

# 己二腈催化加氢的动力学研究

陈聚良<sup>1</sup>, 张华森<sup>2</sup>, 刘国际<sup>2</sup>

(1. 河南神马实业股份有限公司, 河南 平顶山 467000; 2. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

**摘 要:** 对间歇高压釜中进行的雷尼镍催化己二腈加氢的反应动力学进行了研究. 通过考察反应过程己二腈、氨基己腈以及己二胺的浓度随时间变化的规律, 可计算得到各步反应的反应级数、指前因子和活化能等动力学参数. 结果表明, 在消除内、外扩散影响的情况下, 328~358 K 的温度范围, 2~3.5 MPa 的压力范围内, 己二腈加氢成为氨基己腈的过程对己二腈呈一级反应, 对氢气呈 1.4 级反应; 氨基己腈继续加氢制备己二胺的过程对氨基己腈为零级反应, 对氢气为 1.3 级反应. 在此基础上建立了己二腈催化加氢制备己二胺的各步反应的动力学方程, 并对动力学方程进行了验证.

**关键词:** 己二腈; 己二胺; 催化加氢; 动力学

**中图分类号:** TQ013.2

**文献标志码:** A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2012.04.024

## 0 引言

己二胺是合成材料中非常重要的中间体, 主要用于生产尼龙 66 及尼龙 610. 随着科学技术的进步和化工新材料的不断开发, 目前己二胺在透明尼龙树脂、聚酰胺羧酸酯泡沫塑料、涂料、粘合剂、橡胶助剂和漂白剂等领域获得了广泛应用, 尤其是在生产高性能聚氨酯领域, 其用量大幅增加, 这将给己二胺带来突破性的发展<sup>[1]</sup>. 对于多相催化反应, 对其反应动力学方程的研究不仅有利于操作条件的优化, 而且可为其反应机理的研究提供依据, 具有十分重要的理论意义与实际价值. 目前关于己二腈催化加氢动力学的研究却报道甚少, 笔者参考了相关的文献<sup>[2-6]</sup>, 以雷尼镍催化己二腈加氢间歇反应为研究对象, 对其进行反应动力学的研究, 为现有工艺改进提供参考依据.

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

工业己二腈, 河南神马实业股份有限公司提供, 纯度 >95%; 雷尼镍催化剂, 大连通用化工有限公司, RTH-211 型; 高纯氢、高纯氮均购于北京普莱科斯公司, 纯度 >99.9%; 无水乙醇, 天津科密欧化学试剂公司, 纯度 >99.9%.

搅拌式高压釜, 大连通达反应釜厂; 气相色谱仪, GC-2010 型, 日本岛津公司; 分析天平, AB204 型, 梅特勒-托利多公司.

### 1.2 实验与取样方法

具体的操作步骤为: 将 150 ml 己二腈、150 ml 乙醇、9.5 g 雷尼镍催化剂以及 0.95 g 助催化剂 K<sub>2</sub>O 投入高压釜中, 拧紧高压釜, 通气检漏. 而后用氮气和氢气分别置换 3 次, 开启搅拌器, 升温至反应温度后, 通入氢气至反应压力, 开始反应.

为便于取样, 在高压釜进气管道上安装一个三通阀门. 取样时, 停止搅拌, 关闭进气阀, 打开三通, 利用釜内压力将样品压出. 取样后, 打开进气阀吹扫管道, 保证管内无残留样品. 将样品用色谱级乙醇稀释至指定的倍数进行气相色谱分析, 测定样品中各组分的浓度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 内外扩散影响的消除

对于多相催化反应, 影响内扩散的主要因素是催化剂的粒度. 固定其它反应条件, 若转化率受催化剂粒度变化影响较小, 说明内扩散影响消除. 一般来说, 当催化剂的粒度小于 100 μm 时, 内扩散影响基本可以忽略不计. 本实验采用 RTH-211 型雷尼镍催化剂, 其粒度范围为 10~20 μm,

收稿日期: 2012-01-13; 修订日期: 2012-02-05

基金项目: 河南省重点科技攻关计划资助项目 (92101210202)

作者简介: 陈聚良 (1963-), 男, 河南南阳人, 高级工程师, 研究方向为煤化工, E-mail: chenjulian6989@126.com.

