. – p.1485-1492.
48. Способ получения каталитического слоя топливного элемента: Пат. 2358359 Рос. Федерация: МПК H01M4/88, H01M8/10 / Нечитайлов А.А., Хамова Т.В., Звонарева Т.К., Шилова О.А., Астрова Е.В., Сресели О.М.; заявитель и патентообладатель ООО «Национальная инновационная компания «Новые энергетические проекты» (ООО «Национальная инновационная компания «НЭП» - №2007148183/09; заявл. 26.12.2007; опубл. 10.06.2009, Бюл. № 16.
49. Canning A.S., Jackson S.D., Monaghan A., Wright T. / C-5 alkene hydrogenation: Effect of competitive reactions on activity and selectivity // Catalysis Today. – 2006. – V. 116. – P. 22 – 29.

50. Осокин Ю.Г., Михайлов В.А., Зубович И.А., Фельдблюм В.Ш. // Докл. АН СССР. – 1975. – Т.220. №4. – С.851-853.
51. Verfahren zur Herstellung von 2-Vinylbicyclo-[2.2.1]-heptan: Пат. ФРГ DD106343, C 07C 13/40 / Kohlman M., Esser G., Hauthal H., Pritzkow W., №DDR 166880, заявл. 16.11.72, опубл. 12.06.1974.
52. Preparation of norbornane derivatives by selective hydrogenation of norbornene derivatives: Пат. Японии JP07109232, C 07 C -13/40 / Hayashi Sh., Ito H., заявитель и патентообладатель Shin Nippon Rika Kk (Japan) № JP1993-277896, заявл.07.10.1993, опубл. 25.04.1995.
53. Method for preparing a metal catalyst: Пат. США C07F 15/00, C07C 233/00, C07C 5/05 / Kamaluddin Abdur-Rashid, Dino Amoroso, Xuanhua Chen, Rongwei Guo, Shuiming Lu, Chi-Wing Tsang; заявитель и патентообладатель Kanata Chemical Technologies Inc (Canada) - № US 8716508 B2; заявл. 04.11.2011, опубл. 06.05.2014.
54. Способ получения 2-винилнорборнана: Пат. Рос. Федерация: МПК C07C 5/03, C07C 5/05, C07C 13/11, C07C 13/36, B01J 27/055 / Быков В.И., Шорунов С.В., Пискунова Е.С., Бермешев М.В.; заявитель и патентообладатель ФГБУ науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) - №2018111190; заявл. 29.03.2018, опубл. 30.08.2018 Бюл.№25.
55. Фельдблюм В.Ш., Москвичев Ю.А. / Непредельные углеводороды и их производные: новые возможности синтеза, катализа, технологии. – М.: Мир, 2003. – 174 с.
56. Ahmed T., Mubarak Abdullah M., Alhanasha Mhamed Benaissaa Hossam H., Hegazybc Mohamed S.Hamdy / In-situ activation of Pd-TUD-1 during the selective reduction of 1,5-cyclooctadiene // Microporous and Mesoporous Materials. – 2019. - V. 278. – p.225-231.
57. Tang D., Sun X., Zhao D. Zhu J., Zhang W., Xu X., Zhao Z. / Nitrogen-Doped Carbon Xerogels Supporting Palladium Nanoparticles for

Selective Hydrogenation Reactions: The Role of Pyridine Nitrogen Species // ChemCatChem. – 2018. - V.10, №6. – p.1291 – 1299.

58. Способ получения циклооктена: АС. СССР: МПК С 07 С 13/263. / Перченко В.Н., Камнева Г.Л., Платэ Н.А., Даниленко Т.И., Гаврилин В.П., Калашникова И.С., Растова Н.В., Дербишер В.Е.; заявитель и патентообладатель ФГБУ науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) – №4483118/04; заявл. 13.09.1988, опубл. 20.06.1997. Бюл. № 11.
59. Уалиханова А.Е., Темирбулатова А.Е., Майлюбаев Б.Т. / Гидрирование трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декадиена-3,8 на палладиевом и родиевом катализаторах // Нефтехимия. – 1990. – Т. 30. – № 4. – С. 458 – 462.
60. Behr A., Manz V., Lux A., Ernst A. / Highly Selective Mono-hydrogenation of Dicyclopentadiene with Pd-nanoparticles // Catalysis Letters. – 2013. – V. 143. – № 3. – P.241 – 245.
61. Антонова Т.Н., Абрамов И.А., Фельдблюм В.Ш., Данилова А.С. / Гидрирование дициклопентадиена в дициклопентен в жидкой фазе // Нефтехимия. – 2009. – Т.49. – С. 386 – 389.
62. Selective hydrogenation of cyclic polyenes: Pat. United State: C07C 5/16, 5/14 / Ernest A.Z., Bartlesvilie, Okla; assignor to Phillips Petroleum Company - № 513123; application 10.12.1965; published 03.02.1970.
63. Верещагина Н.В., Захарова Г.Б., Антонова Т.Н., Абрамов И.Г. / Жидкофазное гидрирование циклоолефинов // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56. - №12. – С. 62.
64. Ananikov V.P. // Molecular Complexity in Modern Chemistry: Book of abstracts – Moskow. - 2014, P.29.
65. Мухленов И.П. / Технология катализаторов. – Л.: Химия, 1979. – 328 с.
66. Боресков Г.К. / Изменение свойств твердых катализаторов под воздействием реакционной среды // Кинетика и катализ. – 1980. – Т.19. – № 1. – С.5 – 16.

