

# 固体酸催化剂SCT-A催化合成防老剂TMQ新工艺

陈新民<sup>1</sup>, 李庆华<sup>2</sup>

[1. 中化国际(控股)股份有限公司, 上海 201203; 2. 圣奥化学科技有限公司, 上海 201203]

**摘要:** 研究固体酸催化剂SCT-A催化合成防老剂TMQ新工艺。试验得到缩合和聚合反应的适宜工艺条件如下: 缩合反应催化剂SCT-A质量分数 0.15, 缩合反应温度 135~140 °C, 缩合反应时间 6~7 h, 聚合反应时间 6 h。该工艺条件下生产得到的防老剂TMQ二聚体质量分数约为0.45, 二、三、四聚体总质量分数达到0.80以上; 催化剂SCT-A可以多次重复使用, 生产废水量可减少90%以上。

**关键词:** 催化剂SCT-A; 防老剂TMQ; 合成; 工艺

**中图分类号:** TQ330.38<sup>+</sup>2

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-890X(2019)10-0772-04

**DOI:** 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.10.0772

2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物(橡胶防老剂TMQ)是一种重要的酰胺类防老剂,对热和氧引起的老化有非常好的防护效果,对金属的催化氧化也有很强的抑制作用,且毒性较小。防老剂TMQ与橡胶的相容性很好,广泛应用于氯丁橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶和异戊橡胶等合成橡胶以及天然橡胶制品<sup>[1]</sup>。

防老剂TMQ通常是以苯胺和丙酮为主要原料,以盐酸等为催化剂合成。其一步法合成工艺是指苯胺与丙酮的缩合、聚合反应在同一反应釜中进行,工艺流程简单,设备投资小,收率高,但废水量大,产品质量差,很难满足高性能轮胎要求<sup>[2-10]</sup>。两步法合成工艺是苯胺与丙酮先缩合得到防老剂TMQ单体(简称单体),再经过聚合反应得到防老剂TMQ二、三、四聚体(分别简称二、三、四聚体)<sup>[11-18]</sup>。两步法合成工艺产品质量好,但工序增加,投资较大,含盐废水量大。

本工作研究负载型固体酸催化剂SCT-A催化合成高含量防老剂TMQ新工艺。

## 1 实验

### 1.1 原材料

催化剂SCT-A, 自制; 苯胺、丙酮、氢氧化钠、

**作者简介:** 陈新民(1964—), 男, 江苏南通人, 中化国际(控股)股份有限公司教授级高级工程师, 学士, 主要从事聚合物添加剂、精细化工、高性能材料研究及科技管理工作。

**E-mail:** david.chen@sinorgchem.com

甲苯和浓盐酸均为市售品。

### 1.2 试验仪器

Agilent 1200型高效液相色谱仪, 美国安捷伦公司产品; 2010型气相色谱-质谱联用仪, 日本岛津公司产品。

### 1.3 合成原理

催化剂SCT-A二次法合成防老剂TMQ的原理见图1。

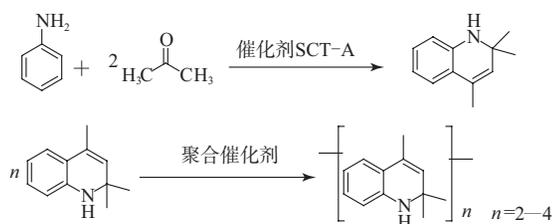


图1 催化剂SCT-A二次法合成防老剂TMQ的原理

### 1.4 试验方法

(1) 单体合成(缩合反应): 在1 000 mL的四口反应烧瓶中加入一定量的苯胺和催化剂SCT-A, 搅拌升至合适温度, 缓慢滴加丙酮, 控制釜温不变, 丙酮水冷凝器上方温度为60~80 °C。反应完毕保温15~30 min, 降温冷却, 过滤回收催化剂SCT-A重复使用, 滤液减压蒸馏回收未反应的苯胺及去除少量的水分得到单体(有效成分质量分数约为0.80)。

(2) 单体聚合(聚合反应): 将单体加入聚合反应器内, 搅拌、升温至96~98 °C, 加入质量分

数为0.05~0.10的聚合催化剂(浓盐酸)进行聚合反应。反应结束后向反应器内加入甲苯稀释,用一定浓度的氢氧化钠溶液中中和至中性,搅拌、静置、分层,有机相减压蒸馏回收单体和甲苯,得到浅黄色或褐色成品,其二聚体、三聚体和四聚体质量分数分别为0.45~0.55,0.15~0.25和0.05~0.10。

