

# 促进剂CBS的绿色合成工艺

周肖寅

(圣奥化学科技有限公司, 上海 201203)

**摘要:**介绍促进剂CBS的绿色合成工艺。采用硫酸钠溶液作为制浆溶液,利用电位计控制反应液氧化电势,通过优化反应体系氧化强度来提高双氧水法合成促进剂CBS的收率,并利用自有水处理技术实现废水和废盐的回收利用;当氧化电势控制在 $-150\sim-100$  mV时,促进剂CBS收率达到93.6%,纯度达到99.4%,与次氯酸钠法合成促进剂CBS的收率相当,解决了双氧水法合成促进剂CBS收率低及次氯酸钠法合成废水处理成本高和废盐量大的难题。

**关键词:**促进剂CBS;合成工艺;双氧水;硫酸钠溶液;收率;氧化电势;回收利用

**中图分类号:**TQ330.38<sup>+5</sup>

**文献标志码:**A

**文章编号:**1006-8171(2023)05-0296-05

**DOI:**10.12135/j.issn.1006-8171.2023.05.0296



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

促进剂CBS是一种后效型橡胶硫化促进剂,呈白色或灰白色,纯度大于98%,广泛应用于轮胎及其他橡胶制品,特点是硫化速度快、抗焦烧性能优良、不会产生具有致癌性的亚硝胺类物质<sup>[1-4]</sup>,可以提高轮胎生产过程中的加工安全性以及产品合格率等<sup>[5-6]</sup>。目前促进剂CBS已经成为仲氨基类促进剂的替代品之一,广受市场欢迎。

现有促进剂合成工业技术主要有次氯酸钠法及次氯酸钠与双氧水混合氧化法<sup>[7-8]</sup>。次氯酸钠法是目前国内外主流促进剂生产技术,主要采用次氯酸钠为氧化剂,具有产品收率高、工艺简单的特点<sup>[9-10]</sup>;存在高含盐废水难处理的问题,现有解决方案基本为预处理结合蒸馏技术,会产生大量难处理的废盐。次氯酸钠与双氧水混合氧化工艺<sup>[11-12]</sup>是基于降低废水含盐量的目的而开发的,但仍会产生一定量的废盐,没有从根本上解决问题。虽然很多企业对双氧水单独氧化技术进行过研究,以期解决废盐问题,但目前仍未有双氧水法合成促进剂CBS工业化的报道。主要原因在于双氧水法合成促进剂CBS存在收率低、反应终点难判断、仍有一定量废水需要处理等问题,造成生产成本偏高,水处理困难,故难以实现工业化

应用<sup>[13-14]</sup>。

本工作从造成双氧水法合成促进剂CBS收率低的原因分析着手,采用硫酸钠溶液替代水进行制浆,利用复合电极检测反应体系氧化电动势来控制氧化程度,减小促进剂CBS氧化分解概率,从而提高促进剂CBS收率;同时结合废水处理技术实现了制浆盐水的循环使用,进一步降低了废水和废盐的产生量。

## 1 实验

### 1.1 原材料

促进剂MBT,纯度为98%,自制。硫酸钠,纯度为98%;聚合氯化铝;双氧水,质量分数为0.3;聚丙烯酰胺;硫酸,质量分数为0.6,上海泰坦科技股份有限公司产品。环己胺,纯度为99%,国药集团工业有限公司产品。活性炭,工业级,元素科技有限公司产品。

### 1.2 主要仪器

500 mL四口烧瓶和1 L抽滤瓶,上海泰坦科技股份有限公司产品;ME-T型电子天平、S470-USP/EP型电位计、MP50SF型熔点仪,梅特勒托利多中国有限公司产品;RWD50E型搅拌器,上海沪析实业有限公司产品;DZF-6090型真空干燥箱,上海精宏实验设备有限公司产品;L100-1S-1型蠕动泵,兰格恒流泵有限公司产品;1260型高效液相色谱仪,安捷伦科技有限公司产品;F0111C型马弗

**作者简介:**周肖寅(1986—),男,江苏泰州人,圣奥化学科技有限公司高级研究员,硕士,主要从事橡胶、塑料添加剂的开发和绿色合成工艺研究。

**E-mail:**491047402@qq.com

炉,雅马拓科技贸易有限公司提供。

### 1.3 合成方法

促进剂MBT与硫酸钠水溶液按比例打浆,然后在10℃下滴加环己胺,滴加完毕后搅拌20~30 min、升温至40℃左右滴加双氧水,滴加时利用电位计控制反应液氧化电势;待氧化电势升到一定程度后降低双氧水进料速度,保持在一定范围内直至双氧水滴加完毕(取样分析,检测双氧水残余量以及促进剂MBT和MBTS残余量);保温反应30 min左右过滤,滤饼采用去离子水洗涤2遍,然后在真空干燥箱内干燥4 h左右,取出称量质量,计算促进剂CBS收率。

