

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И МЕХАНИЗМ ЖИДКОФАЗНОГО ГЕТЕРОГЕННОГО ГИДРИРОВАНИЯ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

© 2023 г. В. В. Замалютин^{1,*}, Е. А. Кацман¹, О. Ю. Ткаченко¹, В. Р. Флид^{1,**}

¹ МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

*E-mail: zamalyutin@mail.ru

**E-mail: vitality-flid@yandex.ru

Поступила в редакцию 6 июня 2023 г.

После доработки 17 июля 2023 г.

Принята к публикации 15 сентября 2023 г.

Исследованы основные маршруты протекания жидкофазного гидрирования *эндо*-трицикло[5.2.1.0^{2,6}]-декадиена-3,8 (дициклопентадиена, **1**) в присутствии палладиевого катализатора ПК-25 (Pd/γ-Al₂O₃, 0.25% Pd). Идентифицированы все продукты реакции, изучен материальный баланс. Подобраны мягкие условия гидрирования соединения (**1**), при которых сохраняется норборнанный каркас. Для соединения (**1**), как и в случае других норборненовых производных, подтвержден эффект доминирующей адсорбции норборненовой двойной связи на активном центре (АЦ) палладия по сравнению с двойными связями другой природы. На основании совокупности экспериментальных и теоретических данных предложена последовательная схема механизма процесса, конечным и единственным продуктом которого является *эндо*-трицикло[5.2.1.0^{2,6}]-декан (**3**). Установлен нулевой кинетический порядок в широком интервале начальных концентраций для соединения (**1**) и первый – при гидрировании промежуточного циклоалкена – трицикло[5.2.1.0^{2,6}]-дека-3-ена (**2**). Определены активационные параметры реакции жидкофазного гидрирования (**1**) и (**2**). На основе подхода Ленгмюра–Хиншелвуда и в представлении множественной адсорбции субстратов на одном АЦ разработана адекватная кинетическая модель процесса. Показано, что существенный вклад в скорость реакции вносят три стадии, реализованные двумя маршрутами. Оценены их константы скорости, а также адсорбционные константы комплексов АЦ с непредельными соединениями.

Ключевые слова: *эндо*-трицикло[5.2.1.0^{2,6}]-дека-3,8-диен; *эндо*-трицикло[5.2.1.0^{2,6}]-дека-3-ен; *эндо*-трицикло[5.2.1.0^{2,6}]-декан, кинетика; механизм, корочковый мезопористый палладиевый катализатор, жидкофазное гидрирование, активный центр, множественная адсорбция, модель Ленгмюра–Хиншелвуда

DOI: 10.31857/S002824212304010X, **EDN:** ORFXMC

Трицикло[5.2.1.0^{2,6}]-дека-3,8-диен (ДЦПД, **1**) – перспективное сырье для нефтехимического синтеза [1]. ДЦПД представляет собой димер 1,3-циклопентадиена (ЦПД) и образуется по реакции Дильса–Альдера уже при комнатной температуре.

ЦПД является побочным продуктом пиролиза нефти, что обеспечивает его высокую доступность и низкую стоимость [2, 3]. Фракция C₅ продуктов пиролиза нефти может содержать до 25% ЦПД.

Процесс [2+4]-циклодимеризации ЦПД – экзотермическая реакция, скорость которой возрастает

с повышением температуры. Однако при 160°C ДЦПД термически разлагается до мономерной формы [4, 5]. При димеризации ЦПД образуются как *эндо*-, так и *экзо*-изомеры (**1**) в соотношении 99.5 и 0.5% соответственно. Такая селективность обусловлена кинетическими факторами и стерическими особенностями ЦПД [6]. В фотохимическом процессе образуется эквимольная смесь *эндо/экзо*-изомеров **1** и некоторое количество продуктов деструкции норборнанового каркаса [7, 8].

ДЦПД и продукты его гидрирования находят применение в ненасыщенных полиэфирных и

углеводородных смолах, в циклических полиалкенах, в качестве мономеров для получения поли(дициклопентадиена) и этилен-пропилен-диеновых эластомеров [9, 10]; в сельском хозяйстве для синтеза стабильных при хранении и устойчивых к действиям различных растворителей и кислот низкомолекулярных серосодержащих олигомеров [11]. Производные (1) используют: в фармацевтической промышленности; при синтезе полимеров [12, 13]; в качестве пестицидов; для создания новых композиционных материалов [14]; в качестве компонентов ракетного топлива с высокой плотностью и теплотой сгорания [15].

Селективное гидрирование карбоциклических диенов по одной из двойных связей с образованием циклоалкенов представляет значительный интерес для последующей модификации структуры различными функциональными группами [16–18] и оценки относительной реакционной способности двойных связей [19, 20]. ДЦПД – один из наиболее интересных представителей бициклических диолефинов. В его структуре содержатся две эндоциклические двойные связи – одна в бициклическом норборненовом фрагменте, а другая в конденсированном с ним цикlopентеновом кольце – значительно отличающиеся по реакционной способности [1, 9, 21, 22].

Широкий спектр применения продуктов гидрирования (1) во многом определяется селективностью их образования. В этой связи разработка высокоактивного гетерогенного катализатора, а также подбор условий селективного гидрирования циклоалкенов и диенов с сохранением напряженной структуры углеродного каркаса, является актуальной научной и практической задачей.