### 1.5 工艺流程

防老剂TMQ合成工艺的流程见图2。

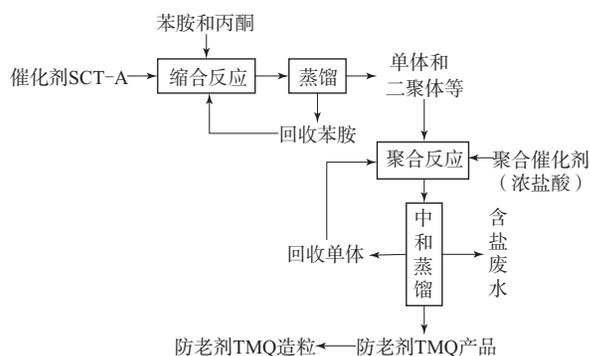


图2 防老剂TMQ合成工艺的流程

### 1.6 测试分析

采用高效液相色谱分析缩合反应过程中的苯胺消耗量、单体和二聚体的转化率以及聚合反应过程中单体、二聚体、三聚体和四聚体含量,采用气相色谱-质谱联用仪进行缩合反应和聚合反应组分的定性分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 缩合反应催化剂SCT-A用量

催化剂SCT-A对于催化苯胺与丙酮缩合反应生成单体有着较好的活性和选择性,苯胺转化率和目标产物生成率都较高。合适的催化剂用量可降低原料成本、合理化工艺。催化剂SCT-A用量对缩合反应的影响如图3所示(缩合反应温度为135~140 °C,缩合反应时间为6 h)。

由图3可见:随着催化剂SCT-A用量的增大,反应体系中苯胺的消耗速度加快,同时产物单体生成速度也加快;但当催化剂SCT-A质量分数增大到0.20时,苯胺消耗量和单体生成量反而减小。其原因可能是较多催化剂存在下传热介质受到影响,从而影响反应进行。因此催化剂SCT-A质量分数为0.15为宜。

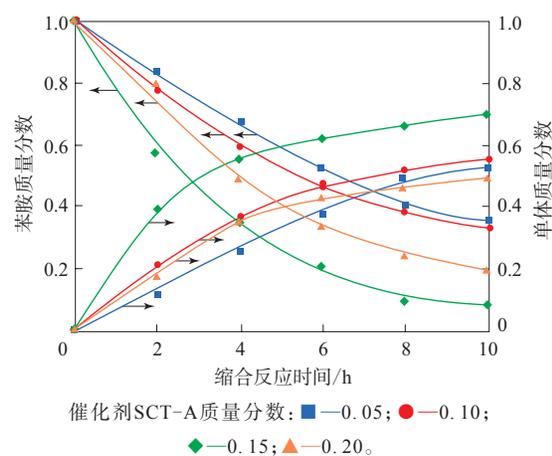


图3 催化剂SCT-A用量对缩合反应的影响

### 2.2 缩合反应温度

缩合反应温度优化的目的主要是提高苯胺转化率和反应选择性。反应温度对缩合反应的影响如图4所示(缩合反应催化剂质量分数为0.15,缩合反应时间为6 h)。

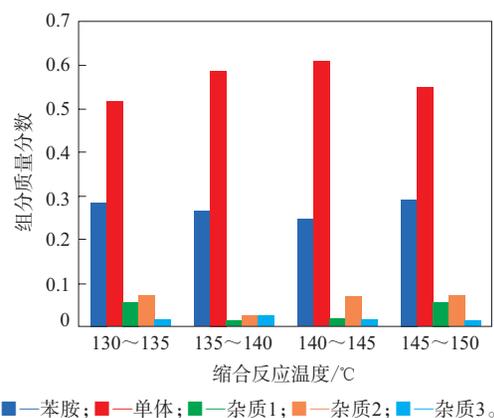


图4 反应温度对缩合反应的影响

由图4可见,反应温度为135~140 °C时,缩合反应效果比较均衡,虽然苯胺转化率和单体的产量不是最大,但主要杂质含量最小,对最终产品的质量影响较小。

### 2.3 缩合反应时间

缩合反应时间的选择主要取决于苯胺转化率和单体生成率。苯胺与丙酮缩合生成单体的反应在一定条件下是一个可逆反应,在反应体系中苯胺很难完全转化,因此控制合适的反应时间有利于生产的经济性。反应时间对缩合反应的影响如图5所示(缩合反应催化剂质量分数为0.15,缩合反应温度为135~140 °C)。

由图5可见,缩合反应时间超过6 h后,单体含

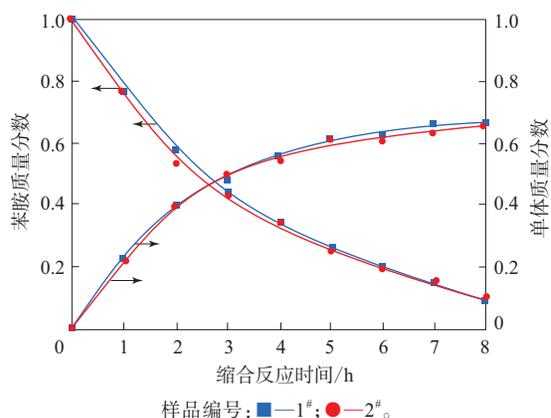


图5 反应时间对缩合反应的影响

量变化不大。经过试验和生产运行的综合经济分析,选择缩合反应时间为6~7 h。反应时间太短,苯胺转化率过低,反应时间过长尽管苯胺转化率提高,但是后续缩合反应速度比较慢,影响产能,使生产成本增大。

