

Rh - Ru 双金属催化剂的 NBR 加氢动力学研究

张云云 郭昕 岳冬梅 徐瑞清
(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要:以铑-钌(Rh - Ru)双金属催化剂对丁腈胶(NBR)进行均相溶液加氢动力学研究。分别考察了该催化体系的加氢活性、加氢速率和选择性。经加氢实验表明,该催化剂对 NBR 加氢的较佳工艺条件为:氢气压力 1.4 MPa;温度 145 °C,反应时间 4~5 h,使 NBR 加氢度 98%。此外还求得各因素的反应级数,并得到该催化剂的 NBR 加氢动力学方程: $-d[C=C]/dt = k[C=C]^{1.70} p^{1.17} [Rh - Ru]^{1.30}$, 反应温度 115~145 °C 时的加氢反应活化能为 13.17 kJ/mol。

关键词:动力学; Rh - Ru 双金属催化剂; 溶液均相加氢; NBR
中图分类号: TQ 314.242

氢化丁腈胶(HNBR)是丁腈胶(NBR)在腈基—CN不被还原的条件下,聚合物分子链上的碳碳双键被选择加氢而得到的产物。HNBR 不仅保留了 NBR 优良的耐油性能,其耐高温、耐光、耐 H₂S、耐臭氧老化性能都有显著的提高。目前国外有关 HNBR 的研究不少,但对加氢动力学的报导却很少,由于加氢催化剂成本高而极大地阻碍了 NBR 加氢工艺的发展,目前仅 Bayer 公司和 Zeon 公司生产 HNBR^[1]。国内尚未生产 HNBR,对其研究报导也很少。工业上应用的催化剂中,铑活性高,但价格昂贵;钌虽然便宜,但加氢选择性差,易引起凝胶^[2]。本研究室研制了一种高活性、高选择性、低成本的 Rh - Ru 双金属催化剂已用于不饱和共聚物加氢^[3]。本文研究在不同加氢工艺条件下双金属催化剂 Rh - Ru 对 NBR 加氢的动力学。

1 实验部分

1.1 原料

NBR, NANCAR 1052, 台湾南帝化学工业股份有限公司; Rh - Ru 双金属催化剂, 自制; 二甲苯、氯苯, AR 级, 北京益利精细化学品有限公司; 高纯 H₂、高纯 N₂, 北京电子管厂。

1.2 加氢动力学实验

0.5 L 高压釜中加入 NBR 的二甲苯溶液, 先用高纯 N₂ 后用高纯 H₂ 净化, 升温到反应温度 145 °C 时加入配制的催化剂溶液, 在氢气压力 1.4 MPa 下

反应 5 h, 反应过程中定时取样, 测加氢产物 HNBR 的加氢度。

1.3 加氢度分析

用溴碘法^[4]测定 HNBR 中的双键含量, 从而计算出产物的加氢度。

2 结果与讨论

2.1 反应级数

以 Rh - Ru 为双金属催化剂对 NBR 加氢, 影响其加氢速率的因素有氢气压力、反应温度、C=C 浓度和配体 L 的浓度, 所以 NBR 加氢反应的等温速率方程可表示为:

$$-d[C=C]/dt = k[C=C]^n p^m [Rh - Ru]^l [L]^j \quad (1)$$

式中 [C=C] 为 NBR 双键浓度 (mol/L), [Rh - Ru] 为铑-钌双金属催化剂的浓度 (mol/L), p 为氢气压力 (MPa)。 k 为加氢反应速率常数, n 、 m 、 l 、 j 为反应级数。

在加氢体系中, 配体 L 与催化剂之质量比为恒值 6:1, 与催化剂浓度同步变化, 可以不单独研究 L 用量的影响, 所以:

$$\text{令 } k_c = kp [Rh - Ru] \quad (2)$$

k_c 是在某 C=C 浓度下反应达到稳态时的速率常数, (1) 式可改写为:

$$-d[C=C]/dt = k_c [C=C]^n \quad (3)$$

式(3)积分:

$$\int_{[C=C]_0}^{[C=C]} \frac{d[C=C]}{[C=C]^n} = k_c \int_{t_0}^t dt \quad (4)$$

