

癸二腈加氢制癸二胺骨架镍催化剂的研究

于 永 为

(吉化公司石井沟联合化工厂 吉林省吉林市 132105)

本文介绍了癸二腈加氢制癸二胺用骨架镍催化剂的制备方法、活化条件,以及反应温度、压力、接触时间等因素对转化率的影响,揭示了骨架镍催化剂的反应特性和用于癸二腈加氢的最佳操作条件。

关键词 骨架镍 癸二腈 癸二胺 加氢

1 前言

骨架镍又称雷尼镍,它是由电解镍、高纯铝及少量其它金属熔炼成合金。粉碎后,再用碱液溶解、水洗除去部分铝,使之形成多孔骨架活化状态的催化剂。

由于活化态的骨架镍具有较高活性,能在金属镍表面吸附氢,形成“活泼氢”,因此能使醛肟 ($R-CH=N-OH$)、酮肟 ($\begin{smallmatrix} R \\ \diagup \end{smallmatrix} C=N-OH$)、腈 ($R-CH=N-N=CH-R$) 或二元腈 ($R-C\equiv N$) 等加氢生成相应的一、二、三胺^[1],广泛用作油脂、医药和染料工业中的脂肪族或芳香族化合物加氢催化剂。

近年来,随着塑料工业的发展,骨架镍又大量被用于二元腈加氢制二元胺的生产,其中比较重要的是癸二腈加氢制癸二胺。

癸二胺具有极强的碱性,它与癸二酸进行等摩尔反应可生成癸二酸胺,是生产工程塑料尼龙1010的单体;癸二胺还是制取工业表面活性剂、皮革助剂、纺织整理剂、胶片

固色剂等的重要原料。

癸二腈加氢制癸二胺,是在带有夹套的沸腾床加氢塔内以骨架镍为催化剂进行的。

2 骨架镍的制备过程及活性初评

2.1 骨架镍的制备

2.1.1 合金的熔炼与粉碎

合金配比为:电解镍38%~45%,电解铝50%~57%,铬1%~3%,铁3%~5%。

按配比将称量准确的金属镍、铝分别装在一个或合并在一个坩埚中,置于有鼓风机的敞口焦炭炉上加热。当铝全熔呈桃红色、镍呈现黄红色时,立即将已预热至红色的铁和铬迅速投入坩埚内,并用石墨棒搅拌10~15min,停风机,把熔融合金倒入铸铁盘内,立即以冷水淬冷,得到灰色发脆的镍铝合金。该合金亦可用高频电感炉进行熔炼,但对骨架镍催化剂的活性有一定影响。

将合金粉碎并过筛,取粒度60~120目为正式产品。

2.1.2 合金溶解

按合金粉:固碱:水=1:1:3~4的比例

(重量), 先将碱配制成25%水溶液, 在带有搅拌和换热夹套及盘管的反应釜中进行铝的溶解。

全部碱液在4~6h内加完, 控制温度50~60℃, 然后升温至100~110℃, 保持6~8h后卸出, 再用60~80℃蒸馏水洗至中性, 即得到活化态骨架镍催化剂。活化过程反应为:



反应过程中铝与氢氧化钠生成的偏铝酸钠被水洗去。反应的铝约占总铝量的60%以上, 余下的铝形成骨架支撑着镍, 故称骨架镍, 活化后催化剂粒子呈蜂窝状, 具有较大的比表面和孔隙率, 在孔隙中吸附有大量氢

原子即 $[\text{H}]$ 。由于 $[\text{H}]$ 在空气中易自燃, 一般称之“活泼氢”。在活化后骨架镍催化剂中“活泼氢”含量越高, 则愈易自燃, 表明其活性也愈强。活化态的骨架催化剂必须保存在乙醇或无离子水中。

2.2 骨架镍活性初评

以不同合金配比、熔炼方法及溶解条件所制备的骨架镍, 通常在尚未进行癸二腈加氢前对其活性予以初评。其方法是将浸泡在乙醇中一定量的骨架镍于空气流通处均匀摊在玻璃板或滤纸上, 观察自燃情况, 根据自燃程度对其活性予以初评, 如表1所示。

