

无废水法生产橡胶硫化促进剂 2-巯基苯并噻唑

陈江¹, 陈春光²

(1. 青岛科技大学化工学院, 山东 青岛 266042; 2. 山东青岛出入境检验检疫局, 山东 青岛 266555)

摘要:以苯胺作为溶剂,对 M(2-巯基苯并噻唑)进行结晶精制,可将粗 M 中的大部分胶体去除掉。设计了苯胺单程循环和多程循环 2 种流程,并分别给出结果数据。实验结果表明,精制后 M 的熔点可达到 180℃ 以上,产品纯度高,无废水、废渣产生。该方法基本上能达到与酸碱处理相同的结果。

关键词:M(2-巯基苯并噻唑);苯胺;橡胶硫化;结晶
中图分类号:TQ330.38 **文献标识码:**A

文章编号:0253-4320(2011)10-0062-03

Production of rubber vulcanization accelerator M by non waste-water process

CHEN Jiang¹, CHEN Chun-guang²

(1. College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;
2. Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266555, China)

Abstract: With aniline as the solvent, most of the gel in the crude M(2-mercaptobenzothiazole) can be removed by crystallization refining. Two kinds of flows including one-way cycle and multi-circulation process are designed and the results are given, respectively. The experimental results show that the melting point of M after refining can reach up to 180℃ with high purity. No waste water and residue are produced. This method can achieve the same results as the acid treatment.

Key words: M(2-mercaptobenzothiazole); aniline; rubber vulcanization; crystallization

橡胶硫化促进剂 M, 化学名称 2-巯基苯并噻唑, 是目前国内外橡胶硫化促进剂产销量最大的品种之一, 同时也是生产次磺酰胺类促进剂的主要原料。据文献[1]报道, M 的工业化或者具有工业化前景的合成路线有 10 余种, 根据原料路线分主要有苯胺法、邻硝基氯化苯法等。其中苯胺法工艺是最为成熟的方法, 在对反应条件的优化、催化剂的使用^[2]、反应设备的改造^[3-4]等方面, 国内外学者做了大量的研究工作, 取得了很好的效果。但是苯胺法生产 M, 目前仍面临着副产物苯并噻唑胶体的分离问题。在高温高压下, 有 15% 左右的苯胺原料生成副产物苯并噻唑且聚合为胶体, 与 M 混合在一起。为了将苯并噻唑胶体从 M 中分离出来, 国内外生产厂家基本上都采用酸碱法。酸碱法分离 M 和苯并噻唑聚合胶体效率很高, 但是产生大量的高盐废水。即使采用生物化学方法处理这种高盐废水, 效果也不好。因此, 急需研究一种不产生废水的 M 生产或精制方法。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

苯胺, 分析纯, 质量分数不小于 99.5%, 天津市

光复科技发展有限公司;粗 2-巯基苯并噻唑(M), 山东单县精细化工厂;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 河南巩义仪器设备有限公司;SGWX-4 显微熔点仪, 上海金鹏分析仪器有限公司;Motic B SERIES 生物显微镜, 麦克奥迪实业集团有限公司;DZF-6051 真空干燥箱, 苏州江东精密仪器有限公司。

1.2 实验方法

苯胺是 M 的生产原料, 在本研究中又作为 M 的结晶溶剂, 这非常有利于化学溶剂的回收利用。实验设计了苯胺单程循环和多程循环 2 种流程, 如图 1、图 2。图中使用 A 表示苯胺, 其下标数字 i 表示苯胺被连续使用的次数, 粗 M 用 M 表示, 下标数字 i 表示被 A_i 溶解后的结晶。结晶操作的液固比为 2:1, 溶解温度为 80℃, 待粗 M 完全溶解后, 停止加热, 静置自然冷却到室温, 结晶时间 30 min 左右。

苯胺单程循环法(图 1), 即将同批次苯胺多次使用溶解粗 M, 结晶除去胶体等杂质得到高熔点 M, 多次使用后的苯胺经过活性炭等处理后循环使用或者直接返回反应釜反应中, 使得更具有经济效益。