因为加氢度 $X = \frac{[C=C]_0 - [C=C]}{[C=C]_0} \times 100\% =$

$1 - ([C=C]/[C=C]_0)$, 由式(4)得

$$\frac{[C=C]_0^{1.7}}{1 - (1 - X)^{1.7}} = k_c t \quad (5)$$

取一次实验中任两点 $(t_1, X_1), (t_2, X_2)$ 代入式

(5) 得:

$$\frac{[C=C]_0^{1.7}}{1 - (1 - X_1)^{1.7}} = k_c t_1$$

$$\frac{[C=C]_0^{1.7}}{1 - (1 - X_2)^{1.7}} = k_c t_2$$

两式相除得:

$$\frac{1 - (1 - X_1)^{1.7}}{1 - (1 - X_2)^{1.7}} = \frac{t_1}{t_2} \quad (6)$$

取 $[C=C]$ 分别为 4.51, 6.20 和 7.89 mol/L 时的实验数据代入(6)式, 结果如表 1 所示。

表 1 不同 $[C=C]$ 下的 α 值

Table 1 α -value of different NBR concentration

| $[C=C]/(\text{mol L}^{-1})$ | α |
|-----------------------------|----------|
| 4.51 | 1.66 |
| 6.20 | 1.71 |
| 7.89 | 1.72 |

$[Rh - Ru] = 1.86 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。

由表 1 求得 α 的平均值为 1.70, 即 $[C=C]$ 浓度对 NBR 加氢反应的级数为 1.70。

2.2 氢气压力对加氢速率的影响

145 下仅改变氢气压力对 NBR 加氢, 将 $\alpha = 1.70$ 代入式(1), 式(1)可改写为:

$$-d[C=C]/[C=C]^{1.7} = k_p [Rh - Ru] dt \quad (7)$$

$$\text{令 } k_H = k_p [Rh - Ru] \quad (8)$$

k_H 为某氢压下加氢反应达到稳态时的速率常数, 积分整理得:

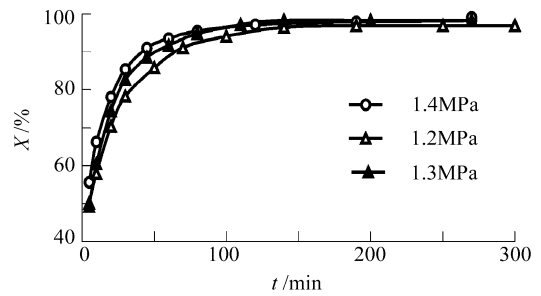
$$-\frac{[C=C]_0^{-0.7}}{0.7} (1 - (1 - X)^{0.7}) = k_H t \quad (9)$$

当反应达稳态时 k_H 为常数, 以 t 和相应的 X 值可以求得 k_H 。其它条件不变仅改变氢气压力进行加氢实验, 可得到不同氢压下 NBR 加氢度与时间的关系(见图 1), 及稳态时的 k_H 值。

式(8)取对数得:

$$\ln k_H = \ln(k_p [Rh - Ru]) + \ln p \quad (10)$$

以 $\ln k_H \sim \ln p$ 作图(见图 2), 得一直线, 斜率 = 1.17。



$[C=C] = 6.20 \text{ mol/L}; [Rh - Ru] = 1.86 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

图 1 不同氢气压力下 NBR 加氢度与时间关系

Fig. 1 Relationships of NBR hydrogenation degree and reaction time under different hydrogen pressure

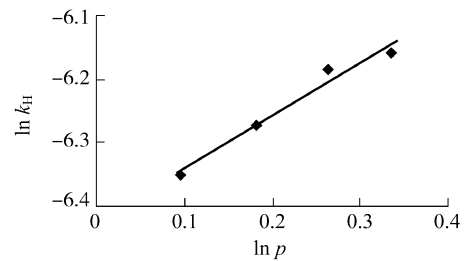


图 2 $\ln k_H$ 与 $\ln p$ 关系

Fig. 2 Relationship between $\ln k_H$ and $\ln p$

2.3 催化剂浓度对加氢反应速率的影响

145 下仅改变催化剂浓度对 NBR 加氢, 将 $\alpha = 1.70, \beta = 1.17$ 代入式(1), 式(1)可改写为:

$$-\frac{d[C=C]}{[C=C]^{1.7}} = k_p^{1.17} [Rh - Ru] dt \quad (11)$$

$$\text{令 } k_R = k_p^{1.17} [Rh - Ru] \quad (12)$$

k_R 为某催化剂浓度下的加氢反应速率常数, 积分整理得:

$$-\frac{[C=C]_0^{-0.7}}{0.7} (1 - (1 - X)^{0.7}) = k_R t \quad (13)$$

其它条件不变, 仅改变催化剂浓度进行加氢实验, 得到不同催化剂下 NBR 加氢度与时间关系(见图 3), 并由 t 与对应的 X 值求得反应稳态时的 k_R 值。

