

研究论文

新型双金属双配体催化剂对 NBR 加氢的影响

岳冬梅, 沈曾民, 徐瑞清, 魏永康

(北京化工大学材料科学与工程学院, 可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要: 以四甲基乙二胺-苯硫醚为双配体制备了新型铑钌加氢催化剂, 研究了这种催化剂对 NBR 的加氢活性, 主要考察了催化剂浓度以及反应温度、时间、氢气压力、胶液浓度对 NBR 溶液加氢性能的影响, 得到了新型双金属双配体催化剂对 NBR 加氢的较佳工艺参数. 同时在自行设计的动力学研究装置上, 测试了催化剂对 NBR 加氢的空气稳定性, 其空气稳定性优于现有的其他贵金属加氢催化剂. 与几种商业化的胶的性能进行了对比, 自制的 HNBR 产品力学性能达到了工业化产品的水平, 表明这种新型催化剂具有高活性、好的选择性以及优良的实用性.

关键词: 氢化丁腈橡胶; 双金属双配体催化剂; 加氢; 空气稳定性

中图分类号: TQ 314

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2006) 01-0041-05

Performance of new homogenous bimetallic biligand catalyst for NBR hydrogenation

YUE Dongmei, SHEN Zengmin, XU Ruiqing, WEI Yunkang

(Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reaction of Ministry of Education, School of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A new kind of bimetallic biligand NBR hydrogenation catalyst with two ligands, tetramethylethylenediamine and phenylsulfide, was prepared in this work. The influence of catalyst, reaction temperature, time, pressure, and NBR concentrations on NBR hydrogenation were studied. The results showed higher selectivity, higher activity and lower cost of the catalyst. In addition, the stability of the bimetallic biligand catalyst was checked by a reaction equipment designed for kinetics measurement, and a longer life of this catalyst in air was achieved. The mechanical properties of HNBR product were with the commercial products of Bayer and Zeon. In conclusion, this kind of catalyst was perfect for NBR hydrogenation and of high practical value. In particular, the air stability of this catalyst was better than others.

Key words: hydrogenated nitrile-butadiene rubber (HNBR); bimetallic biligand catalyst; hydrogenation; air stability

引 言

氢化丁腈橡胶 (HNBR) 是一种具有优异的耐热、耐油性能的特种橡胶. 氢化丁腈橡胶的制备主

要是通过加氢方法得到, 而加氢的关键是所用的催化剂的活性和选择性^[1]. 目前工业化的催化剂主要是铑系催化剂和钌系催化剂^[2]. 钌系催化剂对空气和水较稳定, 有利于运输, 但使用过程中易分解,

2004-12-20 收到初稿, 2005-07-05 收到修改稿.

联系人: 沈曾民. 第一作者: 岳冬梅 (1965—), 博士, 副教授.

基金项目: 北京化工大学青年基金 (QN0303).

Received date: 2004-12-20.

Corresponding author: Prof. SHEN Zengmin. E-mail: zengmshe@public.bta.net.cn

且加氢度为 96%。铑系催化剂主要是三苯基膦氯化铑催化剂和三苯基膦氢化铑催化剂, 具有活性高、选择性好的特点, 加氢度可达 98% 以上, 但这种催化剂价格昂贵, 稳定性差, 对空气非常敏感, 尤其是催化剂溶液对空气更敏感, 因而所有的操作需在无氧条件下进行, 工业化设备复杂, 工艺流程长。本文研制了一种新型铑钌双金属双配体加氢催化剂, 与铑的工业化催化剂相比, 这种催化剂的最大特点是对空气具有相对的稳定性且成本相对较低。本文系统地研究了这种新型双金属双配体催化剂对 NBR 加氢的影响以及对空气的相对稳定性, 研究结果表明这种催化剂具有较高的活性、好的选择性、较好的空气稳定性和优良的实用性, 为 HNBR 的早日国产化奠定了基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

二甲苯, 分析纯, 北京化工厂; 三水合氯化铑、苯硫醚, 分析纯, 美国 Aldrich 公司; n 水合氯化钌, 分析纯, 云南贵金属研究所; 氯苯, 分析纯, 军事医学院药材供应站; 三氯甲烷、异丙醇, 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司; 盐酸苯海拉明, 化学纯, 上海市川沙县金联药品厂分装; 四甲基乙二胺, 化学纯, 北京市兴福精细化学所; 硫代硫酸钠, 分析纯, 北京市红星化工厂; NBR, Nancar1052, 牌号 NB-249, 丙烯腈 (AN) 含量 33%, 台湾南帝化学工业股份有限公司。