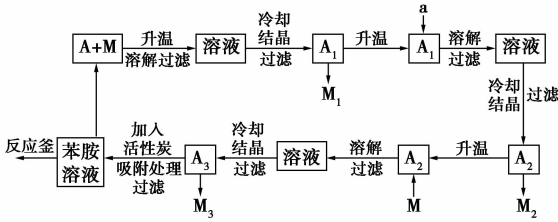


图 1 苯胺单程循环法流程

苯胺多程循环法(图 2)实际上是逆向洗涤法,即将 1 份粗 M 用新鲜苯胺处理 3 次,用处理的第 2 次的母液去处理另外 1 份粗 M,第三次的母液作为溶剂处理第 2 份的再次处理的溶剂,处理第 2 份的第 2 次的母液可以用来处理第 3 份粗 M,如此循环。处理后的苯胺可以用活性炭等处理后再次使用,或者作为原料直接用于 M 的生产中。

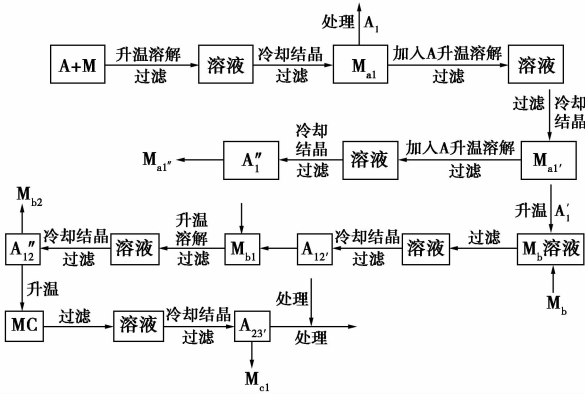


图 2 苯胺多程循环法流程

2 实验结果与讨论

2.1 粗 M 在苯胺中的溶解度

为了提高结晶效率,实验分别测出 30、50、70、90、110、130℃ 时 M 在苯胺中的溶解度数据。具体方法为:在 100 mL 苯胺中加入过量精制 M,加热搅拌 30 min,静置、分层,取上清液称重 m_1 ,烘干溶剂后固体质量 m_2 ,计算溶解度。

$$s_i = m_2 / (m_1 - m_2) \times 100\%$$

将各温度 t_i 和对应的 s_i 标示在直角坐标中为 M 在苯胺中的溶解度曲线,如图 3 所示。

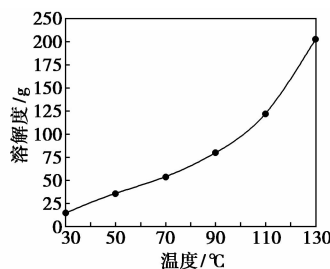


图 3 M 在苯胺中的溶解度随温度变化曲线

由图 3 可以看出,在温度达 80℃ 以上, M 在苯胺中溶解性能明显提高,所以在此温度之上进行溶解、结晶操作,效率较高。

2.2 苯胺单程循环法

苯胺单程循环主要是研究考察苯胺在多次循环使用后对粗 M 的处理能力。M₁、M₂、M₃ 分别是苯胺使用 3 次处理的产品, M₄ 是 3 次处理后使用活性炭吸附苯胺母液,再处理粗 M 的产品。实验结果如表 1 所示。

表 1 单程法实验结果

处理后的产品	熔点/℃	颜色	流动性
M ₁	180 ~ 183	浅黄色	颗粒分散
M ₂	178 ~ 180	暗黄色	分散较好,少许成团
M ₃	176 ~ 178	深黄色,带棕色	成团较多
M ₄	178 ~ 182	黄色较暗	分散较好

