

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97103557.1

[45]授权公告日 2000年11月29日

[11]授权公告号 CN 1058974C

[22]申请日 1997.4.22 [24]颁证日 2000.10.28
 [21]申请号 97103557.1
 [73]专利权人 中国石油化工集团公司
 地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲6号
 共同专利权人 中国石油兰州化学工业公司
 兰州化学工业公司化工研究院
 [72]发明人 刘志才 陈彩云 潘安成 苏玲
 刘桂莲 王振华 王月霞
 [56]参考文献
 US4464515 1984. 8. 7 C08F8/04
 US4581417 1986. 4. 8 C08F8/04
 审查员 仲惟兵

[74]专利代理机构 中国石油兰州化学工业公司专利事务
 所
 代理人 张茵

权利要求书1页 说明书3页 附图页数0页

[54]发明名称 一种丁腈橡胶加氢的方法

[57]摘要

本发明涉及一种丁腈橡胶(NBR)碳碳双键选择加氢的方法,其特点是首先将丁腈胶用 Pd-Al₂O₃ 或 Pd-SiO₂ 或 Pd-硅藻土进行预处理,然后再进行加氢反应,提高了催化效率,降低了催化剂用量(0.05~0.25wt%),同时在较低温度(70~100℃)下,可以不加或少加催化剂配体即可使产物加氢度达90%以上,所得产品性能优异。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种丁腈橡胶加氢的方法, 所采用的加氢催化剂的通式为 $Rh(BR_m)_nX_i$, 其中 $B=P$ 或 As , $R=$ 苯基或乙基或甲基, $m=2$ 或 3 , $n=3$ 或 4 , $X=Cl$ 或 Br , $i=1$ 或 3 , 其特征在于首先将丁腈橡胶液置于装有载 Pd 的 Al_2O_3 或 SiO_2 或硅藻土的釜中进行处理, 预处理的条件为温度 $50\sim 100^\circ C$, 时间 $2\sim 3hr$, 处理后的胶液再在温度高于 $70^\circ C$ 低于 $100^\circ C$, 压力为 $3\sim 15MPa$ 的条件下进行加氢反应, 以干胶计, 加氢催化剂加入量为 $0.05\sim 0.25 wt\%$, 三苯基膦加入量为 $0\sim 2.0 wt\%$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的丁腈橡胶加氢方法, 其特征在于预处理时所用的 Al_2O_3 或 SiO_2 或硅藻土, 其孔径为 $100\sim 1000$ 埃, 比表面为 $50\sim 500m^2/g$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的丁腈橡胶加氢方法, 其特征在于预处理时所用的 Al_2O_3 或 SiO_2 或硅藻土的钯的载附量为 $0.1\sim 3wt\%$ 。

说明书

一种丁腈橡胶加氢的方法

5 本发明涉及一种丁腈橡胶(NBR)加氢的方法。

现有的丁腈橡胶中的碳碳双键加氢技术有许多种,典型的例如:GB1558491所公开的,采用 $(R_mB)_nRhX_m$ 为催化剂,其中 $R=C_1\sim C_6$ 烷基、 $C_6\sim C_{15}$ 或 $C_7\sim C_{15}$ 芳基, $B=P$ 或 As 、 $X=Cl$ 或 Br 、 $m=2$ 或 3 、 $n=1$ 或 3 、其用量为 $0.01\sim 10\%$ (以干胶计, wt%)使用过量的配体,配体用量为 $5\sim 25\%$ (以干胶计, wt%),反应温度为
10 50~150℃,催化剂需脱除。在US4581417中也公开了一种丁腈橡胶加氢技术,其条件为:催化剂为 $RhX(PPh_3)_3$,其用量为 $0.05\sim 0.6\%$ (以干胶计wt%),三苯基磷用量为 2% (以干胶计, wt%),加氢温度为 $100\sim 145^\circ C$ 。由此可看出已往的技术要么在较适中的温度较高催化剂用量,过量配体条件下对NBR进行选择加氢,要么在较高温度较低催化剂量及添加一定量配体条件下对NBR进行选择加氢,前者
15 催化剂用量较高,催化剂利用率低,贵金属浪费严重,不经济,且过多的催化剂及配体,对产品性能有不利影响,后者温度太高,加氢产品产生交联,影响加工应用。

本发明的目的是提供一种能提高催化剂的应用效率,在低的催化剂用量及较低温度下不加或少加催化剂配体条件下进行加氢,加氢效果好,加氢产品性能优良的丁腈橡胶加氢工艺方法。
20

本发明的目的是通过下述方法来实现的:

将丁腈胶液置于装有载Pd的 Al_2O_3 或 SiO_2 或硅藻土的釜中,在氢气气氛下进行预处理,处理条件为在氢气气氛中于 $50\sim 100^\circ C$ 下处理 $2\sim 3hr$ 。处理后的胶液在温度高于 $70^\circ C$,低于 $100^\circ C$,压力 $3\sim 15MPa$ 下进行加氢反应,使用的催化剂通式
25 为 $Rh(BR_m)_nX_i$,其中 $B=P$ 或 As ; $R=$ 苯基(Ph)或乙基(Et)或甲基; $m=2$ 或 3 ; $n=3$ 或 4 ; $X=Cl$ 或 Br ; $i=1$ 或 3 ; 催化剂用量为 $0.05\sim 0.25\%$,最好是 $0.05\sim 0.2\%$ (以干胶计, wt%),三苯基磷用量为 $0\sim 2.0\%$ (以干胶计, wt%)。