1.2 催化剂的制备

称取一定量的四甲基乙二胺和苯硫醚化合物于 250ml 支口瓶中, 加入定量的无水乙醇, 90℃ 水浴回流脱气 20 min, 氮气保护下加入 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 90℃ 回流一定时间, 再加入一定量的 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 90℃ 回流 2 h, 产物经水浴蒸干至恒重。

1.3 NBR 的加氢

取一定量的 NBR 二甲苯溶液加入高压反应釜, 置换空气后加入催化剂溶液, 升温、加氢气压力到定值, 保持氢压和温度条件下, 加氢反应 1 h, 冷却, 出料, 异丙醇凝聚, 60℃ 温度下烘干。

1.4 加氢度分析

精确称一定量 HNBR 干胶, 置入 250ml 碘量瓶中, 加入三氯甲烷使其溶解, 加入一定量 IBr/CCl_4 溶液和 KI 溶液, 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至溶液呈浅黄色, 加入 3~4 滴淀粉水溶液, 继续滴定至溶

液为无色为止, 记下所消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 体积。

不饱和度的计算

$$[C=C] = \frac{(V_{\text{空}} - V_{\text{样}})C}{2W_{\text{样}}} \quad (1)$$

式中 $V_{\text{空}}$ 为空白样品所耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 体积, ml; $V_{\text{样}}$ 为胶样所耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 体积, ml; C 为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的浓度, $\text{mmol} \cdot \text{ml}^{-1}$; $W_{\text{样}}$ 为胶样浓度, $\text{g} \cdot (100 \text{ ml})^{-1}$ 。

$$\text{加氢度} = \frac{[C=C]_0 - [C=C]}{[C=C]_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中 $[C=C]_0$ 和 $[C=C]$ 分别为加氢前后 NBR 的不饱和度。

1.5 硫化胶的制备

基本配方 (质量份): HNBR 100, 防老剂 (1010) 1, 炭黑 (N330) 50, 增塑剂, DOP 6, 促进剂, 异氰尿酸三烯丙酯 (TAIC) 2, 交联剂, 过氧化异丙苯 3。

混炼采用 160 mm × 320 mm 双辊开炼机。硫化工艺采用 25 t 平板硫化机, 压力为 15 MPa, 硫化条件为 170℃、12 min。

1.6 力学性能测试

Shore A 硬度: 按国家标准 GB/T 531—92 测试。力学性能: 按 GB/T 528—92 标准裁片, 裁成哑铃形拉伸样条, 在 XLL-250 型拉力实验机上, 按国家标准 GB/T 528—92 测定。

2 结果与讨论

2.1 催化剂浓度对 NBR 加氢的影响

$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 催化剂是 NBR 加氢的首选催化剂, 但由于催化剂价格昂贵, 对空气敏感, 使 NBR 加氢的成本增高, 应用受到限制。考虑到过渡金属元素钌的价格是铑的 1/10, 在本研究室发明专利的基础上^[3], 研制成功新型双金属双配体加氢催化剂。催化剂的浓度是影响加氢度的重要因素, 因而首先考察了这种催化剂的浓度对加氢的影响, 结果见图 1。

从图 1 可以看出, 随着催化剂浓度增加, 加氢度迅速增大。但当催化剂浓度增加到一定值后, 再增加催化剂的浓度, 加氢度却增加缓慢。原因是催化剂浓度越大, 形成的催化活性中心越多, 加氢速率加快, 相同时间内更多的 C=C 双键被加氢, 使加氢度增大。当催化剂浓度增加到一定值后, 加氢速率达到最高, 相同时间内加氢度达最大。当再增加催化剂的浓度时, 由于反应物 C=C 浓度相对很

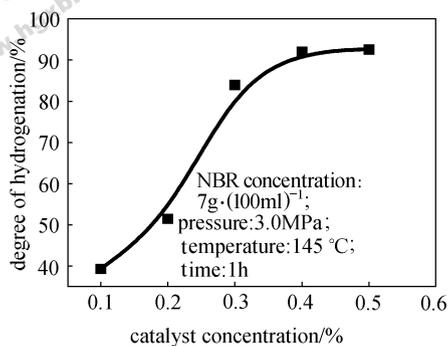


Fig. 1 Effect of catalyst concentration on hydrogenation of NBR

低,使催化活性中心浓度相对过量,所以继续增加催化剂浓度,加氢度增加缓慢. 较佳的加氢催化剂浓度为 0.4% 左右.