67. Боресков Г.К. / Гетерогенный катализ. – М.: Наука, 1986. – 304 с.
68. Боресков Г.К. / Механизм катализа. Часть 2. Методы исследования каталитических реакций. – Новосибирск: Наука, 1984. – 216 с.
69. Боресков Г.К. / Катализ. Вопросы теории и практики. Избранные труды. – М.: Наука. – 1987. – 536 с.
70. Клопман Г. / Реакционная способность и пути реакций; пер. с англ. – М.: Мир, 1977. – 383 с.
71. Augustine R.L. / Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist // New York-Basel-Hong Kong. Marcel Dekker. Inc. – 1996. – 666 с.
72. Stefoglo E.F., Kuchin I.V, Kravtsov A.V. / Study of gas–liquid stirred reactor stability taking into account the temperature influence on gas // Chemical Engineering Science. – 2004. – V. 59. – P. 4137 – 4147.
73. Zou J.-J., Zhang X., Kong J., Wang L. / Hydrogenation of Dicyclopentadiene over amorphous nickel alloy catalyst SRNA-4 // Fuel. – 2008. – V. 87. – P. 3655 – 3659.
74. Skala D., Hanika J. / Dicyclopentadiene hydrogenation in trickle-bed reactor under forced periodic control // Petroleum and Coal. – 2003. – V. 45. – P. 215 – 218.
75. Hao M., Yang B., Wang H., Qi G.L.S. / Kinetics of Liquid Phase Catalytic Hydrogenation of Dicyclopentadiene over Pd/C Catalyst // J. Physical Chemistry. A. – 2010. – V. 114. – № 11. – P. 3811 – 3817.
76. Liu G., Mi Z., Wang L., Zhang X. / Kinetics of Dicyclopentadiene Hydrogenation over Pd/Al₂O₃ Catalyst // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2005. – V. 44. – № 11. – P. 3846 – 3851.
77. Bäckvall J.-E. / Modern Oxidation Methods. – Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Germany. – 2010. – 465 p.
78. Филиппова Т.В., Блюмберг Э.А. / Механизм эпексидирования олефинов молекулярным кислородом // Успехи химии. – 1982. – Т.51. №.6. – С. 1017 – 1033.

79. Могилевич М.М., Плисс Е.И. / Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений / – М.: Химия, 1990, – 240 с.
80. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. / Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза - 2-е изд., перераб. - М.: Высш. шк., 2003. - 536 с.
81. Кучер Р.В., Тимохин В.И, Шевчук И.П. / Жидкофазное окисление непредельных соединений в окиси олефинов. – Киев: Наук.думка, 1986. – 160 с.
82. Способ совместного получения окиси циклогексена, циклогексенона и циклогесенола: А.С. СССР, МКИ С 07 С 27/10, С 07 С 33/02, С 07 С 49/44, С 07 D 301/04. / Маркевич В.С., Гурилева С.Ю., Самарокова Г.С., Грингольц М.Л. – опубл. 25.01.79. Бюл. №3.
83. Крылов И.А / Кинетика и механизм реакций жидкофазного окисления циклогексена. II. Жидкофазное окисление циклогексена молекулярным кислородом // Кинетика и катализ. - 1982. - Т.23. №4. – С.858-862.
84. Shi B., Zhang B., Zhang X., Liu H., Qian Y., Ruan X., Li Z. / Epoxidation of cyclohexene on LaCoO₃ perovskite oxides // Zhongguo Shiyou Daxue Xuebao (Ziran Kexue Ban) / Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science). – 2021. – V.45 №2. – p.157 – 162.
85. Xin, Y., Liu, Y., Zhang, Hy. et al. / Epoxidation of Olefins with Molecular Oxygen Over Layered Double Hydroxide Catalyst in the Presence of Benzaldehyde // Catal Lett. – 2021.
86. Исмаилов З.И., Садыхова Н.Д., Гасанов А.Г. и др. / Катализаторы селективного окисления циклоолефинов и их производных в ди- и поликарбоновые кислоты // Вестник БГУ. – 2008. – № 4. – С.18-24.
87. Фомин В.М. / Применение сэндвичевых металлокомплексов переходных металлов в электронике и катализе. Реакции окисления. – Н. Новгород: ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2007. – 73 с.