用生物显微镜观察晶型能够清楚地观察到处理效果,结晶后产品晶型如图 4 所示。

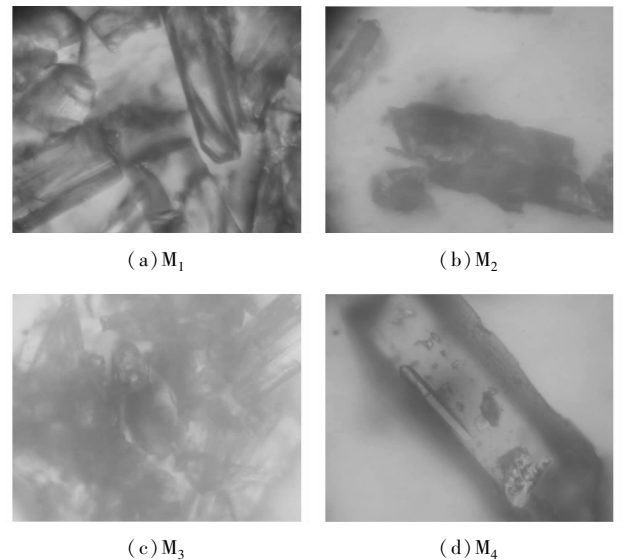


图 4 单程循环法处理后 M 晶型图

从表 1 中的熔点可看出,苯胺在使用 3 次后结晶的产品熔点降低,质量下降。图 4 表明,随着苯胺使用次数的增多,产品晶型变差,杂质含量增加,所以苯胺的使用次数不能过多。苯胺的使用次数应合理控制,当效果不好时可以使用活性炭等吸附处理,图 4(b)表明了吸附过后的母液处理能力仍然较强(熔点 178 ~ 182℃)。可以考虑将处理后的母液直接返回到反应釜中作为原料。

2.3 苯胺多程循环

苯胺多程循环法的使用是为了最大程度地利用

资源,具有更佳的处理能力。 $Ma_1, Ma_1', Ma_1'', Mb_1, Mb_2, Mc_1$ 分别表示结晶出来的 M 产品,实验结果如表 2 所示。

表 2 多程法实验结果

处理后的产品	熔点/℃	颜色	流动性
Ma_1	180 ~ 183	浅黄色	颗粒分散
Ma_1'	181 ~ 184	黄色较好,发白	流动性好
Ma_1''	183	成黄色,发白	流动性好
Mb_1	176 ~ 181	暗黄色	少许成团
Mb_2	181 ~ 182	浅黄色	分散较好
Mc_1	178 ~ 182	黄色带点棕色	有块状物