2.2 胶液浓度对加氢的影响

NBR 胶液浓度不同,体系中的 C=C 双键浓度不同,相同时间内得到的加氢速率不同. 胶液浓度对加氢的影响见图 2.

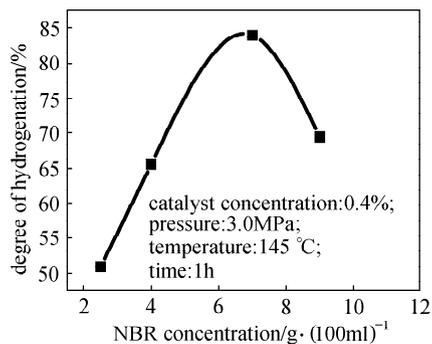


Fig. 2 Effect of NBR concentration on hydrogenation of NBR

从图 2 可以看出,随着 NBR 浓度的增大,加氢度迅速增大,但 NBR 浓度太大时,加氢度下降. 由于 NBR 均相加氢反应是气液相反应,催化剂和胶液是均相,当 NBR 浓度太大时,体系黏度增加,使聚合物大分子链段的运动受阻,同时也不利于氢气的溶解扩散,使 C=C 双键和氢气向催化剂活性中心的扩散速率下降,使加氢速率下降,相同时间内的加氢度降低. 可以看出胶液浓度太大并不利于加氢度的提高. 本体系 NBR 胶液浓度在 $7\text{g} \cdot (100\text{ml})^{-1}$ 左右较佳.

2.3 氢气压力对加氢的影响

氢气压力对 NBR 加氢的影响,结果见图 3.

从图 3 可以看出,随着氢气压力的增大,加氢度增长幅度较大,当氢气压力大于 2.0MPa 时,氢

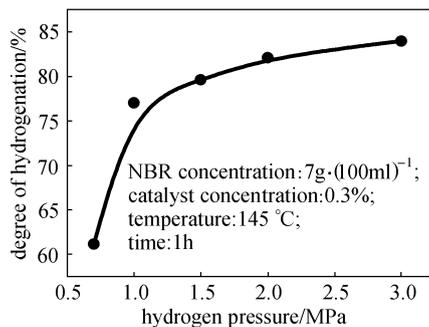


Fig. 3 Effect of hydrogen pressure on hydrogenation of NBR

气压力对加氢度影响减小. 由于 NBR 加氢是气液相反应,氢气只有溶解在溶液中才能与催化剂及 C=C 接触达到加氢的目的. 随着氢气压力增加,溶液中氢气浓度增加,也就使加氢反应中反应物的浓度增加,反应速率加快,加氢度增大. 但是在一定温度压力下,氢气在溶液中的溶解度是一定的,当氢气在溶液中溶解度达到饱和时,随着氢气压力的继续增加,其饱和溶解度增加缓慢,对加氢度的影响越来越小. 考虑到工艺设备的限制和催化剂的成本,氢气压力不宜过大,本体系氢压为 3.0 MPa 左右为好.

2.4 加氢反应温度对加氢的影响

反应温度对加氢活性影响较大. 由图 4 可见,反应温度升高,加氢度增大,反应温度过高,加氢度则降低. 从动力学角度讲,反应温度升高,会使大分子以及催化剂分子的运动速率加快,使分子间接触碰撞机会增大,从而使反应速率增加. 从热力学角度讲,温度升高,更容易克服反应所需的能垒,对催化剂的解离有利,可相对增加催化活性中心的浓度,因而使反应速率提高,加氢度提高. 但由于钨钨双金属双配体催化剂是一种双金属双配位的配位化合物催化剂,温度过高,会发生催化剂解

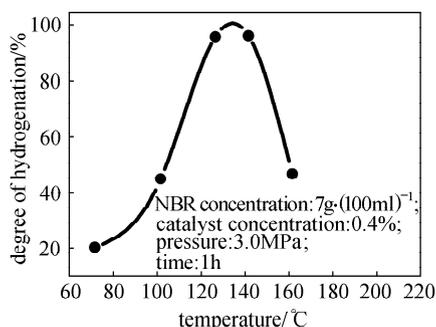


Fig. 4 Effect of temperature on hydrogenation of NBR

络合,使催化剂失去加氢活性,加氢度反而降低.由图 4 结果可见,加氢温度范围选 130~145℃较好.