88. Трач Ю.Б., Булгакова Л.В. / Закономірності рідиннофазного окиснення циклооктену у присутності MoB_2 // Вопр. химии и хим. технологии. – 2005. – № 4. – С. 54-57.
89. Трач Ю.Б. / Закономірності окиснення октену-1 молекулярним киснем у присутності боридів молібдену на початкових стадіях процесу // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». – 2004. – № 516: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 20–25.
90. Булгакова Л.В. Трач Ю.Б. / Рідиннофазне окиснення октену-1 і циклооктену молекулярним киснем у присутності VB_2 // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». – 2007. – № 590 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 15-18.
91. Пікулік Л.В., Трач Ю.Б., Никипанчук М.В. / Окиснення октену-1 молекулярним киснем у присутності боридів металів // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». – 2003. – № 488 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 74-77.
92. Трач Ю.Б., Макота О.І. / Окислення циклооктену молекулярним киснем у присутності дисиліцидів металів // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». – 2008. – № 609 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 57-59.
93. Трач Ю.Б., Макота О.І., Булгакова Л.В. / Окиснення октену-1 і циклооктену на глибоких стадіях процесу у присутності бориду молібдену // Наукова конференція професорсько-викладацького складу Інституту прикладної математики та фундаментальних наук. – Львів, 26-28 травня 2005. – С. 111.
94. Трач Ю.Б., Булгакова Л.В. / Активність сполук d-металів у реакції рідиннофазного окиснення циклооктену молекулярним киснем // Десята наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2005 – Львів, 25-27 травня 2005. – С. Ф56.
95. Aldrich Chemistry / Каталог-справочник химических реактивов, 2012-2014.- С.2605

96. Кристаллические полиолефины. Сб. моногр. и статей. / под. ред. Р.А. Раффа и К.В. Дака М.: Химия, 1970. С. 472.
97. Нечитайлов А.А., Звонарева Т.К., Ременюк А.Д. и др. // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. М.: Наука, 2007. Т. 3. С. 211.
98. Потапов В.М. / Стереохимия // 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
99. Попов А. А., Рапопорт Н.Я., Заиков Г.Е. / Окисление ориентированных и напряженных полимеров // М.: Химия, 1987. – 232 с.
100. Иоффе И.И., Письмен Л.М. / Инженерная химия гетерогенного катализа. – Л.: Химия, 1972. – 461с.
101. Антонова Т.Н., Куницкий А.А., Чабуткина Е.М., Кошель Г.Н., Соколов А.Л., Коровина С.П. / Гидрирование кислородсодержащих алициклических соединений с использованием мелкодисперсных катализаторов на основе металлов платиновой группы // Нефтехимия. – 1995. – Т.35 – С. 49 – 55.
102. Сулимов А.В., Овчарова А.В., Флид М.Р., Леонтьева С.В. // Национальная ассоциация ученых. – 2014. – №4. – С.97.
103. Алимарданов Х.М., Гарибов Н.И. / Жидкофазное окисление $C_6 - C_8$ циклоолефинов кислородом воздуха с участием металлосодержащих микроструктурированных карбоновых материалов // Журнал общей химии. – 2013. – Т.83. – №11. – С.1822.
104. Рубайло В.Л., Маслов С.А. / Жидкофазное окисление непредельных соединений. – М.: Химия, 1989. – 224с.
105. Антонова Т.Н. / Алициклические соединения со средним размером цикла. Окислительные превращения. Реакционная способность. – Саарбрюккен: Lambert Academic Publishing GmbH & Co, 2011. – 128с.
106. Свитыч Р.Б., Н.Н. Ржевская, А.Л. Бучаченко / Тройные комплексы катализатор – олефин – гидроперекись и их роль в реакции эпексидирования // Кинетика и катализ. – 1976. – Т.17. – №4. –С.921

107. Ажикова Р.М., Сыроежко А.М., Проскуряков В.А. / Исследование комплексообразования в системах катализатор-гидропероксид, катализатор-спирт, катализатор-олефин-гидропероксид методом ЯМР // Кинетика и катализ. – 1988. – Т. 29. - № 4. – С. 780 – 785.
108. Кошель Г.Н., Смирнова Е.В., Курганова Е.А, Румянцева Ю.Б., Плахтинский В.В., Кошель С.Г. / Жидкофазное окисление изопропилбензола в присутствии N-гидроксифталимида // Катализ в химической и нефтехимической промышленности. – 2012. – №1. – С. 11.
109. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. / Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. – М.: Наука, 1965. 375с.
110. Козлова О.С., Яськина В.Г., Машина С.А., Антонова Т.Н. // Вестник ЯГТУ. 1999. №2. С. 59.
111. Антонова Т.Н., Чабуткина Е.М., Кошель Г.Н., Объедкова Л.В., Ярцев В.Н. / Окисление циклоолефинов C₈, C₁₂ гидропероксидами // Нефтехимия. – 1989. – Т.29. – С. 397 – 403.
112. Теория и практика жидкофазного окисления / под ред. Эмануэль Н.М. // М.:Наука, 1974. С.129.
113. Чабуткина Е.М., Антонова Т.Н., Артемьева Н.В. / Окисление 1,2-циклооктандиола пероксидом водорода в пробковую кислоту // Нефтехимия. – 2001. – Т.41. – №4. – С. 311 – 316.
114. Серебряков Б.Р., Масагутов Р.М., Правдин В. Г. / Новые процессы органического синтеза – М.: Химия, 1989. – 400 с.
115. Жучкова А.Я., Максимов А.Л., Филиппова Т.Ю., Карапетян Л.М., Караханов Э.А. / Окисление алкенов-1 до кетонов, катализируемое комплексами палладия с циклодекстринами, модифицированными нитрилсодержащими группами // Нефтехимия. – 2002. – Т.42. – №3. – С. 206 – 208.
116. Tandura S.N., Shumsky A.N., Litvin E.F., Kozlova L.M., Shuvalova E.V., Sharf V.Z., Kolesnikov S.P. / NMR study of diastereoisomerism of 2-(1-