Кинетику жидкофазного и газо-жидкофазного гидрирования (1) ранее изучали в работах [17, 19, 20, 22, 23] в присутствии катализаторов Pd/C и Pd/ γ -Al₂O₃ в среде *n*-гексана или толуола в интервале температур 40–160°C при атмосферном или повышенном давлении водорода и варьировании количеств субстрата и катализатора.

В работах [17, 23] получены сведения о кинетических особенностях жидкофазного и газо-жидкофазного гидрирования (1), предложена кинетическая модель. Процесс является двухстадийным, протекает последовательно через образование циклоалкена. Показано, что в большей степени дав-

ление водорода влияет на скорость протекания первой стадии процесса – гидрирования до циклоалкена. Давление водорода почти не влияет на максимальный выход циклоалкена. Роль температуры незначительна для процесса гидрирования (1), однако максимальный выход промежуточного циклоалкена возрастает с понижением температуры. Начальная скорость гидрирования (1) слабо зависит от его концентрации, что позволяет предположить нулевой кинетический порядок по отношению к субстрату.

Отмечено влияние формы и размеров гранул катализатора на его активность в процессе гидрирования (1). Тонкодисперсные катализаторы той же природы более предпочтительны по сравнению с гранулированными [22].

Насыщение двойных связей при использовании палладиевых катализаторов [23, 24] протекает последовательно. В (1), как и в других норборненовых производных, сначала гидрируется двойная связь бициклопентенового фрагмента молекулы [25–30]. Соотношение скоростей гидрирования зависит от природы растворителя.

Несмотря на наличие в литературе сведений об основных стадиях и кинетических особенностях процесса гидрирования (1), попытки его моделирования оказывались неудачными. В частности, это относится к недостаточной адекватности рассчитанных моделей для начальной и конечной стадий процесса. Во всех работах кинетический контроль проводили по скорости расходования водорода; этого явно недостаточно, так как для построения адекватной математической модели необходим полный хроматографический контроль состава реакционной смеси в ходе экспериментов с широким интервалом варьирования начальных концентраций и температур, а также сведением полного материального баланса. Без таких данных крайне затруднителен подбор катализаторов, типа реактора и условий реакции, позволяющих проводить селективное гидрирование с сохранением норборненового каркаса. В наших предыдущих работах был использован мезопористый корочковый катализатор ПК-25 с низким содержанием активного компонента (0.25% Pd/ γ -Al₂O₃) [25–29].

Цель настоящей работы – установление кинетических закономерностей жидкофазного гидрирования (1) в реакторе периодического типа и создание

модели, адекватно отражающей всю последовательность его превращений в присутствии катализатора ПК-25, а также определение ключевых стадий механизма этой реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагент – *эндо*-ДЦПД (х.ч., «Химмед», Россия) (бесцветные кристаллы с резким запахом) перед опытом перегоняли при пониженном давлении (65°C/50 мм рт. ст). В качестве растворителя и внутреннего стандарта использовали соответственно *n*-гептан (эталонный, «Химмед», Россия) и *n*-нонан (для хроматографии, х.ч., «Реахим», Россия). Эти соединения, а также газообразный водород (марка А, чистота 99.99%, ГОСТ 3022-80) применяли без дополнительной очистки.

Соединение (1) существует в виде пространственных *экзо*- и *эндо*-изомеров, соотношение которых зависит от внешних условий. *Эндо*-изомер выделяли из смеси изомеров с помощью перекристаллизации (т. пл. *эндо*- и *экзо*-изомеров 32 и 19°C соответственно [3]).

Протекание реакции контролировали методом ГЖХ на хроматографе Кристалл 5000М (колодка VS-101 50 м×0.2 мм, фаза – диметилполисилоксан). Время анализа 27 мин; температура детектора и испарителя 180°C; начальная температура колонки 70°C; температурный режим колонки 70°C (10 мин) – 15°C (12 мин) – 250°C (3 мин); газ-носитель – гелий; поток 0.8 мл/мин; деление потока 1 : 125. Идентификацию продуктов гидрирования (1) осуществляли методом ГХ-МС на масс-спектрометре Agilent 5973N, оснащённом хроматографом Agilent 6890 (тип ионизации – ионизация электронами, колонка Agilent 122-5536 DB-5ms).

Строение реагентов и продуктов гидрирования (1), включая их пространственную структуру, устанавливали методом ЯМР ¹H, ¹³C на приборе Bruker Avance DPX 300 (внутренний стандарт – CHCl₃ (7.26 м. д.)).

Реакцию проводили на вибростенде в термостатируемом статическом реакторе периодического действия объемом 100 мл с обратным холодильником и пробоотборником в среде *n*-гептана при 26–76°C и атмосферном давлении водорода. Специальными опытами было показано, что для протекания процесса в кинетическом режиме не-

обходимо встряхивание реакционной смеси с частотой не менее 380 об/мин. Для гидрирования (1) использовали промышленный палладиевый катализатор корочкового типа ПК-25 (ТУ 38.102178-96) (0.25% Pd / γ-Al₂O₃, измельченный до гранул размера 0.1–0.2 мм) [31]; измельчение гранул катализатора до размеров требуется для снятия диффузионных ограничений при протекании процесса гидрирования.