2.5 反应时间对加氢度的影响

加氢反应初期,加氢度随时间增加很快,90 min 以后,加氢度增加较慢.原因是反应初期,C=C浓度很高,因而反应速率大,加氢度增加明显,当反应达到一定时间后,C=C大部分被加氢饱和,体系中C=C的浓度降低,加氢速率变慢,因而使加氢度增加缓慢.由图 5 可见,反应后期通过延长反应时间并不能大幅度提高加氢度,本体系条件下反应时间以 2 h 左右为佳.

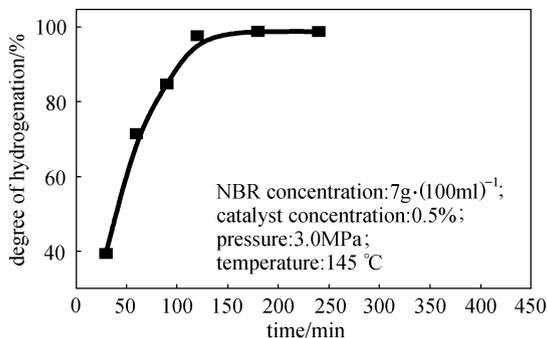


Fig. 5 Effect of time on hydrogenation of NBR

2.6 空气对双金属双配体催化剂加氢活性的影响

将催化剂溶液放置在空气中,考察不同时间条件下这种催化剂对加氢的影响,同时采用自行设计的动力学研究装置^[4],跟踪测试瞬时加氢速率随时间的变化及累积加氢度随时间的变化规律,结果见图 6 和图 7.

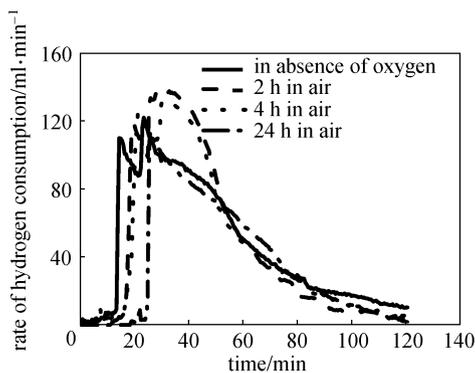


Fig. 6 Effect of air on rate of hydrogen consumption with time

结果可见,双金属双配体催化剂在 4h 的时间范围内其瞬时加氢速率曲线随时间的变化基本保持一致,而最终的累积加氢结果亦相同,说明在一定的时间内,双金属双配体催化剂对 NBR 加氢

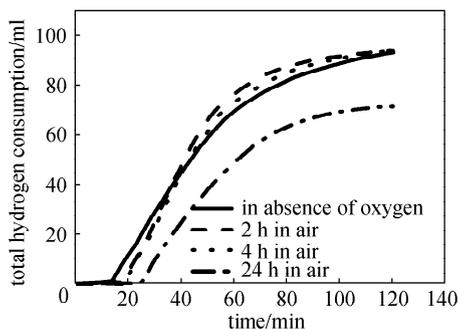


Fig. 7 Effect of air on total hydrogen consumption with time

具有对空气相对稳定性.同时也可看到,随着催化剂溶液在空气中放置时间的延长,瞬时加氢速率和累积加氢总量在逐渐减小,说明双金属双配体催化剂溶液在空气中长时间放置时催化剂活性降低.

2.7 HNBR 的力学性能测试

采用双金属双配体催化剂对 NBR 加氢,再经催化剂脱除^[5]得到的 HNBR 的性能如何,是验证这种催化剂是否合格的关键.自制 HNBR 的性能同相近牌号的工业化产品 HNBR 性能对比结果见表 1.

Table 1 Results of mechanical property

Samples	Hardness Shore A	Tensile strength /MPa	Elongation /%	Permanent set /%	Tear strength /kN·m ⁻¹
Zeon	63	23.7	400	12	51.5
Bayer	68	24.7	400	12	52.8
In this work	67	28.1	400	10	49.5

可见,新型双金属双配体催化剂加氢得到的 HNBR 的力学性能与结构相近的工业化产品具有相近的力学性能,进一步说明这种新型双金属双配体催化剂的实用性.

3 结 论

(1) 研制了一种新型双金属双配体加氢催化剂,对 NBR 加氢的优化工艺参数: NBR 二甲苯胶液浓度为 7%, Rh-Ru 双金属双配体催化剂浓度为 NBR 干胶量的 0.4%, 氢气压力 3.0MPa, 反应温度 130~145℃, 反应时间 2 h.