表1 骨架镍活性初评

催化剂	配比%				熔炼方法	外观	粉碎方法	60~120目收率%	溶解方式	溶解程度	铝溶解量%	初评
I	38	57	3	2	分坩埚焦炭炉	硬 灰白、多孔	石碾	60	分段加碱、控温	十分激烈	60~65	自燃程度较弱、呈微红色
II	41	55	2.5	1.5	高频电感炉	较硬 灰白、多孔	石碾	70	连续加碱、升温	激烈	75~80	自燃较强 部分发光
III	42	53	3.5	1.5	同坩埚焦炭炉	脆 灰、多孔	球磨	80	连续加碱升温	较激烈 易控制	85~90	激烈 燃烧

2.3 讨论

合金中铝含量增大, 则外观呈灰白色, 有一定韧性, 粉碎时会产生少量硬核, 收率较低, 用碱液溶解时反应激烈, 温度不易控制, 由于产生大量氢而常发生溢料。

用分坩埚焦炭炉熔炼时, 镍和铝的加热温度难以掌握, 在将镍条倒入熔融铝坩埚时, 则由于降温引起镍条沉底导致全部报废。当用同一坩埚加热铝并借其热量使镍熔融, 所得合金混合均匀, 酥脆、易于粉碎。

在溶解时若连续加碱、升温、则反应平稳, 温度容易控制, 溶解铝量增高, 表现活性好。

从初评结果看骨架镍 III 的活性优于 II,

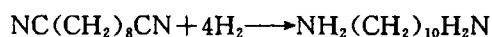
而 II 胜于 I。

3 癸二腈加氢制癸二胺

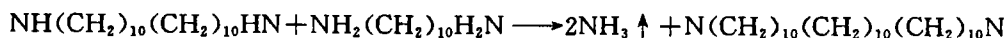
3.1 反应原理

骨架镍催化剂活性优劣仅凭碱溶后自燃激烈程度来判断是不够的, 还必须在一定条件下通过癸二腈加氢成癸二胺的转化活性来衡量, 它可用癸二腈转化率或癸二胺单程收率来表示。

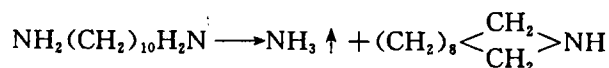
癸二腈加氢主反应为^[2]:



当氨过量, 在一定温度和较短接触时间条件下可以生成仲胺或叔胺^[2]:



在较高温度和压力下,当骨架镍长时间 其反应为:
与癸二腈接触时还可以放出氨并生成环胺,



癸二腈加氢副反应还有由伯胺与中间产物生成醛亚胺缩合物,其反应机理复杂,此处不予赘述。

3.2 原料

癸二腈:无色透明固体,凝固点 $\geq 9.0^\circ\text{C}$ 。

氢气:电解氢纯度 $\geq 99.6\%$ 。

乙醇:纯度 $\geq 95\%$ 。

氢氧化钠乙醇溶液:浓度 $25 \pm 1\%$ 。

骨架镍自制,初评活性较好。

3.3 生产过程

3.3.1 工艺流程

氢来自水电解工段,癸二腈加氢工艺流程如图1所示。

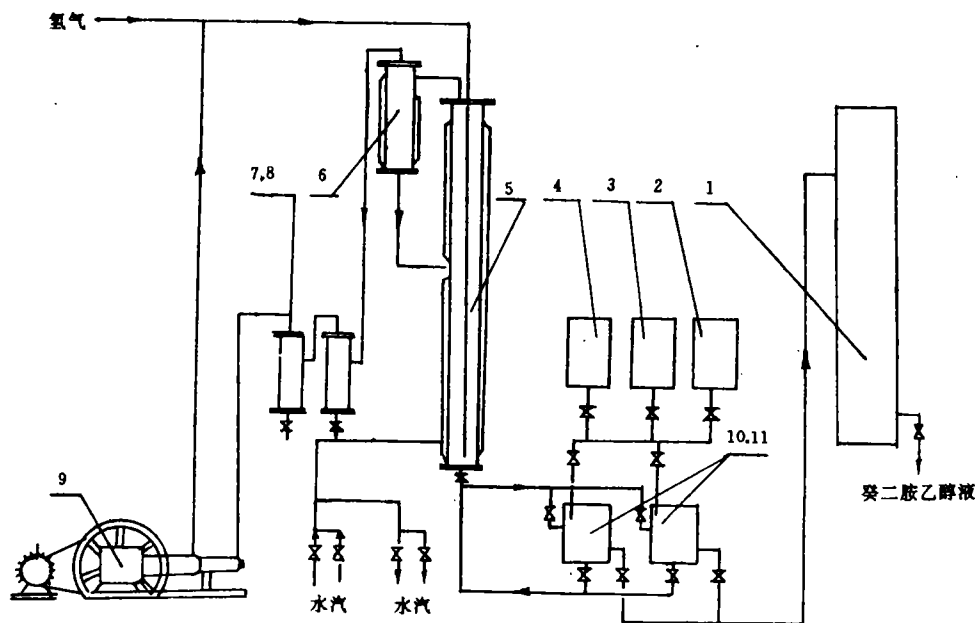


图1 癸二腈加氢制癸二胺工艺流程

1. 癸二胺乙醇液储槽; 2. 碱液计量罐; 3. 乙醇计量罐; 4. 癸二腈计量罐;
5. 加氢塔; 6. 分离器; 7、8. 分离器; 9. 氢气循环压缩机; 10、11. 配料槽。

3.3.2 操作简述

将癸二腈、乙醇、骨架镍和氢氧化钠乙醇溶液按一定配比加入配料槽中,搅拌均匀后泵入加氢塔中,打开氢气阀、启动氢气循

环压缩机,夹套内通蒸汽加热,保持一定温度和压力。若氢气表压力下降,表示加氢反应已开始,在15~20min加氢结束,保温保压30min后降温、卸压,停氢压机并将反应物料

放入槽中,静止分层,把癸二胺乙醇液泵入储槽,留下骨架镍催化剂下次反应用。

4 对骨架镍催化剂活性评价

4.1 反应温度

按一定物料配比,选定压力为2.5MPa,用初评的三种骨架镍进行癸二腈加氢时起始吸氢温度各不相同,在相同温度下癸二腈转化率和癸二胺单程收率也有所不同,对同一催化剂在不同温度下的癸二腈转化率和癸二胺单程收率亦不同,如图2、3所示。

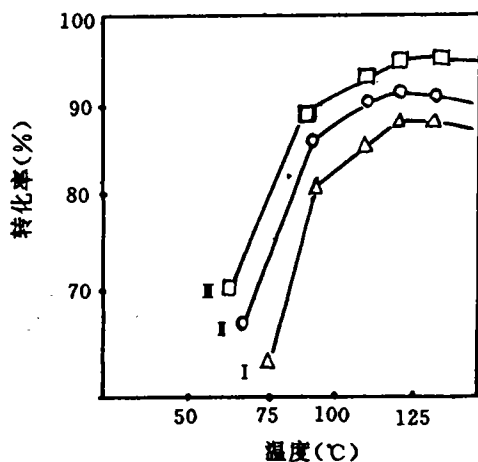


图2 温度对转化率影响

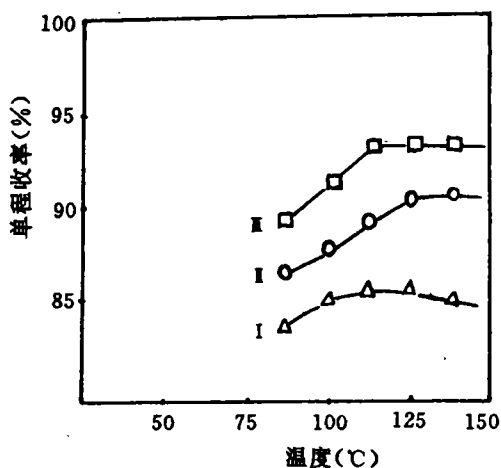


图3 温度对单程收率影响

图2表明骨架镍 I 起始吸氢温度75℃; II 为70℃; III 为65℃。在最佳反应温度95~115℃时,骨架镍 I、II、III 的转化率分别为88%~92%、90%~94和92%~96%。继续升高温度则 I 的转化率明显下降,II 变化不大,而 III 较稳定。