Удельную поверхность и размеры пор образцов катализатора определяли методом БЭТ на анализаторе «Beckman Coulter» SA 3100 (время выхода газа 60 мин, температура 120°C). Методики активации катализатора и проведения кинетических экспериментов описаны в работах [25–29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты изучения удельной поверхности и распределения пор по размерам для серии образцов катализатора – исходного, восстановленного в токе водорода и отработанного после серии опытов – представлены в табл. 1. Изученные образцы имеют изотермы адсорбции IV типа с петлей гистерезиса согласно классификации, впервые предложенной Брунауэром и др. Такой тип изотерм характерен для мезопористых катализаторов. Во всех образцах наблюдается распределение пор диаметром преимущественно от 10 до 80 нм (около 80%).

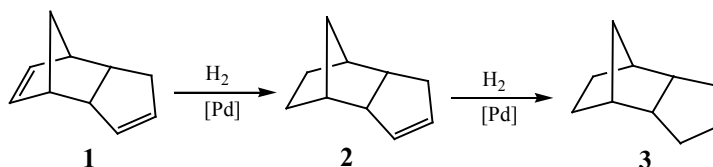
Удельная поверхность всех образцов катализатора находится в диапазоне 155–180 м²/г. Наибольшее значение обнаружено у свежего катализатора после активации водородом, а наименьшее – у отработанных после гидрирования образцов. В последнем случае это явления объясняется присутствием продуктов в порах катализатора, так как последующая термическая обработка приводит к восстановлению удельной поверхности до первоначального значения.

Для изучения особенностей кинетики жидкофазного гидрирования (1) проведены девять серий опытов с варьированием его начальной концентрации (0.2–0.6 моль/л) и температуры (26–76°C) в *n*-гептане в присутствии тонкоизмельченного (0.1–0.2 мм) палладиевого катализатора ПК-25. Каждый опыт дублировали с целью определения параметров воспроизводимости кинетических данных и статистической обработки (описания мате-

Параметр	Исходный образец	Образец, восстановленный в токе водорода	Отработанный образец
Распределение пор по размерам (диаметр пор и % распределения)	< 6 нм – 11%	< 6 нм – 11%	< 6 нм – 10%
	6–8 нм – 5%	6–8 нм – 4%	6–8 нм – 4%
	8–10 нм – 5%	8–10 нм – 4%	
	10–12 нм – 8%	10–12 нм – 7%	10–12 нм – 8%
	12–16 нм – 13%	12–16 нм – 15%	12–16 нм – 17%
	16–20 нм – 25%	16–20 нм – 28%	16–20 нм – 37%
	20–80 нм – 32%	20–80 нм – 29%	20–80 нм – 18%
	> 80 нм – 1%	> 80 нм – 2%	> 80 нм – 2%
Удельная поверхность, м ² /г	167	177	155

За кинетикой процесса следили волюмометрически по поглощению водорода и хроматографически, проводя анализ отобранных проб в ходе всего экс-

перимента. Анализ реакционных смесей методами ГЖХ и ГХ-МС свидетельствует о последовательной схеме гидрирования с образованием промежуточного продукта (**2**), конечного продукта гидрирования – (**3**) и полном отсутствии продуктов изомеризации или деструкции норборнанового каркаса:



эндо-трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декадиен-3,8 (1); эндо-трицикло[5.2.1.0^{2,6}]децен-3 (2); эндо-трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декан (3).

тат наблюдался и для других соединений норборненового ряда, таких как 5-винилнорборнен-2, норборнадиен-2,5 и норборнен-2 [25–29].

Линейный характер убывания концентрации (1) соответствует нулевому кинетическому порядку. Типичные кинетические кривые расходования (1) и продуктов его гидрирования (2) и (3) приведены на рис. 2.

Процесс жидкофазного гидрирования соединения (1) имеет четко выраженный последовательный характер. Особенности кинетики хорошо иллюстрируются кривой поглощения водорода, представляющей собой ломаную линию с двумя участками. На первом участке кривой происходит гидрирование норборненовой двойной связи соединения (1). Как и для других соединений норборненового ряда, эта реакция протекает селек-

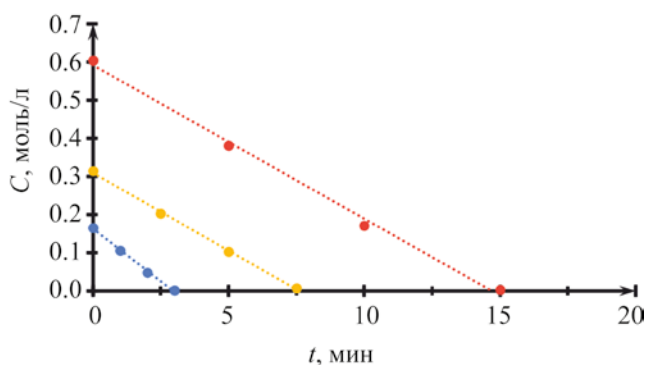


Рис. 1. Кинетические кривые расходования дициклопентадиена при его различных начальных концентрациях.