产品的质量通过其结晶后的晶型可以直接观察到,规则的、棱角分明的样品的纯度和熔点都较好,通过显微镜拍摄的处理后的产品如图 5 所示。

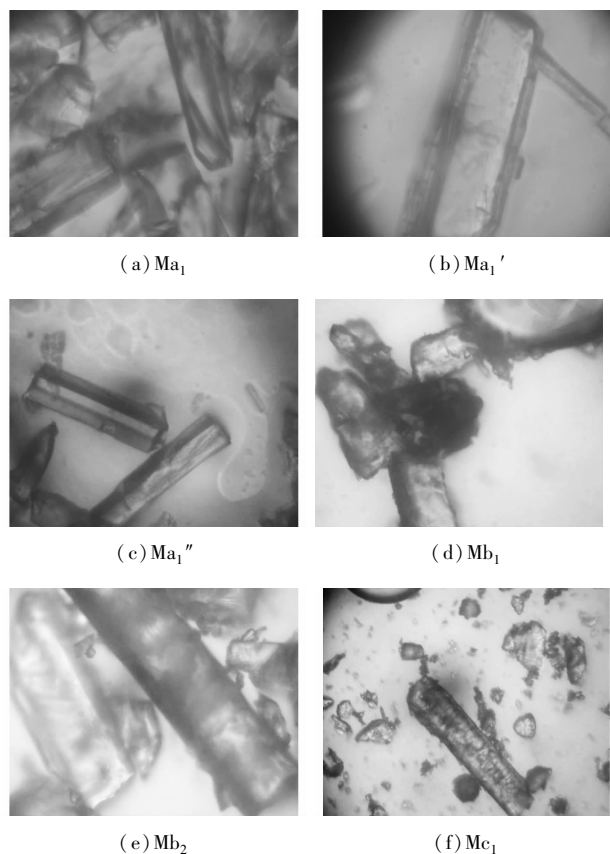


图 5 多程循环法处理后 M 晶型

从表 2 的数据可以看出,使用新鲜苯胺对粗 M 进行 3 次处理,每次都能得到高熔点的产品,且熔点都在 180℃ 以上,处理之后的产品能达到较高的纯度,熔点为 183℃。除了 Mb_1, Mc_1 熔点在 176 ~ 180℃,其他的熔点都在 180℃ 以上。由图 5 (a) ~ (c) 可以看出,粗 M 通过苯胺结晶处理后的产品,其

晶型随着结晶次数的增加而明显变得更好,苯胺多次结晶能大幅度提高产品的质量。由图 5 (d) ~ (f) 可以看出,使用过后的苯胺仍然具有一定的结晶除杂能力,由此可以看出苯胺多程循环可提高溶剂处理能力,提高产品的质量,降低生产成本,经济效益和社会效益显著增加。

3 产品应用

以促进剂 Ma_1' 和用酸碱处理后的产品作为硫化剂,用丁苯橡胶的基本配方做硫化实验,得出了相关的硫化数据如图 6 所示,并得到了硫化后橡胶的相关性能数据见表 3、表 4。

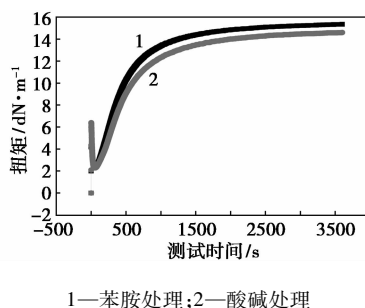


图 6 苯胺处理与酸碱处理 M 硫化曲线

表 3 丁苯橡胶硫化后撕裂实验数据

实验样品	撕裂强度/ $N \cdot mm^{-1}$	最大力/ N	断裂应力 $\{ \log B \}$ / mp	宽度 B / mm
苯胺处理 M	55.1	121.10	26.5	2.198
酸碱处理 M	57.1	122.95	27.8	2.153

表 4 丁苯橡胶硫化后拉伸实验数据

实验样品	拉伸模量 $F(50\%) / F(100\%) / F(200\%) / F(300\%) /$				
	量/MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
苯胺处理 M	8.96	1.56	2.36	5.23	10.03
酸碱处理 M	9.91	1.51	2.22	5.03	9.40

实验样品	拉伸强度/ MPa	最大力/ N	拉断伸长率/ %	厚度 h / mm
苯胺处理 M	14.80	127.95	409.10	2.15
酸碱处理 M	17.40	151.10	468.70	2.16

经过苯胺处理的 M 相对于酸碱处理的 M,其硫化安全性能好但是硫化速度不够快,从表 3 撕裂实验和表 4 拉伸实验可以看出,苯胺处理的 M 基本上能达到与酸碱处理相同的结果,由此可见,苯胺精制处理的 M 完全可以替代酸碱精制的 M。

(下转第 66 页)