远小于  $100\ \mu\text{m}$ , 因此内扩散的影响可以忽略<sup>[7]</sup>.

搅拌速率是影响外扩散的主要因素. 固定其它条件, 若转化率不随搅拌速率的变化而变化, 则可消除外扩散影响. 笔者考察了搅拌速率对产率及转化率的影响(图1), 发现当搅拌速率大于  $500\ \text{r/min}$  时, 转化率及收率基本不再变化, 说明外扩散的影响消除. 因此本实验将搅拌速率设定在  $500\ \text{r/min}$  以上.

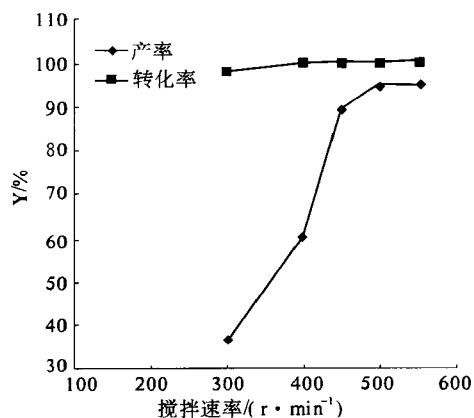


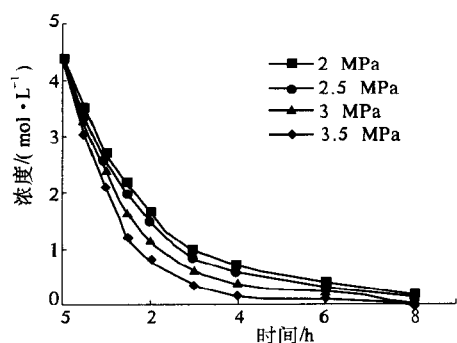
图1 搅拌速率对产率和转化率的影响

Fig. 1 Effect of stir velocity on yield and conversion rate

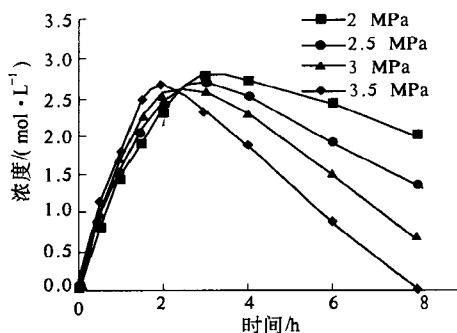
## 2.2 动力学实验结果分析

### 2.2.1 氢气压力对己二腈催化加氢的影响

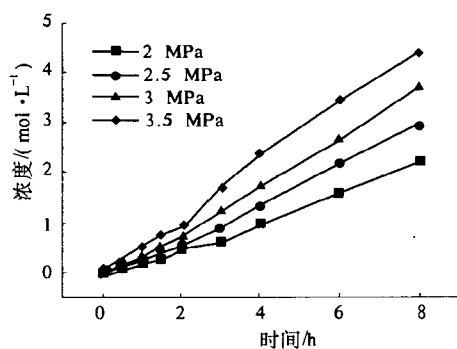
图2是在相同反应温度、不同氢气压力下己二腈催化加氢时, 氢化底物己二腈和氢化产物己二胺以及中间产物氨基己腈的浓度随反应时间的变化曲线.