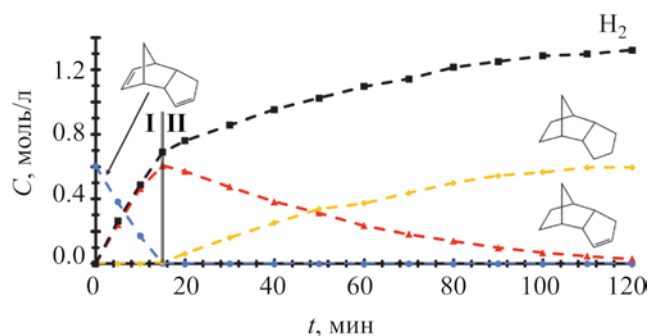


Рис. 2. Кинетические кривые реакции гидрирования дициклопентадиена (1) и продуктов реакции при начальной концентрации субстрата 0.6 моль/л (76°C, *n*-гептан). Вертикальная черта разделяет две области рисунка: I – превращение дициклопентадиена в циклоалкен, II – гидрирование циклоалкена в циклоалкан.

тивно, очевидно за счет более сильной адсорбции норборненовой связи на активных центрах (АЦ) катализатора. В результате практически количественно образуется соединение (2). На этой стадии скорость поглощения водорода максимальна, она совпадает со скоростями расходования субстрата и образования промежуточного продукта. Пока в системе присутствует соединение (1), гидрирование соединения (2) не происходит. Скорости гидрирования (1) и других норборненов в идентичных условиях практически совпадают. Как было отмечено ранее, количественное гидрирование норборненовой связи, не затрагивающее двойные связи другой природы – циклопентеновую, винильную и этилиденую, свидетельствует о ее более высокой реакционной способности.

На втором участке кривой поглощения водорода процесс жидкофазного гидрирования (1) значительно замедляется: циклоалкен (2) медленно превращается в циклоалкан (3) (рис. 2). При отсутствии в системе соединения (1) эта стадия имеет близкий к первому кинетический порядок по 2. Это существенно отличает процесс гидрирования (1) от гидрирования норборнадиена-2,5, для которого при протекании обеих стадий наблюдается нулевой кинетический порядок.

Изучение зависимости скорости жидкофазного гидрирования (1) $\ln k$ от температуры в интервале 26–76°C не приводит к каким-либо четким закономерностям (рис. 3). Температура оказывает незначительное влияние на скорость процесса.

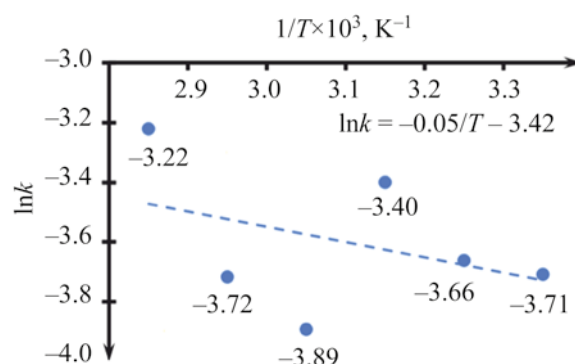


Рис. 3. Зависимость $\ln k$ от обратной температуры для первой стадии жидкофазного гидрирования дициклопентадиена.

Наблюдаемая энергия активации первой стадии гидрирования практически равна нулю. Полагая, что она представляет собой сумму истинной E_a (ДЦПД) и теплоты его адсорбции на поверхности катализатора $\Delta H_{\text{адс}}$, вероятно, эти величины близки по величине и обратны по знаку.

Напротив, скорость жидкофазного гидрирования (2) существенно зависит от температуры и уменьшается в 10 раз при ее понижении с 76 до 26°C (рис. 4). Наблюдаемая энергия активации этой стадии составляет 29 кДж/моль. Полученные результаты подтверждают значительно большую реакционную способность норборненовой связи по сравнению с циклопентеновой.

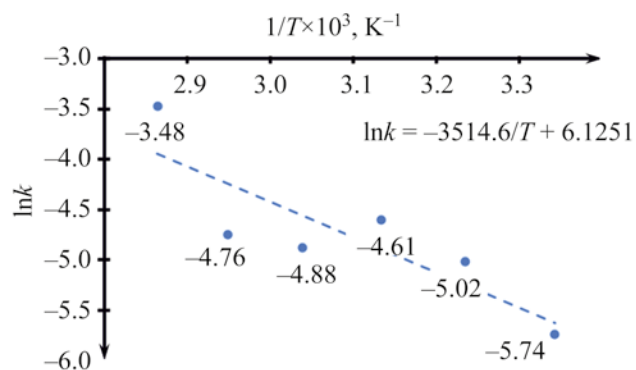
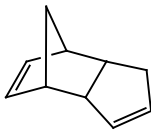
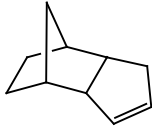


Рис. 4. Зависимость $\ln k$ от обратной температуры для второй стадии – жидкофазного гидрирования циклоалкена.

Таблица 2. Состав адсорбционных комплексов неперелых реагентов с активным центром катализатора и их константы устойчивости

Координационное число	Показатели	(1)		(2)	
					
1	Адсорбаты	(1)	(1)	(2)	(2)
	Константы устойчивости, л/моль	K_1	K_2	–	–
2	Значения	малы	79	–	–
	Адсорбаты	(1)·(1)	(1)·(2)	(2)·(2)	–
3	Константы устойчивости, л ² /моль ²	K_3	K_4	K_5	–
	Значения	1.0×10^7	5.7×10^2	4.9×10^8	–
3	Адсорбаты	(1)·(1)·(1)	(1)·(1)·(2)	(1)·(2)·(2)	(2)·(2)·(2)
	Константы устойчивости, л ³ /моль ³	K_7	K_8	K_9	K_{10}
3	Значения	малы	8.9×10^9	6.0×10^3	малы

Кат + П $\leftrightarrow$ Кат·П (обратимое связывание поверхности зерна катализатора с суммарным количеством полициклических участников реакции); $K_6 = 2.3$.