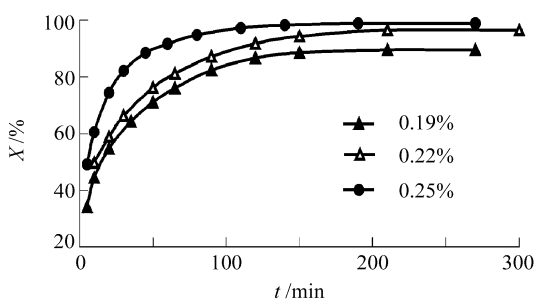
式(12)取对数:

$$\ln k_R = \ln(k_p^{1.17}) + \ln[Rh - Ru] \quad (14)$$

以 $\ln k_R \sim \ln [Rh - Ru]$ 作图, 得一直线, 斜率 = 1.30(见图 4)。

2.4 表观速率常数 k 和加氢反应活化能 E

由上得到 Rh - Ru 双金属催化剂在 145 下对 NBR 加氢的动力学方程为: $-d[C=C]/dt = k [C=C]^{1.7} p^{1.17} [Rh - Ru]^{1.30}$, 保持其他条件不变,



[C=C] = 6.20 mol/L

图 3 不同催化剂含量 (w) 下加氢度与时间关系

Fig. 3 Relationship between NBR hydrogenation degree and reaction time at different concentration of catalyst

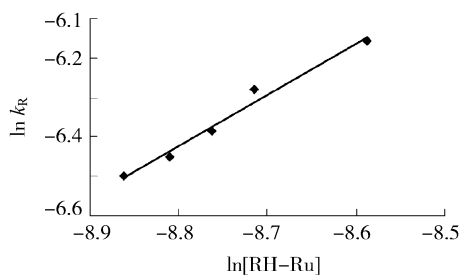


图 4 ln k_R 与 ln[Rh - Ru] 的关系

Fig. 4 Relationship between ln k_R and ln[Rh - Ru]

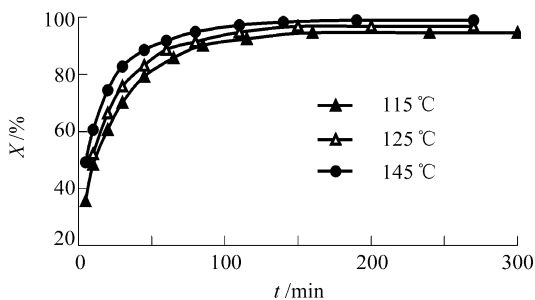
改变反应温度, 可以求得不同温度下的 k 值。

$$\ln k_T = \ln k_p^{1.17} [\text{Rh} - \text{Ru}]^{1.30} \quad (15)$$

k_T 为某温度下的加氢反应速率常数, 积分整理得:

$$-\frac{[C=C]_0^{0.7}}{0.7} (1 - (1 - X)^{-0.7}) = k_T t \quad (16)$$

不同温度下的 NBR 加氢度与时间关系见图 5。由(16)式求得反映稳态时的 k_T 值, 再由(15)式得到不同温度下 NBR 加氢动力学方程的表观速率常数 k (表 2)。



[C=C] = 6.20 mol/L; [Rh - Ru] = 1.86 · 10⁻⁴ mol/L

图 5 不同温度下 NBR 加氢度与时间关系

Fig. 5 Relationship between NBR hydrogenation degree and reaction time at different temperatures

