

В. С. СМЕРНОВ, М. М. ЕРМИЛОВА, Н. В. КОКОРЕВА, В. М. ГРЯЗНОВ

СЕЛЕКТИВНАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА НА МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

(Представлено академиком Г. К. Боресковым 26 X 1973)

Гидрогенизация циклопентадиена в циклопентен интересна теоретически как реакция, позволяющая изучать селективность катализаторов в отношении одной из двух двойных связей в молекуле. Практическое значение этой реакции зависит от селективности ее проведения и в особенности от того, в какой степени получаемый циклопентен будет свободен от примеси циклопентадиена, отравляющего катализаторы полимеризации. Известны способы получения циклопентена гидрогенизацией циклопентадиена на катализаторах, чаще всего представляющих собой металлы, скелетные или на носителях. Гидрирование циклопентадиена в растворе этанола на скелетном никеле при 70–80 атм. и комнатной температуре дало ⁽¹⁾ около 70% циклопентена. Селективность гидрогенизации циклопентадиена в присутствии скелетного никеля увеличивают ⁽²⁾ добавки пиридина. На палладии, нанесенном на карбонат кальция и обработанном ацетатом свинца и хинолином, при гидрогенизации циклопентадиена получено ⁽³⁾ 85% циклопентена и 15% циклопентана. С сульфидом никеля на носителе гидрогенизация циклопентадиена при температуре 275–290° С и давлениях водорода от 5 до 12 атм. дала 93,5% циклопентена; 5,8% циклопентана и 0,7% циклопентадиена не прореагировали. К недостаткам описанных способов гидрогенизации циклопентадиена относится применение повышенного давления, потери металла в результате измельчения катализатора при его использовании, а также загрязнение продуктов реакции пиридином, хинолином и другими веществами, вводимыми для увеличения селективности катализатора.

Целью данной работы было выяснение возможности гидрогенизации одной двойной связи циклопентадиена с помощью мембранных катализаторов, пропускаемых только для водорода.

Гидрогенизация хроматографически чистого циклопентадиена изучалась на фольге с видимой поверхностью 60 см² и толщиной 0,1 мм из сплавов палладия с рутением (4,36 и 9,78 масс.% Ru) и палладия с родием (2,0 и 5,0% Rh) в импульсном нехроматографическом, а также в проточном режимах. Продукты реакции анализировались на хроматографе «Цвет-2» с пламенно-ионизационным детектором и колонкой длиной 2 м, заполненной хромосорбом W с 20% диметилсульфолана. Опыты в импульсном режиме проводились в кварцевом микрореакторе, через который пропускали водород при давлении, близком к 1 атм. Смесь паров циклопентадиена с гелием вводилась в реактор газовым краном. Опыты в проточном режиме велись в реакторе из нержавеющей стали, разделенном на две камеры мембранным катализатором в виде фольги с видимой поверхностью 18 см². Пары циклопентадиена в смеси с гелием пропускались через одну камеру, а через вторую камеру проходил поток водорода. Количество водорода, поступающего через мембранный катализатор в камеру гидрирования, можно было регулировать, изменяя температуру реактора, а также

Таблица 1

Результаты опытов по гидрогенизации циклопентадиена в импульсном режиме

Т-ра, °С	Состав катализата, мол. %			Селектив-ность по циклопеп-тену	Т-ра, °С	Состав катализата, мол. %			Селектив-ность по циклопеп-тену
	цикло-пента-диен	цикло-пентен	цикло-пентан			цикло-пента-диен	цикло-пентен	цикло-пентан	
Катализатор Pd — Ru (4,36%)					Катализатор Pd — Rh (5%)				
27	79,6	20,4	—	1,00	105	—	4,2	95,8	1,0
34	73,0	27,0	—	1,00	128	—	10,9	89,1	1,0
35	72,2	27,8	—	1,00	150	—	19,6	80,4	1,0
44	67,1	32,9	—	1,00	152	0,4	21,2	78,4	0,98
47	62,2	37,8	—	1,00	170	0,6	25,0	74,4	0,98
56	55,6	46,4	—	1,00	175	0,7	38,2	61,1	0,98
67	36,0	63,3	0,7	0,99	200	0,4	31,1	58,5	0,99
75	13,3	83,0	3,7	0,96	213	1,4	53,7	44,9	0,97
84	1,2	92,5	6,3	0,94	238	2,6	69,0	28,4	0,96
92	—	91,7	8,3	0,92					
102	—	85,7	14,3	0,86					
122	—	70,5	29,5	0,71					

Таблица 2

Результаты опытов по гидрогенизации циклопентадиена в проточном режиме

v , мол./м ² ·час	Т-ра, °C	Состав катализата, мол. %			Селектив- ность	v , мол./м ² ·час	Т-ра, °C	Состав катализата, мол. %			Селектив- ность
		цикло- пента- диен	цикло- пентен	цикло- пентан				цикло- пента- диен	цикло- пентен	цикло- пентан	
Катализатор Pd — Ru (9,78%)						Катализатор Pd — Rh (2,0%)					
17,8	85	31,0	64,3	4,7	0,93	4,75	98	70,2	29,8	—	1,0
	92	23,7	61,0	15,2	0,80		112	49,8	50,2	—	1,0
	100	18,4	68,1	13,5	0,83		120	53,0	42,5	4,5	0,9
	110	11,8	72,4	15,8	0,82		142	32,9	62,0	5,1	0,92
	122	7,9	63,4	28,7	0,69		155	25,9	63,8	10,3	0,86
						191	13,9	73,6	12,5	0,85	

разбавляя водород инертным газом. После часового пропускания паров циклопентадиена катализатор регенерировали сухим воздухом в течение 1,5 час. при температуре 450°, а затем 1 час активировали диффундирующим водородом при температуре следующего каталитического опыта.