aminoethyl)bicycle[2.2.1]heptane and its hydrochloride (deitiforin) // Russian Chemical Bulletin International Edition. – 2001. – V.50. – №6. pp. 1014-1022.

117. Данквертс П.В. / Газо-жидкостные реакции. – М.: Химия, 1973. – 269с.
118. Стренк Ф. / Перемешивание и аппараты с мешалками. – М.: Химия, 1975. – 384с.
119. Ермакова А.Л, Змашин Г.К., Стефогло К.Ф. / Каталитический реактор с трехфазным псевдосжиженным слоем газ-жидкость-твердый катализатор // Теоретические основы химической технологии. – 1973. – Т.7. – С.35.
120. Саттерфильд Ч.Н. / Массопередача в гетерогенном катализе. – М.: Химия, 1976. – 240с.
121. Sherwood T.K., Farkas E.Y. / Chemical Engineering Science. – 1966. – V.21, №67. – p. 573.
122. Фурман М.С., Арест-Якубович И.Л., Гетбергер Ф.А. / Исследование состава продуктов высокотемпературного жидкофазного окисления циклогексана // Труды ГИАП. – 1975. – вып.№30.
123. Промышленный органический синтез. – 1981. – №9. – С.17-54.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Квантово-химическая оценка относительной реакционной способности двойных связей алициклических диенов (C₇- C₁₀) в процессе их гидрирования.

Сопоставление реакционной способности двойных связей гидрируемых алициклических диенов в настоящей работе устанавливалось также, в результате квантово-химических расчетов энергетических и структурных параметров их молекул. Для этого был использован квантово-химический метод (DFT-моделирование) в базисе *ab initio* / 6-31 G^{**}. Нами рассматривались статические π-электронные системы изучаемых циклических диенов и их гидрированных аналогов – циклоалкенов – определенной конформации.

Определение химической реакционной способности соединений методом DFT-моделирования позволяет дополнить теоретическими данными экспериментальное изучение кинетики реакции и реакционную способность молекул, принимающих в ней участие.

Использование метода молекулярных орбиталей позволяет рассчитать определенные квантово-химические индексы, по которым можно оценить реакционную способность изучаемых молекул.

В нашем случае для оценки реакционной способности двойных связей циклодиенов и соответствующих циклоалкенов применялся зарядовый член уравнения Клопмана.

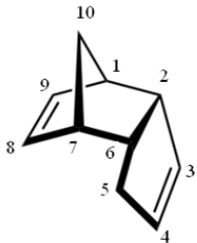
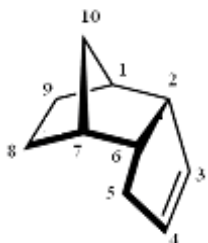
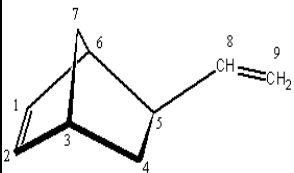
$$I = \left| \frac{q_1 \cdot q_2}{l} \right|, \text{ точнее его обратная величина } 1 / I \cdot 10^{-3}$$

где q_1 и q_2 – значения формального заряда на атомах углерода при двойной связи,

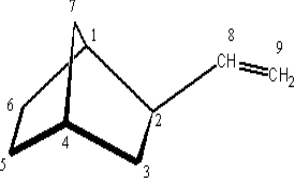
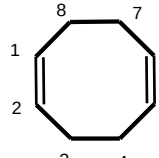
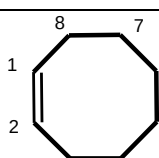
l – расстояние между ними.