图3表明相同温度下癸二胺单程收率 III > II > I。当温度升高时,单程收率有所提高,但>115℃后则呈下降趋势,其降低幅度 I > II > III。

上述结果表明:三种骨架镍起始吸氢温度愈低,则活性愈好,高温下癸二腈转化率和癸二胺单程收率都有所下降,表明副产物杂胺生成量增加。因此控制适当温度对保持骨架镍活性是很必要的。

4.2 反应压力

恒定反应温度为95~115℃,物料配比按操作条件规定,反应时间为25min,分别在1.5、2.0、2.5和3.0MPa(表压)下进行加氢,压力对反应影响如图4.5所示。

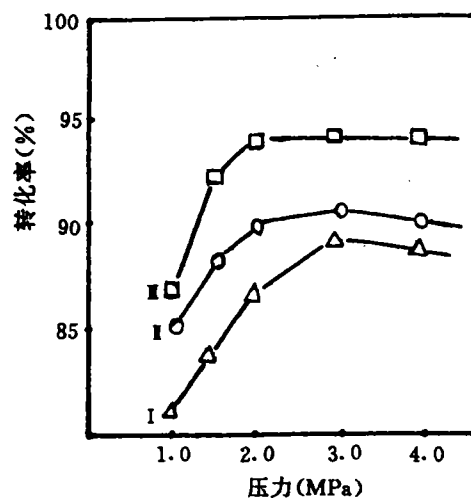


图4 压力与转化率

由图4可见:压力低于2.0MPa时, I、II 和 III 的癸二腈转化率分别为82%~90%, 85%~93%和87%~95%;再提高压力则变

化不明显。

图5表明:同一压力下癸二腈单程收率 $\text{III} > \text{II} > \text{I}$ 。压力低于2.0MPa时,随压力增加单程收率明显提高;继续升压,收率则基本稳定,因此从加氢转化率和单程收率看,压力以2.0~2.5MPa为宜。