Построение кинетической модели

Для построения структурной кинетической модели применяли подход [29, 31], использование которого включает несколько этапов. На первом из них задаются составами всех компонентов реакции, включая комплексы активного центра (центров) АЦ с реагентами, продуктами и интермедиями. Далее для обоснованного ограничения числа АЦ применяют правила, носящие характер ограничений или даже запретов, основанных на актуальных законах физики, химии, термодинамики и т.п. Этот второй шаг носит дедуктивный характер, поскольку с его помощью исключают «лишние» АЦ.

Для рассматриваемого процесса такими «ножницами» служило ограничение числа молекул, адсорбированных на одном АЦ, которое последовательно варьировали значениями 1, 2 и 3. Полагая, что при формировании АЦ адсорбируются преимущественно моно- и диолефины, получаем 2, 5 и 9 АЦ различного состава. На этом этапе возможное отличие в строении и активности АЦ одного и того же состава во внимание не принимали, так как такой уровень дифференциации не требуется для получения адекватного описания.

На следующем этапе были заданы стадии механизма, причем подход по-прежнему включает индукцию и дедукцию, как это описано выше. Для «координационного числа» (КЧ), равного 3, таких стадий будет 15. Опуская общеизвестные детали, отметим, что для отбрасывания (дедукции) стадий широко используют результаты решения обратной кинетической задачи. Если эти результаты неопровержимо указывают на незначимо низкое участие в процессе некоторой (некоторых) стадии рассматриваемой кинетической модели, ее (их) следует исключить. При этом целесообразно обсудить причины малого вклада отброшенных стадий, которые могут затрагивать важные для теории энергетические, квантово-химические, геометрические или иные аспекты. Если неоднозначность не элиминируется, для отбора целесообразно использовать источники научной информации.

Исключению подлежат все гипотезы, которые не обеспечивают адекватного описания экспериментальных данных по критерию Фишера. Здесь необходимо пояснить, что мы не применяем нестандартные уровни доверительной вероятности, например, 0.95. Дело в том, что они резко уменьшают жесткость критерия Фишера, допуская к по-

следующему рассмотрению гипотезы, которые уже «на глаз» экспериментатора не способны адекватно описывать данные эксперимента. Погрешность данных эксперимента при этом оценивали, как общепринято, дублированием опытов. В принципе, допустим и экспертный способ оценки, в который входит расчет ожидаемой погрешности.

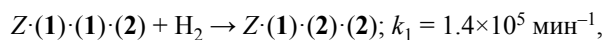
В табл. 2 сведены общие данные о рассмотренных кинетических моделях. Ограничение КЧ = 1 приводит к неадекватным моделям и поэтому отброшено. При ограничении КЧ = 2 или 3 предельными молекулами описания адекватны, хотя при КЧ в пределах 3 описание значительно лучше. Среднеквадратическая погрешность адекватности 3.8 и 3.5% соответственно. Критерий Фишера меньше 1. Использование численного анализа показало, что для предельного КЧ = 2 можно свести количество стадий к пяти, а для КЧ = 3 – к трем без увеличения критерия Фишера. Этот факт делает дальнейшее применение так называемой «бритвы Оккама» неоднозначным. А именно, за более простую можно принять модель либо с меньшим предельным КЧ, либо с меньшим числом стадий. Нами выбрано оптимальное по критерию Фишера описание модели с меньшим числом стадий и предельным КЧ = 3. Здесь следует подчеркнуть, что может существовать не единственная такая модель. Уточним, что по структуре она единственная, но набор параметров, равных по откликам, не единственный. В англоязычной литературе это именуется равносильностью по выходу (output equivalence). Соответственно переход от одного набора параметров к другому при сохранении структуры модели и равносильности по выходу будем называть эквивалентным преобразованием. Другое название – численная репараметризация. Она состоит в численном анализе связей оценок параметров [29, 31] и на основе ее результатов исключения незначимых по скорости, например слишком медленных параллельных стадий или слишком быстрых последовательных стадий. По окончании процедуры программный алгоритм определяет функционально связанные оценки параметров модели, представляя их в виде линейных или логарифмических (степенных) комбинаций. Эти две формы «комплексов» или «нелинейных параметрических функций» (НПФ) наиболее распространены в практике моделирования кинетики химических

реакций. В завершение процедуры обращением матрицы Фишера полного ранга вычисляются стандартные погрешности численных оценок параметров и вышеуказанных «комплексов». Представим избранную модель детально, показывая только значимые составляющие.

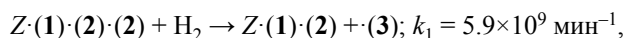
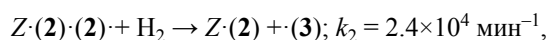
Результаты моделирования процесса жидкофазного гидрирования (1) при его различных начальных концентрациях представлены на рис. 5а, б, в.

Как видно из рис. 1 наблюдается небольшое уменьшение скорости гидрирования с увеличением суммарной концентрации соединений (1), (2) и (3). Именно суммарная концентрация, а не иная возможная комбинация концентраций, установлена отбором гипотез по критерию Фишера. Таким образом, здесь имеет место блокировка незначительной части общей поверхности зерна катализатора обратимой неизбирательной адсорбцией ненасыщенных полициклических соединений.