Результаты квантово-химической оценки относительной реакционной способности двойных связей алициклических диенов в процессе их гидрирования приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Энергетические характеристики циклодиенов и их гидрированных аналогов и индексы реакционной способности их двойных связей

Гидрируемые углеводороды*	Total Energy, kcal/mol (a.u.)	Длина связи, l , нм	Величина заряда на атомах углерода, q	$I \cdot 10^3$	$1 / I \cdot 10^{-3}$
 Dipole Moment (Total) 0,1020	-241180,4 (-384,345)	-C ₈ =C ₉ - 0,13221 -C ₃ =C ₄ - 0,13194	C ₈ . 0,009 C ₉ . 0,015 C ₃ . -0,024 C ₄ . 0,007	-C ₈ =C ₉ - 1,021 -C ₃ =C ₄ - 1,273	-C ₈ =C ₉ - 0,9793 -C ₃ =C ₄ - 0,7854
 Dipole Moment (Total) 0,1396	-242732,2 (-386,818)	-C ₃ =C ₄ - 0,13223	C ₃ . -0,0125 C ₄ . -0,0125	-C ₃ =C ₄ - 1,1816	-C ₃ =C ₄ - 0,8463
 Dipole Moment (Total) 0,2944	-218209,4 (-347,739)	-C ₁ =C ₂ - 0,13221 -C ₈ =C ₉ - 0,13193	C ₁ . -0,122 C ₂ . -0,116 C ₈ . -0,055 C ₉ . -0,299	-C ₁ =C ₂ - 107,0418 -C ₈ =C ₉ - 124,6494	-C ₁ =C ₂ - 0,0093 -C ₈ =C ₉ - 0,0080

Продолжение таблицы 1

 Dipole Moment (Total) 0,2974	-218975,9 (-348,960)	-C ₈ =C ₉ - 0,13194	C ₈ . -0,099 C ₉ . -0,410	-C ₈ =C ₉ - 307,6398	-C ₈ =C ₉ - 0,0033
 Dipole Moment (Total) 0,0001	-189815,2 (-302,490)	-C ₁ =C ₂ - 0,132396 -C ₅ =C ₆ - 0,132399	C ₁ . -0,000016 C ₂ . 0,000015 C ₅ . -0,000031 C ₆ . 0,000045	-C ₁ =C ₂ - 1,81·10 ⁻⁶ -C ₅ =C ₆ - 10,54·10 ⁻⁶	-C ₁ =C ₂ - 5,52·10 ⁵ -C ₅ =C ₆ - 0,95·10 ⁵
 Dipole Moment (Total) 0,0001	-189815,2 (-302,490)	-C ₁ =C ₂ - 0,133295	C ₁ . -0,000010 C ₂ . -0,000023	-C ₁ =C ₂ - 1,73·10 ⁻⁶	-C ₁ =C ₂ - 5,78·10 ⁵

*представленные результаты квантово-химических расчетов по дициклопентадиену взяты из работы [7].

Данные, представленные в таблице 1, показывают, что для двойных связей бициклопентенового (норборненового) фрагмента молекулы винилнорборнена и дициклопентадиена (положение 1-2 для ВНБ и 8-9 для ДЦПД) значение зарядового члена по Клопману ниже, чем для второй двойной связи диенов.

Это означает, что двойные связи норборненого фрагмента молекул 5-винил-норборнена и дициклопентадиена регибридизованы, следовательно, имеют меньший порядок по образующим их электронам, что в свою очередь отличает такие двойные связи большим значением $1/I \cdot 10^{-3}$ в сравнении со второй двойной связью молекул (положение 3-4 для ДЦПД и 8-9 для ВНБ), то есть большей реакционной способностью.

Следует отметить, что двойные связи молекулы 1,5-циклооктадиена, как показывают результаты квантово-химических расчетов, различаются по своей реакционной способности практически в 6 раз.

Таким образом, полученные экспериментальные данные по гидрированию 5-винил-2-норборнена, 1,5-циклооктадиена и дициклопентадиена подтверждаются в определенной степени данными квантово-химического моделирования.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Моделирование реактора гидрирования алициклических диенов в жидкой фазе с использованием суспендированного катализатора

В настоящем приложении приводятся рекомендации по расчету реакционного узла гидрирования 5-винил-2-норборнена с использованием суспендированного катализатора (1% Pd/C).¹

Реальный газо-жидкостной процесс химического превращения в присутствии суспендированных катализаторов включает в себя ряд стадий, необходимых для осуществления процесса [117]. Это диффузия реагирующего газа через пограничный слой, как со стороны газа, так и со стороны жидкости, перенос растворенного вещества к внешней и внутренней поверхности катализатора, адсорбция и химическая реакция на каталитической поверхности, десорбция продуктов в жидкую фазу.

Принимая, что сопротивлением диффузии через пограничную газовую пленку можно пренебречь (по данным работы [118], среднее значение коэффициента массоотдачи в газовой фазе $\beta_g=4$ см/с, что значительно больше коэффициента массоотдачи в жидкости), также как сопротивлением диффузии в порах катализатора, ввиду малой величины частиц, можно выделить следующие стадии процесса [119].