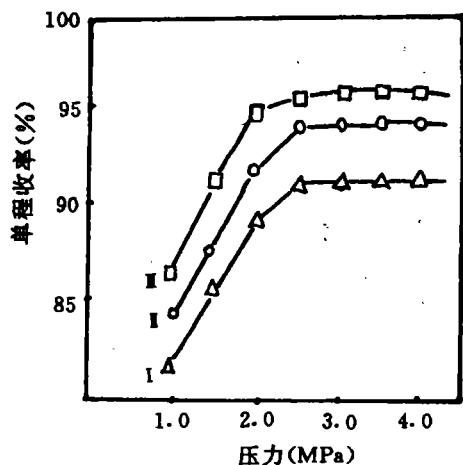


图5 压力与单程收率

4.3 接触时间

在物料配比和反应温度一定时,确定加氢压力为2.0MPa, I、II、III均从初始吸氢计算时间,分别于1~10min,取样测定癸二腈转化率,结果如图6所示。

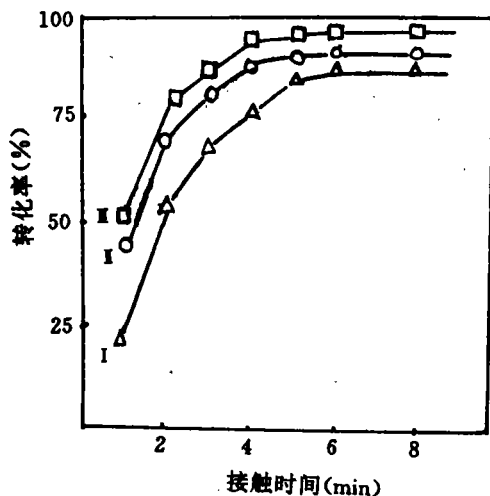


图6 接触时间与转化率

图6表明:随着反应物与骨架镍催化剂接

触时间的增加,癸二腈转化率不断提高,最初5分钟内 I 由20%提至80%, II 由40%提至90%, III 则由50%提至94%,若继续延长接触时间,转化率变化不明显,表明癸二腈转化率在最初5min内提高较快。在相同时间内 III 的转化率要高于 I 和 II。

4.4 骨架镍催化剂的寿命

癸二腈加氢反应是在沸腾床中进行的,因未考查骨架镍在使用中强度和耐磨性能的变化,故仅以相同反应条件下,三种骨架镍催化剂在一定加氢条件下(每半小时加料一次)癸二腈转化率的变化来表示其使用寿命,如图7所示。

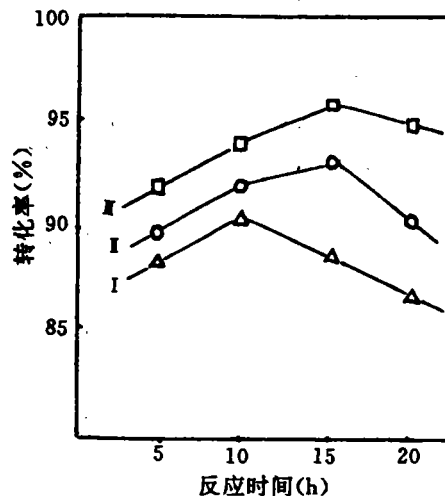


图7 骨架镍寿命

由图7可见, I 在加氢7.5h后(共加15批料),已低于88%; II 在10h(共加20批料)后下降到90%; III 在连续加氢15h(30批)以上仍稳定在92%。实际生产中为保持其再生后仍有较高活性,通常在使用12.5h(投料25批)便予以更换。若继续延长三种骨架镍的使用时间,需将反应温度提高5~10℃或用乙醇在一定温度下通入氢气活化,但此时生成癸二胺带有刺鼻氨味,说明副反应产物仲胺或叔胺有所增加。

4.5 助催化剂的影响

氢氧化钠乙醇溶液在癸二腈加氢反应中

作为助催化剂,在骨架镍活化前起到引发作用。若不加碱液,则反应几乎无法进行,即骨架镍活性十分低下;当按癸二腈重量计加入碱液低于1%时,尽管提高加氢压力和温度,癸二腈转化率还是很低,副产物明显增加;当加入量大于5%时,生成物呈较强碱性,难以与癸二胺分离,不利于尼龙单体盐的制备。

4.6 其它影响因素

在物料配比中若骨架镍催化剂加入量低于癸二腈量的25%,即使在最佳操作条件下癸二腈转化率也小于90%;若加入量超过50%,则物料搅拌困难,在加氢过程中较细颗粒的骨架镍容易随循环氢夹带出塔,造成管路堵塞。

乙醇浓度低于90%时,反应难以进行,副产物增多,并产生白色结晶,这是由于乙醇中所含的水分使癸二腈水解成癸二酸所致。

乙醇加入量低于癸二腈的80%时,反应产物癸二胺不能充分溶解,剩余部分则将骨架镍颗粒包裹,降低其活性,影响下批料的转化率。

5 结果与讨论

通过对骨架镍在癸二腈加氢制癸二胺生产中催化作用的研究,找出了高活性骨架镍催化剂制备的合金配比、熔炼方法、粉碎和溶解条件,并确定了加氢适宜物料配比和较佳的操作条件,使我厂癸二腈转化率和癸二胺单程收率都有一定的提高,生产癸二胺主要原料癸二酸单耗明显下降,在不同年份所用Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ三种骨架镍所达到的技术指标如表2所示。