(1) + H₂ → (2). Первая стадия гидрогенизации реализуется одним маршрутом,



(2) + H₂ → (3). Вторая стадия гидрогенизации реализуется двумя маршрутами,



где Z – активный центр.

Рассмотрим результаты численного анализа однозначности оценок параметров. Установлено, что из всех констант равновесия однозначную оценку получила K₆. Погрешность составляет ±25%. Остальные константы равновесия определены с точностью до соотношения, поскольку происходит практически полное связывание активных центров адсорбатами:

$$\frac{K_5}{K_8} \pm 30\%; \frac{K_4}{K_2} \pm 25\%.$$

Ситуация со значениями констант скорости следующая. Две константы скорости определены однозначно: k₁±25%; k₂±30%.

Одна константа скорости определена в составе НПФ. Это типичный для гетерогенного катализа

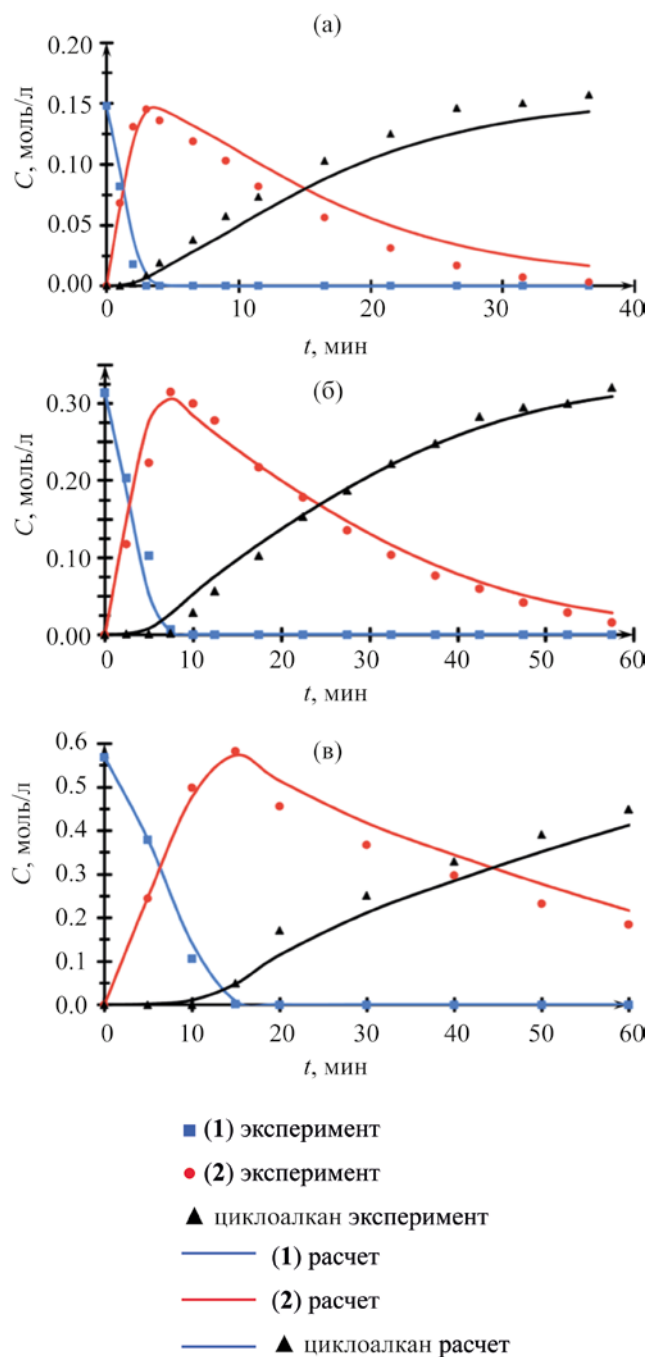


Рис. 5. Моделирование кинетических кривых гидрирования (1) и продуктов реакции при различных начальных концентрациях субстрата (а – 0.15 моль/л; б – 0.33 моль/л; в – 0.57 моль/л) (76°C, *n*-гептан).

случай малого заполнения активных центров адсорбированными молекулами:

$$\frac{k_3 K_9}{K_8} \pm 35\%.$$

Остальные константы равновесия определены с большими погрешностями из-за высоких значений (практически полное смещение равновесия вправо), либо из-за очень низких значений (практически незначительное связывание олефинов активным центром). Следует также принимать во внимание, что незначимость некоторого параметра может объясняться тривиальной невозможностью участия соответствующего адсорбционного комплекса в происходящем химическом превращении. Так, адсорбционные комплексы с участием (1) могут существовать только в первой фазе реакции до его исчерпания. Поэтому во второй фазе реакции они не могут принять участие. Если такая константа адсорбции определяется однозначно, то только благодаря значимому участию соответствующего комплекса в балансе общего числа активных центров. Напомним, что для определенности мы принимаем общую концентрацию активных центров в системе за 10^{-6} моль/л.