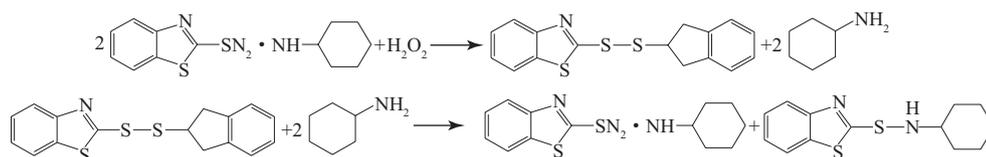


图1 合成促进剂CBS的反应过程示意

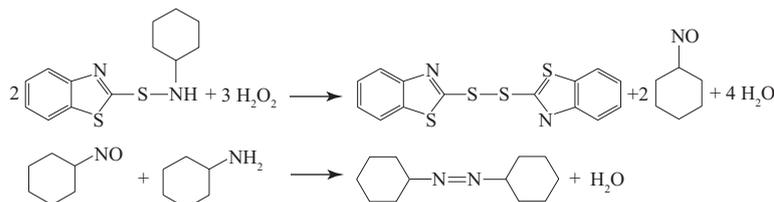


图2 合成促进剂CBS的副反应过程示意

双氧水过量会引发促进剂CBS被氧化生成促进剂MBTS和亚硝基环己烷,促进剂MBTS继续与环己胺反应生成促进剂CBS和促进剂MBT的环己胺盐,亚硝基环己胺与环己胺反应生成深色的偶氮化合物。此外,在过氧化体系中还检测到2-羟基苯并噻唑和苯并噻唑。采用促进剂CBS与双氧水在类似条件下直接氧化反应,这几种物质的检出量也较大,说明氧化作用太强会促使促进剂CBS氧化分解。

造成双氧水法合成促进剂CBS收率低的原因主要有以下两点:(1)反应液中溶解带走的促进剂CBS以及未反应的促进剂MBT环己胺盐;(2)体系过氧化产生的副反应。

### 2.2 硫酸钠溶液对促进剂CBS收率的影响

采用硫酸钠溶液主要基于以下3点。(1)降低促进剂MBT的环己胺盐以及促进剂CBS在水相中

## 2 结果与讨论

### 2.1 促进剂CBS合成及氧化分解原理

目前,促进剂CBS合成机理从反应原理分析主要为促进剂MBT先被氧化为促进剂MBTS,促进剂MBTS再与环己胺反应生成促进剂CBS和促进剂MBT的环己胺盐,反应过程如图1所示。

正常情况下,促进剂MBT能够被反应至含量很小,在试验过程中反应液中促进剂MBT最小含量能够达到千分之一以下。但双氧水的氧化能力相对较强,当双氧水浓度达到一定程度后促进剂CBS也会发生氧化,并引发一系列副反应,如图2所示。

的溶解度,从而降低氧化反应速率,抑制氧化反应程度。(2)降低促进剂CBS在水相中的溶解度,从而降低过滤时促进剂CBS的损失,提高促进剂CBS收率。(3)反应体系副反应生成一定量的硫酸根,反应后水处理会引入氢氧化钠,两者反应生成硫酸钠;采用硫酸钠不会引入新的无机盐。因此,采用硫酸钠溶液来替代水进行制浆和反应。

#### 2.2.1 硫酸钠溶液质量分数的影响

硫酸钠溶液质量分数对促进剂CBS收率以及母液中促进剂CBS残余量、促进剂MBT残余量和苯并噻唑质量分数的影响如图3所示。

从图3可以看出:随着硫酸钠溶液质量分数的增大,促进剂CBS收率逐步增大,当硫酸钠溶液质量分数达到20%左右时,促进剂CBS收率增长逐渐平缓;与此同时,母液中促进剂CBS和MBT的残余量均呈减小趋势;杂质苯并噻唑质量分数未出现