В импульсном режиме на сплаве Pd—Ru (4,36%) гидрогенизация циклопентадиена наблюдается, как видно из табл. 1, уже при комнатной температуре и с повышением температуры до 84° выход циклопентена возрастает до 92,5%. Продукт полной гидрогенизации — циклопентан обнаружен только при температуре выше 60°, селективность процесса получения циклопентена при этих условиях превышает 0,93.

Сплав Pd—Rh (5%) оказался менее активным, на нем гидрогенизация обнаружена только при температурах выше 106° и даже при 240° количество непревращенного циклопентадиена равно 28%. Однако селективность превышает 0,96.

При постоянном парциальном давлении циклопентадиена, равном 15 мм рт.ст., величина $\lg 1/(1-x)$, где x — степень превращения, линейно возрастает с увеличением обратной скорости газа-носителя (рис. 1), что указывает на первый порядок реакции по исходному веществу.

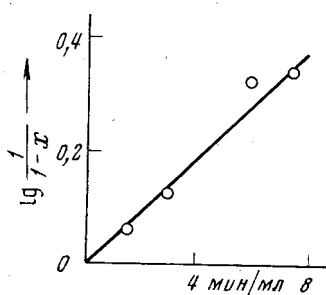


Рис. 1

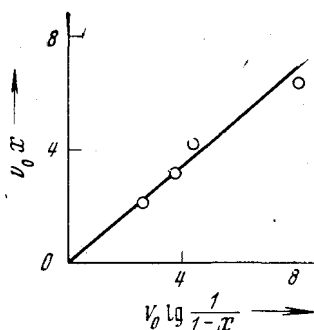


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\lg 1/(1-x)$ от обратной скорости газа-носителя при гидрогенизации циклопентадиена в импульсном режиме на сплаве Pd—Ru 4,35% при 22° С

Рис. 2. Результаты опытов по гидрогенизации циклопентадиена в проточном режиме на сплаве Pd—Ru 9,78% в координатах уравнения (6) при 100°

Экспериментальные энергии активации гидрогенизации, вычисленные по зависимости $\lg \lg 1/(1-x)$ от $1/T$, оказались для этих двух катализаторов близкими к 3 ккал/моль.

В опытах в проточном режиме использовались мембранные катализаторы из сплавов палладий—рутений 9,78% и палладий—родий 2,0%. Изменяя парциальное давление циклопентадиена при постоянных температуре и скорости газа-носителя, мы убедились, что и в проточных условиях порядок реакции по исходному веществу является первым: зависимость (6) $v_0 x$ от $v_0 \lg 1/(1-x)$ линейная, как видно из рис. 2.

Результаты некоторых опытов в проточных условиях при подаче водорода в зону гидрогенизации через мембранный катализатор представлены в табл. 2.

Экспериментальные энергии активации гидрогенизации циклопентадиена в циклопентен оказались равными 9 ккал/моль для сплава палладий—рутений и 5 ккал/моль для сплава палладий—родий. Энергии активации проницаемости водорода через эти сплавы тоже различны: 6 ккал/моль для сплава палладий—рутений и 3 ккал/моль для сплава палладий—родий (7).

Для нахождения оптимальных условий гидрогенизации циклопентадиена в потоке использовался статистический метод (8) планирования экстремальных экспериментов.

В качестве независимых переменных были выбраны парциальное давление циклопентадиена, скорость газа-носителя и температура катализатора. Параметрами оптимизации служили селективность процесса и степень превращения циклопентадиена. На Pd—Ru (9,78%) мембранном катализаторе полное превращение циклопентадиена и селективность по циклопентену 0,92 достигаются при температуре 106° и скорости подачи исходного углеводорода 7 мол/м²·час. Как и в импульсном режиме, сплав палладий—рутений превосходит сплав палладия с родием по каталитической активности в отношении гидрогенизации циклопентадиена в циклопентен в проточных условиях.

Изученные мембранные катализаторы из палладиевых сплавов обеспечивают высокую селективность превращения циклопентадиена в циклопентен без повышенных давлений водорода и температур и без использования ядов, применяемых при проведении этого процесса на других катализаторах. Высокая селективность обусловлена тем, что водород посту-

падает в зону гидрогенизации через мембранный катализатор и поэтому можно задавать поверхностную концентрацию водорода.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР

Поступило
20 X 1973

Университет дружбы народов
им. П. Лумумбы
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Ф. Платэ, В. И. Станко, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 1148. ² Л. Х. Фрейдлин, Б. Д. Полковников, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 1502. ³ Е. Е. Кугучева, А. В. Алексеева, Нефтехимия, т. 10, 778 (1970). ⁴ U. S. Pat, № 3 598 877; Chem. Abstr., v. 75, 109952m (1971). ⁵ D. W. Bassett, H. W. Habgood, J. Phys. Chem., v. 64, 769 (1960). ⁶ А. В. Фрост, Вестн. Московск. ун-ва, № 3, 117 (1946). ⁷ В. М. Грязнов, А. П. Мищенко и др., ДАН, т. 211, 624 (1973). ⁸ В. В. Налимов, Н. Я. Чернова, Статистические методы планирования экстремальных экспериментов, «Наука», 1960.