Таким образом, на основании проведенных кинетических исследований предложена последовательная схема механизма гидрирования (1). Подтвержден эффект доминирующей адсорбции напряженной норборненовой двойной связи вследствие ее повышенной реакционной способности. В рамках подхода Ленгмюра–Хиншелвуда с учетом множественной адсорбции субстратов на одном АЦ катализатора разработана адекватная кинетическая модель. Показано, что существенный вклад в скорость реакции вносят три стадии, реализованные двумя маршрутами. В рамках модели оценены константы скорости стадий реакции, а также адсорбционные константы комплексов АЦ с непредельными соединениями. Для ряда норборненовых соединений скорости гидрирования по первой стадии имеют близкие значения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Российского технологического университета МИРЭА.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа проводилась при финансовой поддержке РНФ (проект №23-73-00123).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Замалютин Вячеслав Вадимович, ст.преподаватель, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9457-3912>

Кацман Евгений Александрович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3730-058X>

Ткаченко Олег Юрьевич, к.х.н., доц., ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-5479-2114>

Флид Виталий Рафаилович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6559-5648>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ушаков Н.В. Селективное гидрирование дидицклопентадиена // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. С. 155–163. <https://doi.org/10.31857/S0044461820020012> [Ushakov N.V. Selective hydrogenation of dicyclopentadiene // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. P. 159–166. <https://doi.org/10.1134/s1070427220020019>].
2. Флид В.Р., Грингольц М.Л., Шамсиев Р.С., Финкельштейн Е.Ш. Норборнен, норборнадиен и их производные – перспективные полупродукты для органического синтеза и получения полимерных материалов // Усп. хим. 2018. Т. 87. С. 1169–1205. <https://doi.org/10.1070/RCR4834> [Flid V.R., Gringolts M.L., Shamsiev R.S., Finkelshtein E.Sh. Norbornene, norbornadiene and their derivatives: promising semi-products for organic synthesis and production of polymeric materials // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. P. 1169–1205. <https://doi.org/10.1070/RCR4834>].
3. Jamróz M.E., Gałka S., Dobrowolski J.C. On dicyclopentadiene isomers // J. Mol. Struct. (Theochem). 2003. V. 634. P. 225–233. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(03\)00348-8](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(03)00348-8)
4. Keenan M.J. (Eds.). Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology. Wiley & Sons. Inc. Hoboken: New York, 1993. V. 7. P. 859–876.
5. Flammersheim H.J., Opfermann J. The dimerization of cyclopentadiene – a test reaction for the kinetic analysis of DSC measurements and the performance of a kinetic evaluation program // Thermochim. Acta. 1999. V. 337. P. 149–153. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00163-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00163-X)
6. Woodward R.B., Hoffmann R. The conversion of orbital symmetry // Angew. Chem. Int. Ed. 1969. V. 8. P. 781–853. <https://doi.org/10.1002/anie.196907811>
7. Hammond G.S., Turro N.J., Liu R.S.H. Mechanisms of photochemical reactions in solution XVI. Photosensitized dimerization of conjugated dienes // J. Org. Chem. 1963. V. 28. P. 3297–3303. <https://doi.org/10.1021/Jo01047A005>
8. Turro N.J., Hammond G.S. The photosensitized dimerization of cyclopentadiene // J. Am. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 2841–2842. <https://doi.org/10.1021/Ja00873A050>
9. Kovačič S., Slugovc C. Ring-opening metathesis polymerisation derived poly (dicyclopentadiene) based materials // Mater. Chem. Front. 2020. V. 4. № 8. P. 2235–2255. <https://doi.org/10.1039/D0QM00296H>
10. Leguizamon S.C., Cook A.W., Appelhans L.N. Employing Photosensitizers for rapid olefin metathesis additive manufacturing of poly(dicyclopentadiene) // Chem. Mater. 2021. V. 33. № 24. P. 9677–9689. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c03298>
11. Mann M., Zhang B., Tonkin S.J., Gibson C.T., Jia Z., Hasell T., Chalker J.M. Processes for coating surfaces with a copolymer made from sulfur and dicyclopentadiene // Polym. Chem. 2022. V. 13. P. 1320–1327. <https://doi.org/10.33774/chemrxiv-2021-n91h4>
12. Keenan M.J. (Eds.). Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology. Wiley & Sons. Inc. Hoboken: New York, 2001. V. 24. P. 540.
13. Worzakowska M. Novel DCPD-modified polyester containing epoxy groups: thermal, viscoelastic, and mechanical properties of their wood flour filled copolymers // Polym. Bull. 2012. V. 68. P. 775–787. <https://doi.org/10.1007/s00289-011-0585-x>
14. Khan A., Ali S.S., Chodimella V.P., Farooqui S.A., Anand M., Sinha A.K. Catalytic conversion of dicyclopentadiene into high energy density fuel: a brief review // Ind. Eng. Chem. Res. 2021. V. 60. P. 1977–1988. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c06168>
15. Zhang Z., Liu R., Li W., Liu Y., Pei Z., Qiu J., Wang S. Frontal polymerization-assisted 3D printing of short carbon fibers/dicyclopentadiene composites // J. Manuf. Process. 2021. V. 71. P. 753–762. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.10.014>
16. Behr A., Manz V., Lux A., Ernst A. Highly Selective Mono-hydrogenation of dicyclopentadiene with Pd-nanoparticles // Catal. Lett. 2013. V. 143. № 3. P. 241–245. <https://doi.org/10.1007/s10562-013-0960-3>
17. Skála D., Hanika J. Dicyclopentadiene hydrogenation in trickle-bed reactor under forced periodic control // Chem. Papers. 2008. V. 62. № 2. P. 215–218. <https://doi.org/10.2478/s11696-008-0013-3>
18. Hao M., Yang B., Wang H., Liu G., Qi S. Kinetics of liquid phase catalytic hydrogenation of dicyclopentadiene over Pd/C catalyst // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. № 11. P. 3811–3817. <https://doi.org/10.1021/jp9060363>