由表 2 可见, 反应温度越高, k_T 越大, 表观速率

表 2 不同反应温度下的 k_T 和表观速率常数 k

Table 2 k_T and k values at different temperatures

| / | T/ K | k _T × 10 ³ / (L · mol ⁻¹ · s ⁻¹) | k |
|-----|------|---|-------|
| 115 | 418 | 1.617 | 74.59 |
| 125 | 428 | 1.673 | 79.57 |
| 135 | 438 | 1.942 | 90.22 |
| 145 | 448 | 2.162 | 99.11 |

常数 k 也越大。由不同温度下的 k 值可以求得加氢反应活化能 E。

$$k = A e^{-E/RT} \quad (17)$$

$$\ln k = \ln A - E/RT \quad (18)$$

以 ln k ~ 1/T 作图得一直线 (见图 6), 表明 k 与 T (K) 符合阿累尼乌斯公式, 由直线斜率求得 E = 13.17 kJ/mol。

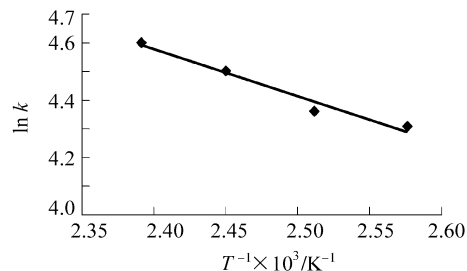


图 6 ln k 与 1/T 关系

Fig. 6 Relationship between ln k and (1/T)

3 结 论

以 Rh - Ru 双金属催化剂对 NBR 二甲苯溶液进行均相溶液加氢, 加氢度达 98% 以上, 体系无凝胶, 表明该催化剂是一种高活性、高选择性催化剂。求得对 NBR 加氢动力学方程: $-d[C=C]/dt = k[C=C]^{1.70} p^{1.17} [\text{Ru} - \text{Rh}]^{1.30}$, 并求得 115 ~ 145 的加氢反应活化能 E = 13.17 kJ/mol。

参 考 文 献

- [1] 王文庆. HNBR 的合成及应用. 合成橡胶工业, 1996, 19 (4): 252
- [2] Rempel G L, Scott Parent J. RhCl (PPh₃)₃ and RhH (PPh₃)₄ catalyzed hydrogenation of acrylonitrilebutadiene copolymers. Ind Eng Chem Res, 1996, 35(12): 4417
- [3] 许贵显, 武冠英, 徐瑞清, 等. 双金属催化剂体系, 其制备方法及其在不饱和共聚物加氢中应用. CN 1199051A. 1997-05-08
- [4] 谢遂志. 橡胶工业手册 (第一分册). 北京: 化学工业出版社, 1989

(下转第 66 页)

参 考 文 献

- [1] Khalil A H, Chesmore E D. Transmission of environmental data via an integrated telemetry system. *Measurement & Control*, 1998, 31(8): 234 ~ 239
- [2] Riedijk F R, Huijsing J H. Sensor interface environment based on serial bus interface. *Measurement & Control*, 1997, 30(11): 297 ~ 299

Theory and application of 24LC series EEPROM

FENG Xiu-li HAN Jian-guo

(Department of Automation, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In this paper the structure, features and application technology of 24LC series EEPROM are introduced and an example in AT89C51 based system is illustrated. A dramatic effect has been obtained in an environmental monitoring and measurement system by application of this technology.

Key words: 24LC65; microchip; monitor and measurement manage

(上接第 58 页)

Kinetic study of NBR hydrogenation catalyzed by bimetallic complex

ZHANG Yun-yun GUO Xin YUE Dong-mei XU Rui-qing

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The kinetic study of the homogenous solution hydrogenation of NBR using Rh-Ru bimetallic complex catalyst has been carried out. In presence of this catalyst, the hydrogenating activity, the rate of hydrogenation and the selectivity were examined. Optimum reaction conditions were found: C=C concentration 6.20 mol/L, catalyst concentration 1.86×10^{-4} mol/L, hydrogen pressure 1.4 MPa, temperature 145 °C, 98% degree of hydrogenation was achieved within 5 hours. The reaction order of each component was calculated, a rate equation was obtained as follows, $-d[C=C]/dt = k[C=C]^{1.70} p^{1.17} [Rh-Ru]^{1.30}$, the apparent activation energy is 13.17 kJ/mol within the temperature interval from 115 °C to 145 °C.

Key words: kinetics; Rh-Ru bimetallic complex catalyst; homogenous hydrogenation; NBR