表2 骨架镍加氢工业使用效果

催化剂	年份	癸二腈月均转化率%					癸二胺月均单程收率%					癸二酸月均单耗 kg/t				
		7	8	9	10	11	7	8	9	10	11	7	8	9	10	11
Ⅰ	1975	86.0	88.0	86.0	86.7	89.4	84.5	87.7	85.2	85.6	87.3	1.577	1.474	1.718	1.885	1.446
Ⅱ	1980	92.2	91.3	89.0	93.0	92.7	90.1	89.2	88.0	91.2	90.5	1.488	1.488	1.484	1.480	1.474
Ⅲ	1985	94.8	92.8	93.0	94.0	93.8	93.2	91.5	92.0	92.6	92.0	1.453	1.473	1.468	1.449	1.433
	1990	94.1	93.2	93.5	94.2	94.0	93.1	92.0	92.2	92.8	92.2	1.450	1.440	1.450	1.430	1.430

注:其中癸二腈转化率 = $\frac{\text{粗癸二胺摩尔数}}{\text{癸二腈摩尔数}} \times 100\%$; 癸二胺单程收率 = $\frac{\text{精癸二胺摩尔数}}{\text{癸二腈摩尔数}} \times 100\%$ 。

在使用Ⅰ型和Ⅲ型骨架镍期间的1980年、1985年和1990年,作为癸二胺终产品尼龙1010,曾三次被评为化工部优质产品。

癸二胺在1993年经国外某公司取样分析认定其质量适合用作多种精细化工产品原料要求,与该公司标样对比结果如表3所示。

从上述各项指标看均优于该公司标准样品。

外国公司又对比分析产品标准样的各组

分含量,结果如表4所示。

表3 癸二胺质量指标

项目内容	分析方法		脂 肪 胺	
			国外标样	本厂样品
含 量	色谱法	%	93.9	98.1
含 量	化学法	%	91.3	99.1
熔 点	扩散法	℃	62.3	64.5
含水量	弗林法	%	2.5	0.2

表4 产物组分分析对比

组 份	国外样 %	本厂样 %
$>H_2N-C_nH_{2n+1} (n > 10)$	0.35 0.41	0.11 0.12
$H_2N-C_{10}H_{20}-NH_2$	93.87	98.14
$H_2N-C_9H_{18}-NH_2$	2.72	0.59
NC-R (R 不定基团)	0.41	0.01
$H_2N-C_{11}H_{22}-NH_2$	0.07	0.01
$C_2H_5-NH-C_{10}H_{20}-NH_2$	0.96	0.60
$H_2N-C_{12}H_{24}-NH_2$	0.37	0.16
不明物	0.19	0.05
不明物	0.05	0.03

从表4可见:我厂癸二胺纯度高于国外标

准样,各种杂质含量均低于外国标样。

1993年该产品出口18t,创汇约10万美元,1994年外商订货200t,预计可创汇100万美元以上,使我公司又有一个化工产品打入国际市场。

高活性骨架镍的制备及癸二腈加氢制癸二胺较佳工艺条件的确定,不仅指导了生产,而且取得明显的社会效益和经济效益。

参 考 文 献

- 1 孙家钟主编,催化作用基础,北京:科学出版社,1980;285
- 2 上海长江塑料厂编,涤纶1010,北京:燃化出版社,1975;89

Study on Raney Nickel Catalyst for Hydrogenation of Sebaconitrile to Decyldiamine

Yu Yongwei

(Shijingou United Chemical Works, Jilin Chem Ind Corp, Jilin, Jilin, 132105)

The preparation, activation conditions and effect of reaction temperature, pressure and contact time etc. on the conversion of the hydrogenation of sebaconitrile to decyldiamine on Raney nickel catalyst were studied. The reaction characteristics of Raney nickel catalyst were revealed and the optimal operating conditions were defined for sebaconitrile hydrogenation.

Keywords: Raney nickel, sebaconitrile, decyldiamine, hydrogenation