宽。其工艺流程如图1所示,分为溶剂结晶(间歇操作)和精馏(连续操作)2大部分。

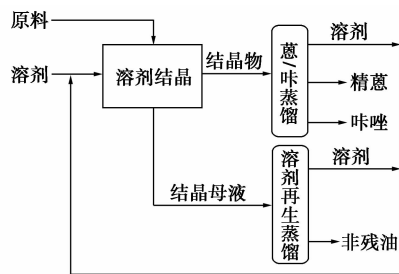


图1 溶剂结晶-精馏法生产工艺示意图

该工艺关键步骤是溶剂结晶,采用 PROABD 分步定向结晶工艺,核心设备是法国 BEFS 公司专利技术的结晶箱,具有特殊结构的列管式结晶箱极大地强化了传热效率,并尽量减小箱内温差,所用溶剂为专利产品,结晶分离效率高,可保证产品质量和回收率。宝钢化工在引进技术的基础上,对溶剂进行了改进,更改成新的专利技术溶剂^[9]。新溶剂保持了对苈、味唑和非等很好的选择性,以及对非等杂质很好的溶解性,且提高了对2-甲基苈等杂质的洗涤分离能力。溶剂结晶工艺过程包括5个阶段。溶剂结晶第一阶段,溶剂与原料苈油按比例配好(比例太低,有非结晶的形成会降低效率;比例太高,会降低苈和味唑的回收率)的物料装入结晶箱(进料),冷却生成结晶,至7℃左右停止冷却并排液,后再进行发汗,晶体留在结晶箱中。然后再进料(补料),再重复过程。经过7次左右的补料,结晶箱内积累了一定量的晶体,再进行2次晶体洗涤,完成第一阶段的溶剂结晶。接下来,进行4个单步结晶,为溶剂结晶的第二至第五阶段。单步结晶过程如下,相应中间槽来的物料装入结晶箱,进料时晶体仍在结晶箱中,加热熔化混合,再冷却生成结晶,至30℃左右

停止冷却并排液,然后进入下一步。最终得到的结晶物,大量的杂质菲及2-甲基苈、丫啶等其他的杂质被除去。最终结晶物进入苈味蒸馏系统,先经浓缩蒸馏塔脱除溶剂,再进入苈味分离蒸馏塔进一步从塔顶和塔底分别脱除轻和重的杂质,从分离塔的苈、味唑侧线分别得到精苈和味唑产品。同时,结晶母液进溶剂再生蒸馏系统,溶剂再生后返回溶剂结晶系统循环使用。

在整个工艺过程中,杂质的脱除主要在溶剂结晶部分。溶剂结晶是影响产品的纯度和回收率的关键工艺,过程步骤多,但杂质分离效果还不是很理想,最终的精苈和味唑产品纯度还不是很很高。

为解决上述问题,对溶剂结晶工艺进行了实验研究。

2 实验与讨论

2.1 实验情况

首先,对苈、味唑和非在溶剂中的溶解度进行测定,并进行了苈油配溶剂的结晶实验。把溶剂结晶实验情况与测得的溶解度数据进行对比发现,溶剂结晶实验得到结晶物中的非质量含量明显偏高。这可能是苈油配溶剂,控制配好物料非杂质浓度后进行结晶操作,生成晶体本身不含非或含非不多,而晶体表面吸附或晶体夹带较多含非量大的母液,导致结晶物中非质量含量明显偏高。为此,考察降低晶体表面母液吸附量和晶体母液夹带量(可统称结晶中母液滞留量),能否明显降低结晶物的非杂质含量。

继而进行溶剂结晶并抽滤的实验。按照苈油主要组成,在溶剂中配入苈、味唑和非,配后苈、味唑和菲的质量分数分别为5.18%、1.88%和15.13%。搅拌升温至120℃左右使固体完全溶解,后以

(上接第64页)

4 结论

采用苯胺作为溶剂精制粗M,得到了高熔点的产品,与传统酸碱精制工艺相比具有以下几个优势:①不用消耗大量的酸碱,杜绝了废水排放;②没有固体废渣产生,苯并噻唑胶体用苯胺溶解、富集后可返回反应釜中作为生产原料;③产品纯度高,熔点一般在180℃以上。

作为M产品的新生产方法,需要进一步深入研

究溶剂携带副产物胶体重新返回主反应过程的操作和控制等问题。

参考文献

- [1] 吕永梅. 橡胶硫化促进剂M合成技术进展[J]. 聚合物与助剂, 2008, 14(2): 1-7.
- [2] Cobb. Acid Catalysed Process for Preparing 2-mercaptobenzothiazole and Derivatives Thereof; WO, 46544[P]. 1997-11-11.
- [3] 彭南. 管道化连续法合成橡胶硫化促进M[J]. 沈阳化工学院学报, 1996, 10(2): 151-153.
- [4] Karci Krizanovic. Method of Obtaining 2-mercaptobenzothiazole; US, 0093662[P]. 2007-04-26. ■