Перенос водорода через границу раздела газ-жидкость:

$$W_1 = \beta_{g-j} \cdot (C_{HL}^* - C_{HL}) \quad (1)$$

Перенос водорода в жидкой фазе к поверхности зерна катализатора:

$$W_2 = \beta_{j-t} \cdot (C_{HL} - C_{HK}) \quad (2)$$

Автор выражает благодарность к.т.н. Румянцеву В.Г. за помощь, оказанную при выполнении этой части работы.

Химическая реакция на поверхности:

$$W_3 = k \cdot C_{HK} \cdot C_K \quad (3)$$

В выражениях (1) – (3):

C_{HL} – молярная концентрация водорода в объеме жидкой фазы, моль/л;

C_{HL}^* – то же, в условиях фазового равновесия, моль/л;

C_{HK} – молярная концентрация на поверхности катализатора, моль/л;

C_K – концентрация катализатора в жидкой фазе, г/л

$\beta_{ж-г}$, $\beta_{г-ж}$ – коэффициенты массообмена на границе газ-жидкость и в объеме жидкости, отнесенные к единице объема жидкой фазы, сек⁻¹.

Используя условия стационарности [120], то есть равенства поверхностей $W_1 = W_2 = W_3$, выполним ряд преобразований, исключая из равенства (1)...(3) трудноразделимые величины C_{HL} и C_{HK} .

Из (1)

$$C_{HL} = C_{HL}^* - \frac{W_1}{\beta_{г-ж}} \quad (4)$$

Подставляя в (2) выражение (4), получим:

$$W_2 = \beta_{ж-г} \cdot (C_{HL}^* - \frac{W_1}{\beta_{г-ж}} - C_{HK}) \quad (5)$$

Из (5)

$$C_{HK} = C_{HL}^* - \frac{W_1}{\beta_{г-ж}} - \frac{W_2}{\beta_{ж-г}} \quad (6)$$

В свою очередь из (3)

$$C_{HK} = \frac{W_3}{k \cdot C_K} \quad (7)$$

Приравнявая (6) и (7) получим:

$$\frac{W_3}{k \cdot C_K} = C_{HL}^* - \frac{W_1}{\beta_{Г-ж}} - \frac{W_2}{\beta_{ж-Г}} \quad (8)$$

Используя понятие о наблюдаемой скорости реакции [119], выразим ее в следующем виде:

$$W_H = K_H \cdot C_{HL}^* \quad (9)$$

где W_H – наблюдаемая скорость реакции,

K_H – наблюдаемая константа скорости реакции.

Разделив (8) на (9) получим известное соотношение [120]:

$$\frac{1}{K_H} = \frac{1}{\beta_{Г-ж}} + \frac{1}{\beta_{ж-Г}} + \frac{1}{k \cdot C_K} \quad (10)$$

Обратные величины коэффициентов $\beta_{Г-ж}$ и $\beta_{ж-Г}$ характеризуют сопротивление переносу массы на границе раздела газ-жидкость и жидкость-твердый катализатор. Расчет реактора сводится в данном случае к определению коэффициентов $\beta_{Г-ж}$ и $\beta_{ж-Г}$ в зависимости от гидродинамической обстановки в реакторе.

Если частицы катализатора представляют собой сферы диаметром d_p , то их поверхность равна:

$$F_k = \frac{6m}{\rho \cdot d_p} \quad (11)$$

где

F_k – поверхность частиц катализатора в единице объема суспензии, $\text{м}^2 \cdot \text{м}^3$;

m – массовая концентрация катализатора, $\text{кг}/\text{м}^3$;

ρ – кажущаяся плотность катализатора, $\text{кг}/\text{м}^3$;

d_p – диаметр частиц катализатора, м.

Заметим, что $\frac{m}{\rho} = C_k$, тогда (11) примет вид:

$$F_k = \frac{6C_k}{d_p} \quad (12)$$

В этом случае зависимость коэффициента массообмена от диаметра частиц катализатора можно представить следующим образом:

$$\beta_{ж-г} = k_{ж-г} \cdot F_k = k_{ж-г} \cdot \frac{6C_k}{d_p} \quad (13)$$

С учетом (13) выражение (10) примет вид:

$$\frac{1}{K_H} = \frac{1}{\beta_{г-ж}} + \left(\frac{d_p}{6} \cdot \frac{1}{k_{ж-г}} + \frac{1}{k} \right) \cdot \frac{1}{C_k} \quad (14)$$

Из выражения (14) следует, что в опытах с изменением величин C_k обратное значение скорости реакции должно быть прямо пропорционально C_k^{-1} . Эта закономерность подтверждена многими исследователями, в частности Шервудом [121] в опытах по гидрированию α -метилстирола, циклогексена, этилена на палладиевой черни с размером частиц 55 мкм.