(a) 己二腈



(b) 氨基己腈



(c) 己二胺

图2 氢气压力对己二腈催化加氢的影响 (348.15 K)

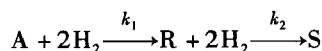
Fig. 2 Effect of Hydrogen pressure on Catalytic Hydrogenation of Adipon (348.15 K)

### 2.2.2 反应温度对己二腈催化加氢的影响

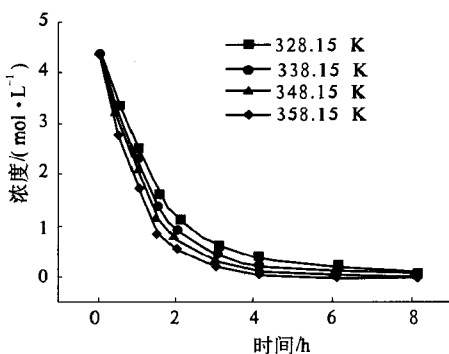
图3是在相同反应氢压、不同反应的温度下己二腈催化加氢时, 氢化底物己二腈和氢化产物己二胺以及中间产物氨基己腈的浓度随反应时间的变化曲线.

### 2.3 己二腈催化加氢反应动力学

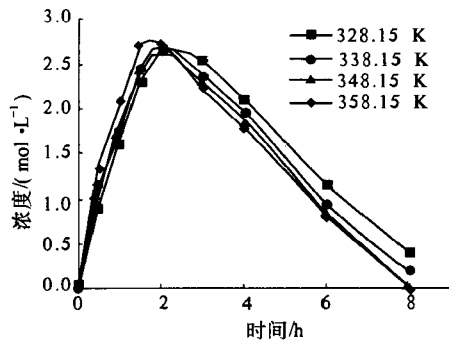
己二腈催化加氢是一个连串反应, 由于氢化反应多为不可逆反应, 故反应过程可认为符合以下反应式:



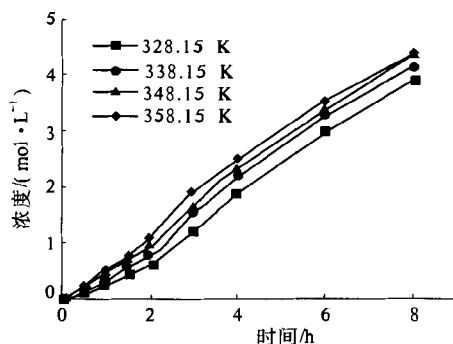
其中: A 代表己二腈; R 代表氨基己腈; S 表示己二胺.



(a) 己二腈



(b) 氨基己腈



(c) 己二胺

图3 反应温度对己二腈催化加氢的影响(3.5 MPa)

Fig.3 Effect of Temperature on Catalytic Hydrogenation of Adipon(3.5 MPa)

根据上述反应式,反应速率方程可表示为:

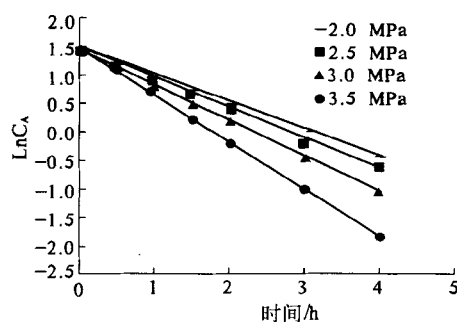
$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A^a \cdot P_{H_2}^d, \quad (1)$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 \cdot C_R^b \cdot P_{H_2}^e, \quad (2)$$

$$r_R = -\frac{dC_R}{dt} = k_1 \cdot C_A^a \cdot P_{H_2}^d - k_2 \cdot C_R^b \cdot P_{H_2}^e. \quad (3)$$

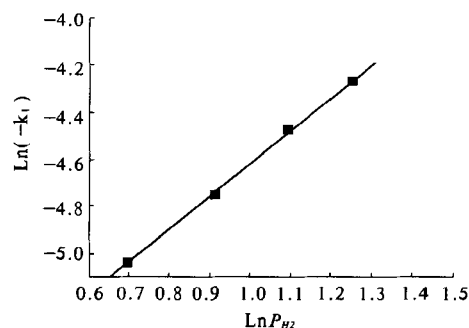
### 2.3.1 己二腈催化加氢的反应级数和速率常数

为考察己二腈对加氢反应的影响程度,求取反应级数,需保证实验过程中氢气大量过量,并维持氢气压力不变.假定己二腈的反应级数为0,则由图2(a)和图3(a)即  $C_A \sim t$  的关系曲线可知,其线性关系不成立,故假设不成立.再假定己二腈的反应级数为1,作出不同压力下的  $\ln C_A \sim t$  的关系曲线,如图4所示:

图4 不同氢气压力下  $\ln C_A$  和反应时间  $t$  的关系(348.15 K)Fig.4 Relations between  $\ln C_A$  and reaction time under different hydrogen pressure (348.15 K)

从图4可以看出,在实验选定的4个不同的氢气压力下,  $\ln C_A$  和反应时间  $t$  之间均具有较好的线性关系,相关系数均在0.99以上,这是一级反应的典型特征,表明假设正确,即己二腈催化加氢的反应级数  $a$  为1级.

而已二腈催化加氢时,氢气的反应级数同样可由不同氢气压力下  $\ln C_A$  和反应时间  $t$  的关系曲线(图4)求取,首先,可求得各曲线的斜率  $k'_1$ ,再做出  $\ln(-k'_1)$  与  $\ln(P_{H_2})$  的关系曲线,如图5所示.从图5可以看出,  $\ln(-k'_1)$  与  $\ln(P_{H_2})$  符合线性关系,其相关系数在0.99以上,并可求得斜率为1.4,即为己二腈催化加氢时对氢气的反应级数  $d$ .

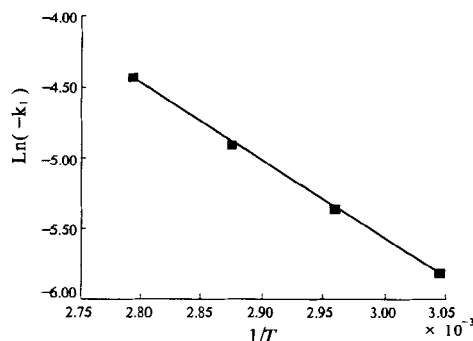
图5  $\ln(-k'_1)$  与  $\ln(P_{H_2})$  的关系Fig.5 Relations between  $\ln(-k'_1)$  and  $\ln(P_{H_2})$ 

### 2.3.2 己二腈催化加氢表观活化能的测定

多相催化反应体系中,在一定范围内,温度对反应速率的影响仍然服从阿伦尼乌斯方程:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \text{ 或 } \ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T}$$

因此,利用恒定反应压力、不同反应温度下的  $\ln C_A$  与反应时间  $t$  之间的关系,可以求得各反应温度下的反应速率常数  $k_1$ .以  $\ln(k_1)$  对  $1/T$  作图(图6),可得一线性方程  $\ln(k_1) = -5431.9/T + 10.712$  ( $R^2 = 0.9898$ ).结合阿伦尼乌斯方程,可求得反应活化能  $E_a$  为45.2 kJ/mol,指前因子  $A$  为  $4.5 \times 10^4$ .

图6  $\ln(k_1)$  与  $1/T$  的关系Fig.6 Relations between  $\ln(k_1)$  and  $1/T$ 

### 2.3.3 氨基己腈催化加氢的反应级数和速率常数

反应过程达到稳态时,氨基己腈的消耗速率与己二胺的生成速率相等,因此,可利用己二胺的

浓度  $C_s$  与时间  $t$  之间的关系曲线计算  $k_2$ ,  $b$  及  $e$ .