19. Верецагина Н.В., Антонова Т.Н., Копушкина Г.Ю., Абрамов И.Г. Кинетика насыщения и относительная реакционная способность двойных связей алициклических диенов в процессе гидрирования // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 3. С. 266–273. <https://doi.org/10.7868/S0453881117030133> [Vereshchagina N.V., Antonova T.N., Kopushkina G.Yu., Abramov I.G. // *Kin. Catal.* 2017. V. 58. P. 255–261. <https://doi.org/10.1134/S0023158417030120>].
20. Бермешев М.В., Антонова Т.Н., Шангареев Д.Р., Данилова А.С., Пожарская Н.А. Селективное каталитическое гидрирование алициклических диенов водородом в жидкой фазе // Нефтехимия. 2018. V. 58. С. 580–587 [Bermeshev M.V., Antonova T.N., Shangareev D.R., Danilova A.S., Pozharskaya N.A. // *Petrol. Chemistry*. 2018. V. 58. P. 869–875. <https://doi.org/10.1134/S0028242118050039>].
21. Chung S.H., Park G.H., Schukkink N., Lee H., Shiju N.R. Structure-sensitive epoxidation of dicyclopentadiene over TiO_2 catalysts // *Chem. Commun.* 2023. V. 59. P. 756–759. <https://doi.org/10.1039/D2CC05305E>
22. 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. 386–388 [Antonova T.N., Abramov I.A., Feldblyum V.Sh., Abramov I.G., Danilova A.S. // *Petrol. Chemistry*. 2009. V. 49. № 5. P. 366–368. <https://doi.org/10.1134/S0965544109050041>].
23. Liu G., Mi Z., Wang Li, Zhang X. Kinetics of dicyclopentadiene hydrogenation over $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. V. 44. P. 3846–3851. <https://doi.org/10.1021/ie0487437>
24. Zou J.-J., Zhang X., Kong J., Wang L., 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. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.07.006>
25. Замалютин В.В., Рябов А.В., Ничуговский А.И., Скрыбина А.Ю., Ткаченко О.Ю., Флид В.Р. Особенности гетерогенно-каталитического гидрирования 5-винил-2-норборнена // Изв. АН. Сер. хим. 2022. С. 70–75 [Zamalyutin V.V., Ryabov A.V., Nichugovskii A.I., Skryabina A.Yu., Tkachenko O.Yu., Flid V.R. // *Russ. Chem. Bull.* 2022. V. 71. P. 70–75. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3378-5>].
26. Замалютин В.В., Рябов А.В., Соломаха Е.А., Кацман Е.А., Флид В.Р., Ткаченко О.Ю., Шпынева М.А. Жидкофазное гетерогенное гидрирование дициклопентадиена // Изв. АН. Сер. хим. 2022. Т. 71. С. 1204–1208 [Zamalyutin V.V., Ryabov A.V., Solomakhina E.A., Katsman E.A., Flid V.R., Tkachenko O.Yu., Shpinyova M.A. // *Russ. Chem. Bull.* 2022. V. 71. P. 1204–1208. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3521-3>].
27. Замалютин В.В., Шамсиев Р.С., Флид В.Р. Механизм каталитической миграции двойной связи в 2-винилнорборнанах // Изв. АН. Сер. хим. 2022. № 10. С. 2142–2148 [Zamalyutin V.V., Shamsiev R.S., Flid V.R. Mechanism of catalytic migration of the double bond in 2-vinylnorbornanes // *Russ. Chem. Bull.* 2022. P. 2142–2148. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3639-3>].
28. Замалютин В.В., Кацман Е.А., Данюшевский В.Я., Флид В.Р., Подольский В.В., Рябов А.В. // Коорд. химия. 2021. Т. 47. С. 628–634 [Zamalyutin V.V., Katsman E.A., Danyushevsky V.Y., Flid V.R., Podolskii V.V., Ryabov A.V. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2021. T. 47. № 10. P. 695–701. <https://doi.org/10.31857/S0132344X21100091>].
29. Замалютин В.В., Кацман Е.А., Рябов А.В., Скрыбина А.Ю., Шпынева М.А., Данюшевский В.Я., Флид В.Р. Кинетическая модель и механизм гидрирования ненасыщенных карбоциклических соединений на основе норборнадиена // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 2. С. 267–276 [Zamalyutin V.V., Katsman E.A., Ryabov A.V., Skryabina A.Y., Shpinyova M.A., Danyushevsky V.Y., Flid V.R. // *Kinet. Catal.* 2022. V. 63. № 2. P. 234–242. <https://doi.org/10.31857/S0453881122020150>].
30. Menges N., Balci M. Catalyst-free hydrogenation of alkenes and alkynes with hydrazine in the presence of oxygen // *SYNLETT*. 2014. № 25. P. 671–676. <https://doi.org/10.1055/S-0033-1340554>.
31. Temkin O.N. Homogeneous catalysis with metal complexes: kinetic aspects and mechanisms. New York: Wiley. 2012. 830 p.