С другой стороны, из выражения (14) следует, что добавление катализатора, приводящее в начале к увеличению скорости реакции, в дальнейшем незначительно увеличивает скорость, так как последняя будет лимитироваться скоростью абсорбции водорода. Действительно, при большой загрузке катализатора $C_k^{-1} \rightarrow 0$ и (14) имеет вид:

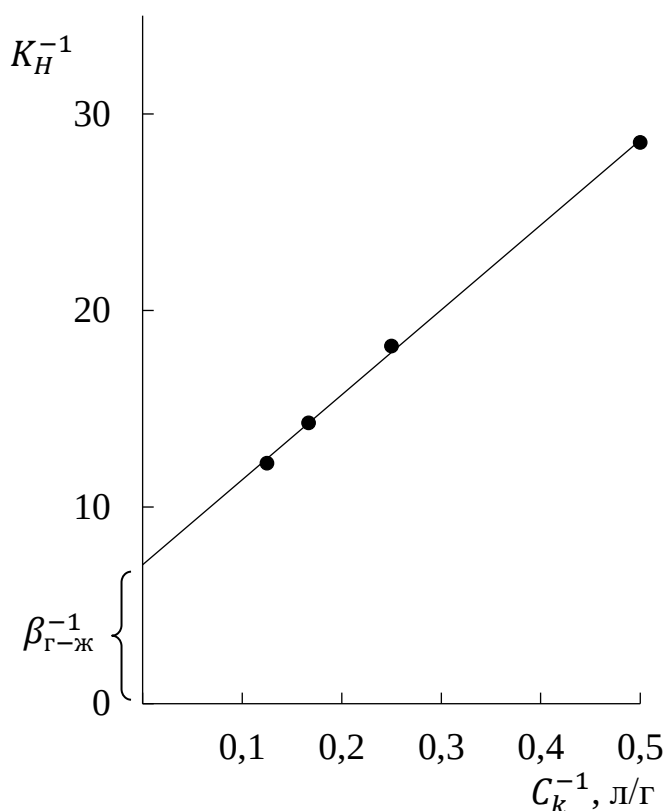
$$\frac{1}{K_H} = \frac{1}{\beta_{г-ж}} \quad (15)$$

т.е. скорость определяется скоростью абсорбции водорода.

На этом принципе основан метод определения $\beta_{г-ж}$, который состоит в том, что в координатах $K_H^{-1} = f(C_k^{-1})$ отрезок, отсекаемый на оси ординат обратно пропорционален коэффициенту абсорбции водорода.

На рисунке 1 приведена зависимость, построенная на основе данных по скорости гидрирования 5-винил-2-норборнена в зависимости от концентрации катализатора. При построении этой зависимости принимали значение растворимости водорода, использованное в работе [119], и составляющее при $P_{H_2} = 0,1$ МПа и температуре 25°C $C_{HL}^* = 0,00714$ моль/л.

Полученное на основании рисунка Б4 значение $\beta_{Г-ж} = 0,16 \text{ сек}^{-1}$, близко к значению $\beta_{Г-ж} = 0,15 \text{ сек}^{-1}$, приводимое в работе [122] для опытов с суспендированным катализатором.



Растворитель – псевдокумол; температура – 333 К;

$C_{0 \text{ ВНБ}} = 2,21 \text{ моль/дм}^3$; катализатор – 1%Pd/C;

Рисунок 1 – Зависимость наблюдаемой константы скорости гидрирования 5-винил-2-норборнена от массовой концентрации катализатора

Описанная обработка экспериментальных данных при различной концентрации катализатора не позволяет оценить роль массопередачи растворенного газа к поверхности катализатора.

В этом случае является полезным проведение опытов при различной частоте вращения мешалки.

Известно, что [118] коэффициенты массоотдачи в аппаратах с мешалками можно вычислить с помощью критериальных уравнений следующего вида:

$$Sh = C \cdot Re^A \cdot Sc^B \quad (16)$$

где Sh – критерий Шервуда (диффузионный критерий Нуссельта)

$$Sh = \frac{K_c \cdot l_1}{D_A} \quad (17)$$

$$Sc = \frac{\eta}{\gamma \cdot D_A} \quad (18)$$

где Sc – критерий Шмидта (диффузионный критерий Прандтля);

Re – критерий Рейнольдса.