由图 2(c) 可见, 压力恒定时, 在实验测定的几个温度条件下,  $C_s$  与反应时间  $t$  均具有较好的线性关系, 且相关系数均在 0.99 以上, 这是典型的零级反应特征, 即中间产物氨基己腈进一步催化加氢生成己二胺的过程, 对氨基己腈是零级反应, 即  $b$  为 0. 由式(2)可知, 其斜率  $k'_2 = k_2 \cdot P_{H_2}^e$ , 做出  $\ln(k'_2)$  与  $\ln(P_{H_2})$  的关系曲线, 如图 7 所示. 求得其斜率为 1.3, 即氨基己腈催化加氢对氢的反应级数  $e$  为 1.3; 截距为 -2.15, 可求得 348.15 K 的温度条件下, 加氢反应速率常数  $k_2$  为  $1.93 \times 10^{-3} (\text{MPa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$  或  $0.116 (\text{MPa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$ .

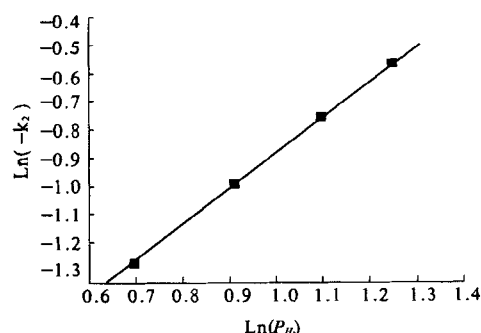


图 7  $\ln(k'_2)$  与  $\ln(P_{H_2})$  的关系

Fig. 7 Relations between  $\ln(k'_2)$  and  $\ln(P_{H_2})$

以  $\ln(k_2)$  对  $1/T$  作图, 如图 8 所示, 并进行线性回归分析, 可得一线性方程  $\ln(k_2) = -2323/T + 4.602$  ( $R^2 = 0.9913$ ), 结合阿伦尼乌斯方程, 可求得其反应活化能  $E_a$  为 19.3 kJ/mol, 指前因子  $A$  为 99.7.

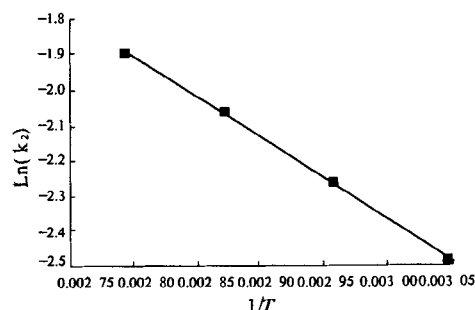


图 8  $\ln(k_2)$  与  $1/T$  的关系

Fig. 8 Relations between  $\ln(k_2)$  and  $1/T$

## 2.4 动力学方程的验证

根据以上计算出的各参数, 可得到己二腈催化加氢的动力学方程表达式:

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = 4.5 \times 10^4 \cdot \exp(-5436.3/T) \cdot C_A \cdot P_{H_2}^{1.4},$$

$$r_s = \frac{dC_s}{dt} = 99.7 \cdot \exp(-2321.2/T) \cdot P_{H_2}^{1.3}.$$

对上述两方程进行验证. 己二腈起始浓度为 4.3 mol/L, 而氨基己腈及己二胺起始浓度均为 0, 反应在 348.15 K, 3.5 MPa 下进行. 实验测得的  $C_A$ 、 $C_R$ 、 $C_s$  随时间的变化与动力学方程预测的结果基本一致, 且  $C_A + C_R + C_s \approx 4.379 \text{ mol/L}$ , 如图 9 所示. 这表明笔者通过实验建立的己二腈催化加氢的反应动力学方程合理.

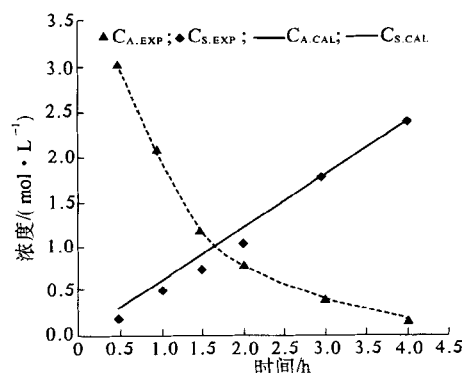


图 9 浓度实验值与计算值的比 (348.15 K)