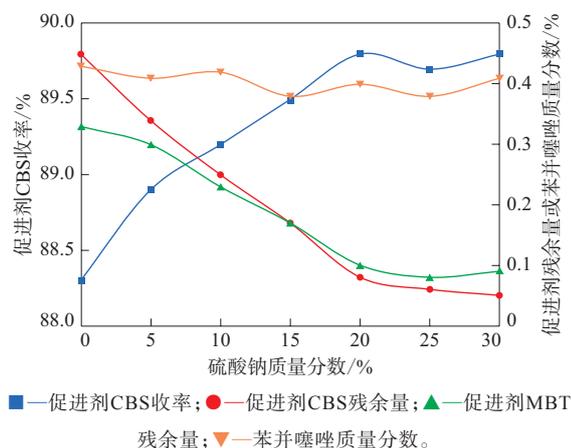


图3 硫酸钠溶液质量分数对促进剂CBS收率的影响  
明显减小。这说明硫酸钠仅仅是将母液中溶解的促进剂CBS和MBT析出,降低了原料和产品的溶解损失。对烘干的促进剂CBS进行分析发现,促进剂MBT的残余量小于0.1%,说明析出的促进剂MBT也参与反应生成了促进剂CBS,表明适当质量分数的硫酸钠溶液有助于提高原料转化率。

对反应母液进行蒸馏,回收母液中的环己胺,剩余的硫酸钠废水采用硫酸调节pH值后进行萃取,乙酸丁酯逆流萃取3遍后,水相经活性炭吸附塔吸附残余有机物,控制出水的化学需氧量在2 500~3 000,取部分水相进行经超滤膜过滤后回收利用,剩余水经减压蒸馏脱盐,蒸馏水和废盐返回配置工序。

### 2.2.2 硫酸钠废水套用的影响

对回收的硫酸钠废水进行套用并研究套用对促进剂CBS收率和纯度的影响,结果见表1。

表1 硫酸钠废水套用对促进剂CBS收率和纯度的影响

套用次数	促进剂CBS收率	纯度
1	89.9	99.4
2	89.7	99.3
3	90.1	99.5
5	89.7	99.2
10	90.2	99.3
20	89.9	99.4

从表1可以看出,硫酸钠废水套用对促进剂CBS收率和纯度几乎没有影响,套用20次时促进剂CBS收率和纯度没有发生明显变化。

### 2.3 氧化电势的影响

双氧水溶液质量分数与其氧化能力密切相

关,不同双氧水溶液质量分数的氧化电势差异较大。在促进剂CBS合成过程中,副反应速率还与体系的氧化电势相关,通过控制体系的氧化电势来提高促进剂CBS收率是研究重点之一。

#### 2.3.1 氧化电势测量

使用电位计(电极采用InLab Redox Flow铂金复合电极)对质量分数为20%的硫酸钠溶液、促进剂MBT的环己胺浆料、不同质量分数的双氧水的氧化电势进行测量。结果表明,质量分数为20%的硫酸钠溶液、促进剂MBT的环己胺浆料、质量分数为0.1%、0.5%和1%的双氧水的氧化电势分别为-21.8,-458.3,79.6,138.4和225.9 mV(以纯水为标准溶液,电势设置为0 mV)。

#### 2.3.2 氧化电势与促进剂CBS氧化分解的关系

采用水、硫酸钠、环己胺与促进剂CBS模拟合成过程中的反应条件,利用双氧水进行促进剂CBS氧化分解,使用电位计控制体系的氧化电势维持稳定(初始电势为-254.3 mV),分析反应体系母液中氧化产物羟基苯并噻唑和促进剂MBTS质量分数、原材料环己胺残余量以及促进剂CBS参与率与时间的关系,结果如图4—7所示。

从图4—7可以看出:当双氧水质量分数较小时,促进剂CBS被氧化很少,几乎没有损失;当双氧水质量分数增大时,促进剂CBS分解加快,氧化产物羟基苯并噻唑和促进剂MBTS的质量分数增大。除此之外,反应中还生成苯并噻唑和其他噻唑类杂质;环己胺质量分数也逐渐减小,当环己胺质量分数减小至一定程度时,促进剂MBTS质量