Критерий Рейнольдса для аппаратов с мешалками имеет вид:

$$Re = \frac{n \cdot d^2 \cdot \gamma}{\eta} \quad (19)$$

В этих выражениях:

K_c – коэффициент массоотдачи, м/с;

l_1 – линейный размер, в аппаратах с мешалками за l_1 принимают диаметр аппарата, м;

D_A – коэффициент диффузии, м²/с;

η – динамический коэффициент вязкости, Па·с;

γ – плотность, кг/м³;

n – частота вращения мешалки, с⁻¹;

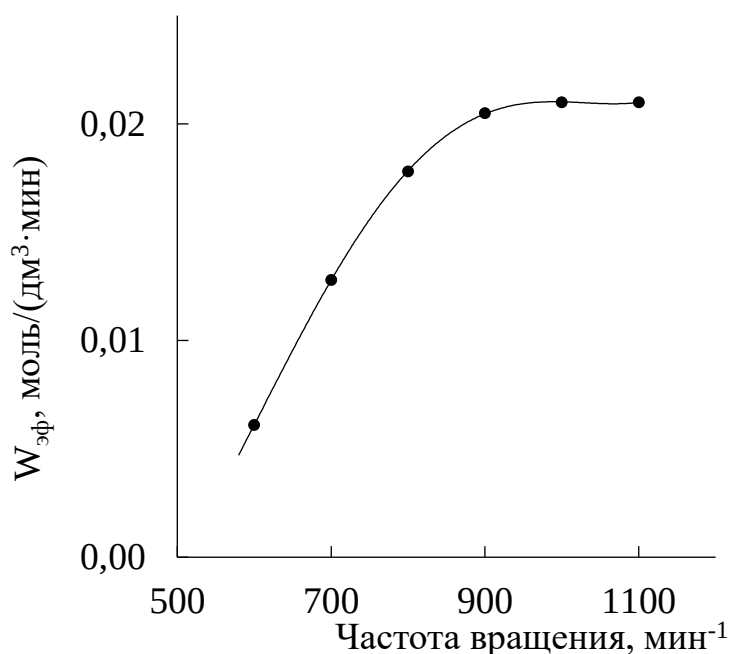
d – диаметр мешалки, м;

A, B, C – коэффициенты.

Из (16)...(19) видно, что коэффициент массоотдачи для данной среды и конструкции мешалки зависит только лишь от частоты вращения n в степени A , то есть

$$K_C \sim n^A \quad (20)$$

Более того, из анализа данных, приведенных в [118] видно, что коэффициент A для коэффициента массоотдачи в случае твердое тело-жидкость изменяется в пределах $0,32...1,0$, в то время как в случае массоотдачи в системе газ-жидкость A изменяется от $1,29$ до $3,0$. Таким образом, из зависимости скорости процесса от частоты вращения мешалки можно установить лимитирующую стадию процесса. С этой целью проведены эксперименты, в которых частота вращения мешалки изменялась в пределах от 600 мин^{-1} до 1100 мин^{-1} рисунок 2.



Растворитель – псевдокумол; температура – 333 К ;

$C_{0 \text{ ВНБ}}$ – $2,21 \text{ моль}/\text{дм}^3$; катализатор – $1\% \text{Pd/C}$;

Рисунок 2 – Зависимость скорости процесса гидрирования 5-винил-2-норборнена от частоты вращения мешалки в реакторе

При этом скорость реакции при 1000 и 1100 мин⁻¹ практически одинакова, что говорит о достижении кинетической области протекания процесса, а при $n = 800$ мин⁻¹ и $n = 600$ мин⁻¹ скорость реакции последовательно уменьшалась.

Считая, что процесс лимитируется скоростью массопереноса на границе газ-жидкость из (15) получим:

$$K_H = \beta_{\text{Г-ж}} \quad (21)$$

Поскольку из (16) $\beta_{\text{Г-ж}} = a \cdot n^A$, получим:

$$\frac{\beta_{\text{Г-ж } 1}}{\beta_{\text{Г-ж } 2}} = \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^A \quad (22)$$

или

$$\beta_{\text{Г-ж } 2} = \beta_{\text{Г-ж } 1} \cdot \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^A \quad (23)$$

Обработка экспериментальных данных (рисунок 2) показала, что $A=1,84$, а уравнение (23) принимает вид:

$$\beta_{\text{Г-ж}} = 0,16 \cdot \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^{1,84} \quad (24)$$

где $n = 1000$ мин⁻¹.

Необходимо отметить, что значение $A=1,84$ подтверждает тот факт, что при малой частоте вращения мешалки ($n < 1000$), скорость процесса в целом лимитируется скоростью массопереноса на границе газ-жидкость, а значение A несколько меньше приводимых в литературе значений, например, $A=3$ при гидрировании фенольных соединений [123], что, по-видимому, связано с различием в скоростях реакции.

Выражение (24) действительно для $n=600 \dots 1000$ мин⁻¹, или Re от 560 до 950.

Уравнение для расчетов $\beta_{г-ж}$ в виде, соответствующем (16) будет следующее:

$$\beta_{г-ж} = 5,6 \cdot 10^{-5} \frac{D_A}{D} \cdot \frac{6}{d_p} \cdot Re^{1,84} \cdot Sc^{0,5} \quad (25)$$

где d_p – диаметр пузырьков газа в жидкой фазе, м.

Таким образом, предложена методика расчета реакционного устройства гидрирования 5-винил-2-норборнена водородом в жидкой фазе с использованием тонкодисперсного 1% Pd/C, суспендированного в жидкой фазе, учитывающая влияние диффузионных факторов в трехфазной системе.