本发明的丁腈橡胶加氢方法中加氢所用NBR可以是交替共聚物,也可以是元规共聚物,共聚物中丙烯腈(AN)含量为 $10\sim 50wt\%$,加氢催化剂中,B最好是P; R最好是苯基; i最好是1; X最好是Cl,所用的 Al_2O_3 或 SiO_2 或硅藻土,其孔径最好为
30 $100\sim 1000\text{Å}$; 比表面最好为 $50\sim 500m^2/g$; 载Pd量最好为 $0.1\sim 3wt\%$ 。加氢后,丁腈橡胶中 $C=C$ 至少 90% 被还原。

应用本发明丁腈橡胶加氢方法,其优点在于使丁腈橡胶在低催化剂用量,同时较低温度下,不加或少加催化剂配体的条件下很好地进行加氢,至少有 90% 的双键被还原,无需脱除催化剂,并且加氢后得到的产品性能优良。即使加氢前的
35 NBR门尼粘度很高,加氢后的产品性能仍能保证。

下面通过实施例,对本发明的应用效果做出具体说明。

实施例1

40 将5g粒径为 $\phi 2\times 3mm$,比表面为 $100m^2/g$,孔径为 200Å 的载有 $2wt\%Pd$ 的 Al_2O_3 加入到30g NBR(AN=33% $ML_{1+2}^{100^\circ C}=50$)溶于270g氯苯溶液中,在温度 $80^\circ C$ 对溶

溶液处理2hr, 处理后的胶液加入反应釜, 加入 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ 通氢气进行加氢反应, 加氢工艺条件及结果见表1。

实施例2

将 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ 换成 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$ 其它步骤同实施例1, 进行加氢反应, 加氢工艺条件及结果见表1。

实施例3

将5g粒径为 $\phi 2 \times 3\text{mm}$, 比表面为 $200\text{m}^2/\text{g}$, 孔径为 400\AA 的载有 $1\text{wt}\%$ Pd的 SiO_2 加入到氯苯胺溶液中对此胶液进行处理处理温度为 60°C , 其它条件同实施例1, 加入 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ 进行加氢反应, 加氢工艺条件及结果见表1。

实施例4

将 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ 换成 $\text{Rh}(\text{PEt}_3)_3\text{Cl}$ 其它步骤同实施例3, 加氢工艺条件及结果见表1。

实施例5

将 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ 换成 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_3$ 其它步骤同实施例3, 加氢工艺条件及结果见表1。

实施例6

将5g粒径为 $\phi 2 \times 3\text{mm}$, 比表面为 $300\text{m}^2/\text{g}$, 孔径为 600\AA 的载有 $0.5\text{wt}\%$ Pd的硅藻土加入到氯苯胺溶液中对此胶液在温度 100°C 下进行处理, 条件同实施例1, 再用 $\text{Rh}(\text{AsPh}_3)_3\text{Cl}$ 为催化剂进行加氢反应, 加氢工艺条件及结果见表1。

实施例7

将实施例6中 $\text{Rh}(\text{AsPh}_3)_3\text{Cl}$ 换成 $\text{Rh}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_3\text{Cl}$ 进行加氢反应, 加氢工艺条件见表1。

表1

实施例	预处理试剂种类	催化剂种类	催化剂浓度 (以干胶计, wt%)	三苯基膦 (g)	P_{H_2} (MPa)	T ($^\circ\text{C}$)	t (hr)	氢化率 (%)
1	Pd- Al_2O_3	$\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$	0.06	0.45	8.0	95	10	95
2		$\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$	0.25	0	5.6	70	10	93
3	Pd- SiO_2	$\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$	0.06	0.3	7.5	85	10	93
4		$\text{Rh}(\text{PEt}_3)_3\text{Cl}$	0.07	0	7.5	85	10	90
5		$\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_3$	0.08	0	7.5	85	10	93
6	Pd-硅藻土	$\text{Rh}(\text{AsPh}_3)_3\text{Cl}$	0.08	0.3	80	80	12	92
7		$\text{Rh}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_3\text{Cl}$	0.08	0	5.6	95	12	93

实施例8、9、10

将30g NBR (AN=33% $ML_{100}^{\circ C} = 50$) 溶于270g氯苯中, 按上实施例1的预处理方法进行预处理后, 加入反应釜, 加入Rh (PPh₃)₃Cl在不同温度、压力下进行加氢, 反应结果见表2。

5

表2

实施例	催化剂用量 (以干胶计, wt%)	P _{H₂} (MPa)	T (℃)	氢化率 (%)	ML ₁₀₀ ^{°C}
8	0.10	13.0	80	98	80
9	0.15	8.5	95	97	83
10	0.18	3.5	95	97	100

10

15

比较例1、2、3、4、5

将30g NBR (AN=33% $ML_{100}^{\circ C} = 50$) 溶于270g 氯苯中, 不经处理加入反应釜, 加入Rh (PPh₃)₃Cl改变加氢条件进行加氢反应, 其加氢工艺条件及结果见表3。

20

表3

比较例	催化剂用量 (以干胶计, wt%)	P _{H₂} (MPa)	T (℃)	氢化率 (%)	ML ₁₀₀ ^{°C}
1	0.15	9.0	80	70	75
2	0.15	8.5	100	80	80
3	0.15	8.0	130	96	140
4	0.43	8.0	100	96	130
5	0.39	10.0	100	96	125

25

30

35