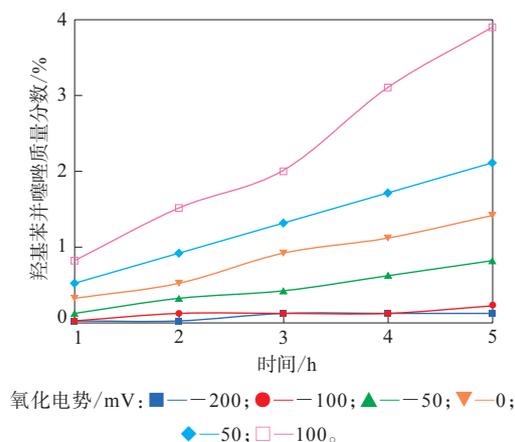


图4 氧化电势对羟基苯并噻唑质量分数的影响

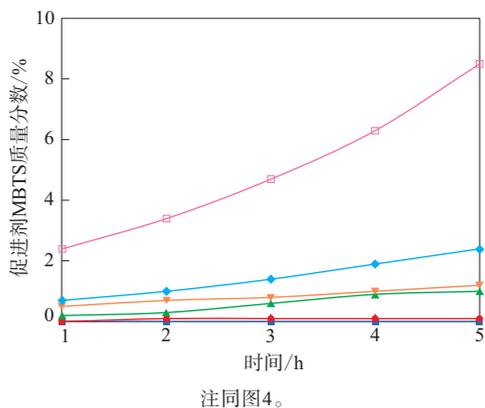


图5 氧化电势对促进剂MBTS质量分数的影响

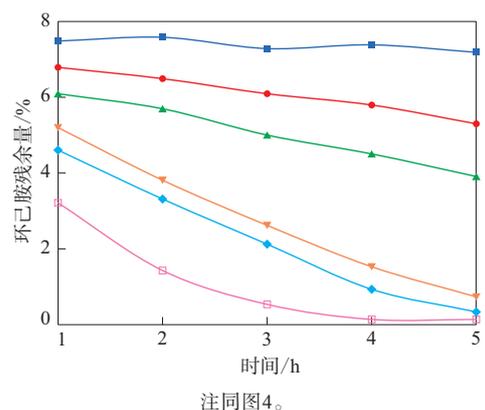


图6 氧化电势对环己烷残余量的影响

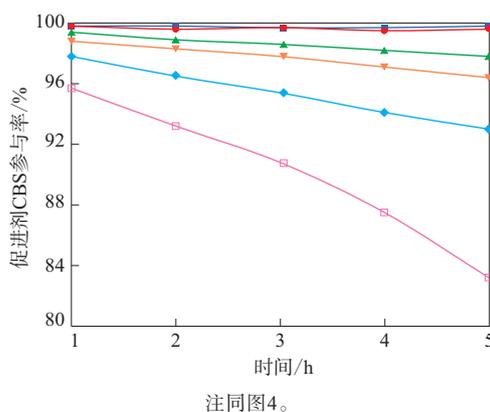


图7 氧化电势对促进剂CBS参与率的影响  
分数呈较快增大趋势;控制氧化电势保持在-100 mV以下,促进剂CBS氧化分解速率很低。

### 2.3.3 常规反应氧化电势变化趋势

为研究常规反应中促进剂CBS快速氧化与双氧水滴加速度和时间的关系,对常规反应体系氧

化电势变化规律进行检测,结果如图8所示。

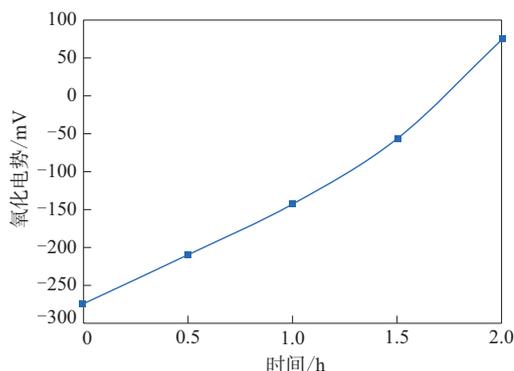


图8 反应体系氧化电势与时间的关系

从图8可以看出:常规反应双氧水需滴加至75%左右(滴加时间控制在2 h),当双氧水滴加至一半时,体系氧化电势已经升高至-142.7 mV;继续滴加双氧水,由于双氧水不能快速消耗,在体系中积累导致氧化电势快速增大,甚至达到0 mV以上,从而导致已经生成的促进剂CBS被氧化,造成促进剂CBS收率偏小;双氧水滴加完毕后维持0.50~0.75 h保温反应,双氧水会被继续消耗,体系氧化电势出现下降,反应结束时氧化电势回落至-150 mV左右,则促进剂CBS收率达不到90%,很大原因在于促进剂CBS被氧化成羟基苯并噻唑等噻唑类杂质。

### 2.3.4 电位控制合成促进剂CBS

采用电位计在线检测反应体系的氧化电势,研究其对促进剂CBS收率的影响,结果如表2所示。

从表2可以看出:当氧化电势控制在-150~-100 mV时,促进剂CBS收率和纯度均较高,分别达到93.6%和99.4%,与次氯酸钠法合成促进剂

表2 氧化电势对促进剂CBS收率的影响

批次	氧化电势/mV	促进剂CBS收率/%	促进剂CBS纯度/%	促进剂MBT残余量/%
1	-200~-150	—	75.0	22.3
2	-175~-125	93.9	98.7	1.1
3	-150~-100	93.6	99.4	0.1
4	-125~-75	92.3	99.6	0.1
5	-100~-50	90.8	99.5	未检出