(2) 通过自行设计的动力学装置考察了这种催化剂对 NBR 加氢的空气稳定性,得到一定时间内这

种催化剂对 NBR 加氢具有相对好的空气稳定性。

(3) 自行加氢研制的 HNBR，其力学性能与相近牌号 HNBR 产品的力学性能相当，说明这种新型催化剂具有好的实用性。

References

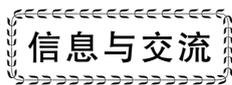
[1] Pin Qinmin, Garry L Rempel. Numerical investigation of semibatch processes for hydrogenation of diene-based polymers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, **39** (2): 277

[2] Liu Sa (刘卅), Jia Demin (贾德民). Preparation of hydrogenated nitrile rubber. *China Synthetic Rubber Industry* (合成橡胶工业), 1999, **22** (5): 313-316

[3] Hsu Kuei-Hsien, Wu Guanying, Xu Ruiqing, Yue Dongmei, Zhou Shuqin. Bimetallic complex catalyst systems, their preparations and application in the hydrogenation of unsaturated copolymers: US, 6084033. 2000

[4] Yue Dongmei (岳冬梅), Shen Zengmin (沈曾民), Xu Ruiqing (徐瑞清), Wei Yunkang (魏永康). A method for kinetic studies of catalytic hydrogenation of NBR using new Rh-Ru bimetallic catalyst. *China Synthetic Rubber Industry* (合成橡胶工业), 2002, **25** (4): 215-218

[5] Hsu Kuei-Hsien (许贵显), Mao Qianjin (毛倩谨), Yue Dongmei (岳冬梅), Yao Ming (姚明), Xu Ruiqing (徐瑞清). A method of removing noble metal catalyst from NBR rubber: CN, 02127568. X. 2002



信息与交流

《化工进展》2006 年第 1 期目次

进展与述评

介孔分子筛的功能化制备及催化性能研究进展 詹望成, 卢冠忠, 王艳芹

生物质高压液化制生物原油研究进展 姜洪涛, 李会泉, 张 懿

聚合物质量控制技术研究进展 王 芳, 林 雯, 王靖岱, 阳永荣

纳米粒子的干燥方法与技术进展 宋锡瑾, 龚 伟, 王 杰

疏水改性聚丙烯酰胺的胶束聚合法制备及表征研究进展 郭睿威, 宁海宾, 戚桂村, 赵宗峰

5V 锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的研究进展 唐致远, 胡 冉, 王 雷

非平衡等离子体脱臭技术研究进展 阮建军, 潘维龙, 施 耀

微生物电解刺激技术及其在生物化工和环境生物技术中的应用 宋 波, 余 鹏, 刘 铮

H_2S 气敏材料研究新进展 娄向东, 刘淑萍, 师东阳, 席国喜

界面聚合技术及其应用研究进展 崔绍波, 卢忠远, 刘德春, 王文忠, 肖相齐, 宋丽贤

研究开发

8-羟基喹啉铝的制备工艺改进及其老化 费进波, 田熙科, 赵科雄, 皮振邦

分解沉淀法制备磁性纳米 Fe_3O_4 的研究及表征 宋丽贤, 卢忠远, 刘德春, 崔绍波, 肖相齐

细菌菌液脱除 H_2S 的工艺条件 陈 晓, 周 礼, 张永奎

聚氨酯复鞣填充剂的合成 鲍利红, 兰云军, 张淑芬

$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的光催化性能及动力学 吴自清, 金名惠, 邱于兵

改性阳离子树脂配合铂催化苯乙烯硅氢加成反应 戴延凤, 李 磊, 李凤仪

交联型与线形水性聚氨酯的形状记忆性能比较 马丽芳, 李 杰, 罗运军

反相微乳液法制备 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ 复合陶瓷膜 徐瑞芬, 徐 竹, 张 鹏, 刘小玲

浮阀鼓泡器塔板的流体力学性能实验 周三平, 樊玉光, 陈 兵, 褚雅志

农药乳油的除酸、脱水工艺研究与影响评价 郑仕远, 曹优明

凹凸棒黏土-活性金属氧化物复合脱硫剂对脱 H_2S 效果的影响 王青宁, 李 澜, 俞树荣, 何 荔, 张飞龙

应用技术

氯化氢尾气两段法间歇吸收工艺 白 鹏, 黄家铭, 陈立峰, 张力明

复合型微生物絮凝剂与化学絮凝剂的复配及其应用 靳慧霞, 马 放, 孟 路, 杨基先

产品与市场

日本钛白生产技术现状、趋势及对我国的影响 邹建新, 张雪峰

δ -层状结晶二硅酸钠的技术经济分析 贾寿华, 苏秀荣, 万福贤