Fig. 9 Comparison of experimental concentrations and calculated values (348.15 K)

## 3 结论

(1) 以雷尼镍为催化剂, 在高压反应釜中进行己二腈催化加氢反应. 消除内外扩散影响, 温度在 328 ~ 358 K 的范围内, 压力处于 2 ~ 3.5 MPa 之间时, 己二腈催化加氢对己二腈呈 1 级反应, 对氢气呈 1.4 级反应; 中间产物氨基己腈继续加氢生成己二胺的过程, 对氨基己腈为 0 级反应, 而对氢气则为 1.3 级反应.

(2) 建立了己二腈催化加氢的反应动力学方程:

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = 4.5 \times 10^4 \cdot \exp(-5436.3/T) \cdot C_A \cdot P_{H_2}^{1.4},$$

$$r_s = \frac{dC_s}{dt} = 99.7 \cdot \exp(-2321.2/T) \cdot P_{H_2}^{1.3}.$$

经验证, 该反应动力学方程与实验结果基本吻合.

## 参考文献:

- [1] 李文杰. 己二胺的现状与发展[J]. 化工管理, 2007(8): 54-58.
- [2] MAO Zhi-bo, LUO Ting-ling, LIU Guo-ji. Intrinsic Kinetics of Catalytic Hydrogenation of Cardanol[J].

- Ind. Eng. Chem. Res. 2009, 48(22): 9910 - 9914.
- [3] 施介华, 张谦, 石程. Raney-Ni 催化剂上去氢芳樟醇催化加氢反应动力学[J]. 浙江工业大学学报, 2006, 34(6): 606 - 610.
- [4] BURCH R, PAUN C, CAO X M. Catalytic hydrogenation of tertiary amides at low temperatures and pressures using bimetallic Pt/Re-based catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2011, 283(1): 89 - 87.
- [5] YE Xu-feng, AN Yue, XU Guo-hua. Kinetics of 9-ethylcarbazole hydrogenation over Raney-Ni catalyst for hydrogen storage[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(1): 152 - 156.
- [6] BADAWI M, VIVIER L, DUPREZ D. Kinetic study of olefin hydrogenation on hydrotreating catalysts[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010, 320(1 - 2): 34 - 39.
- [7] 江志东, 陈瑞芳, 王金渠. 木糖 Raney - Ni 催化加氢宏观动力学研究. 化学反应工程与工艺, 1997, 31(3): 244 - 250.

## Study on the Dynamics of Catalytic Hydrogenation of Adiponitrile

CHEN Ju-liang<sup>1</sup>, ZHANG Hua-sen<sup>2</sup>, LIU Guo-ji<sup>2</sup>

(1. Henan Shen Ma Industry Co. Ltd., Henan Ping Dingshan 467000, China; 2. School of chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** The kinetics for hydrogenation of adiponitrile were studied with Raney nickel as catalyst in a high-pressure batch reactor. Under the condition of no inside and outside diffusion, the concentration of adiponitrile, aminocaproic nitrile and hexamethylenediamine versus time over the Raney - Ni catalyst were measured. The kinetic parameters of catalytic hydrogenation of adiponitrile to hexamethylenediamine such as reaction order, pre - exponential factor and activated energy in each step were obtained. The results show that, when the temperature kept at 328 ~ 358K and pressure kept at 2 ~ 3.5MPa, the order of adiponitrile hydrogenation to adiponitrile was 1, while to hydrogen pressure was 1.4. The intermediate aminocaproic nitrile was hydrogenated to hexamethylene diamine, the reaction order to aminocaproic nitrile was 0, to hydrogen pressure was 1.3. Based on these results, the kinetic equations of adiponitrile hydrogenation to hexamethylenediamine in each step were proposed. They are in consistence with the experimental data.

**Key words:** adiponitrile; hexamethylenediamine; catalytic hydrogenation; kinetics