注:氧化电势控制在一个范围,控制要求是最高电势不超过设定值。

CBS收率相当;降低电势虽然能够提高促进剂CBS的收率,但氧化电势太低,反应很难彻底,促进剂MBT仍存在少量残余。

### 3 结论

(1)一定浓度硫酸钠溶液可以降低促进剂母液中促进剂CBS和MBT的溶解度,有利于提高促进剂CBS收率。

(2)采用硫酸钠废水套用反应体系,促进剂CBS收率和纯度未出现明显下降,废水排放量很少且达到排放标准,整个工艺绿色环保。

(3)采用电位计控制促进剂CBS反应体系中的氧化电势,有助于抑制副反应,提高促进剂CBS的收率。

(4)采用硫酸钠溶液制浆结合氧化电势控制,可有效提高双氧水法合成促进剂CBS收率达到93%以上,同时促进剂CBS纯度在99%以上。

#### 参考文献:

- [1] 李艳. 橡胶硫化促进剂CBS的双氧水氧化法合成[J]. 石化技术与应用,2008(1):31-33.
- [2] 李敬华,黎振球,于光,等. 绿色工艺无溶剂氧化法合成硫化促进剂CBS[J]. 化工生产与技术,2009,16(6):13-15.

- [3] 高妍. 橡胶硫化促进剂CBS合成工艺的改进研究[D]. 天津:天津大学,2009.
- [4] 张怀猛,刘彬. 一种提高双氧水法合成CBS收率的研究[J]. 中国橡胶,2022,38(3):40-42.
- [5] 李龙飞,摆音娜,雷鸣,等. 橡胶硫化促进剂的研究进展[J]. 化学进展,2015,27(10):1500-1508.
- [6] 郭丽丽,刘丽,黄义钢,等. 闪蒸气相色谱-质谱联用法鉴定硫化胶中的常用促进剂种类[J]. 轮胎工业,2022,42(2):124-127.
- [7] 刘坤,鲍翠. 硫化促进剂CBS合成方法研究[J]. 中国橡胶,2022,38(3):43-47.
- [8] 王伟,潘晓娇. 促进剂CBS合成的专利技术综述[J]. 当代化工研究,2016(1):7-8.
- [9] 朱言萍. 硫化促进剂CBS工艺优化研究[J]. 煤炭与化工,2016,39(1):72-74.
- [10] 张荣军. 提高促进剂CBS质量和收率的工艺[J]. 河北化工,2008(5):38-39.
- [11] 王浩. 橡胶硫化促进剂CBS合成方法的研究[D]. 济南:山东大学,2017.
- [12] 高妍,田松江,王前文,等. 混合氧化法合成硫化促进剂CBS的新工艺研究[J]. 现代化工,2009(1):210-212.
- [13] SEI-ICHIRO I, TOSHIYUKI S, TOMOHIDE I. Wet-oxidation of acetic acid catalyzed by copper salts[J]. Journal of the Japan Petroleum Institute, 1982,25(2):74-80.
- [14] 孟庆森. 次磺酰胺类促进剂高盐高化学需氧量生产废水综合处理工艺的开发[J]. 橡胶工业,2022,69(9):704-708.

收稿日期:2022-12-14

## Green Synthesis Process of Accelerator CBS

ZHOU Xiaoyin

(Sennics Co., Ltd, Shanghai 201203, China)

**Abstract:** The green synthesis process of accelerator CBS was introduced. The sodium sulfate solution was used as the pulping solution, the oxidation potential of the reaction solution was controlled by using a potentiometer, the yield of accelerator CBS of the hydrogen peroxide process was improved by optimizing the oxidation strength of the reaction system, and the recovery and utilization of waste water and waste salt were realized by using self-owned water treatment technology. When the oxidation potential was controlled at  $-150 \sim -100$  mV, the yield of accelerator CBS reached 93.6% and the purity reached 99.4%, which was equivalent to the yield of accelerator CBS by sodium hypochlorite synthesis method. Moreover, the problems in the hydrogen peroxide method and sodium hypochlorite method, such as the low yield of the hydrogen peroxide method, the high cost of waste treatment and large amount of waste salt of sodium hypochlorite method were solved.

**Key words:** accelerator CBS; synthesis process; hydrogen peroxide solution; sodium sulfate solution; yield; oxidation potential; recycling