#### 2.4 催化剂SCT-A重复使用稳定性

在实验室中催化剂SCT-A连续重复使用10次,试验结果见表1(缩合反应温度为135~140℃,缩合反应时间为6 h)。

表1 不同催化剂SCT-A重复使用次数下缩合反应产物的苯胺和单体质量分数 $\times 10^2$ 

组分	重复使用次数									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
苯胺	26.3	24.2	24.7	23.8	25.1	24.4	26.2	24.2	24.9	25.9
单体	58.3	63.0	59.8	60.6	58.8	59.9	57.4	60.1	61.0	59.3

由表1可见,随着催化剂SCT-A重复使用次数的增多,缩合反应的苯胺转化率和产物单体含量基本保持不变,说明催化剂SCT-A具有较好的稳定性。

#### 2.5 聚合反应时间

聚合反应时间的效应如图6所示(缩合反应催化剂质量分数为0.15,缩合反应温度为135~140℃,缩合反应时间为6 h)。

由图6可见:随着聚合反应时间的延长,单体含量逐渐减小,二、三、四聚体含量逐渐增大;在聚合反应时间超过6 h后,聚合反应速度逐渐减小,二聚体含量略有减小,三、四聚体含量缓慢增大。因此在保证产品质量和最有效防老化成分二聚体含量的原则下,聚合反应时间以6 h为宜。聚合反应的最终二聚体质量分数及二、三、四聚体的总质量

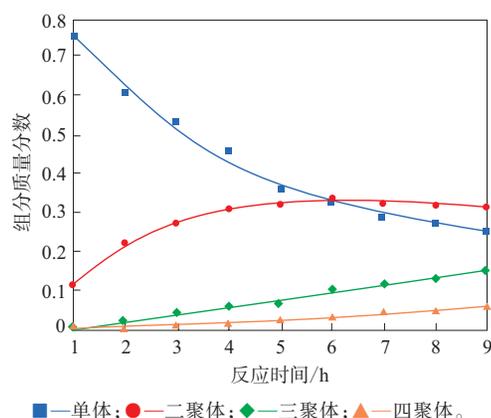


图6 聚合反应时间的效应

分数可分别大于0.45和0.80(去除产物中单体及溶剂后)。

### 3 结论

以苯胺和丙酮为原料,采用固体酸催化剂SCT-A,两步法合成的防老剂TMQ具有以下优势。

(1) 缩合反应效果好,选择性高,苯胺转化率较高,催化剂可以多次重复使用。与传统的无机酸和有机酸催化剂合成方法相比,本方法操作简单,回收方便,无废气和废渣,废水量减少90%以上,安全环保,符合绿色化工的发展理念。

(2) 产品有效成分二、三、四聚体含量高于同类产品,达到国际领先水平,其中二聚体质量分数可大于0.45,总有效成分质量分数可大于0.80。

#### 参考文献:

- [1] Richard W Kibler, Cuyahoga Falls. Polysulfides of 6-substituted 2, 4-trimethyl-1, 2-dihydroquinoline and Their Use in Rubber[P]. USA: USP 2 988 540, 1961-06-13.
- [2] Monsanto Chemical Company. Polymerization of 1, 2-dihydro-2, 2, 4-trimethylquinoline[P]. USA: USP 2 718 517, 1955-09-20.
- [3] 张志俊, 许思俊. 二氢喹啉类橡胶防老剂的工艺[P]. 中国: CN 86100665, 1987-08-05.
- [4] 张绍文. 2, 2, 4-三甲基-1, 2-二氢喹啉聚合体的一步一釜法合成工艺[P]. 中国: CN 1046535, 1990-10-31.
- [5] Mitsui Petrochemical Ind. Ltd. Production of High-quality 2, 2, 4-trimethyl-1, 2-dihydroquinoline Polymer[P]. JP: JPN 5614516, 1981-03-21.
- [6] Sumitomo Chemical Co., Ltd. Production of 2, 2, 4-trimethyl-1, 2-dihydroquinoline Polymer[P]. JP: JPN 58136625, 1983-08-13.
- [7] 胡生泳, 杨鑫莉. 一步法催化合成防老剂RD的工艺研究[J]. 精细石油化工, 2005(5): 36-38.
- [8] 崔立红, 刘源. 提高防老剂TMDQ产品质量[J]. 石化技术与应用,

- 2006, 24 (6): 481-483.
- [9] 赖纪煌, 沈章平. 无溶剂一步合成2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体的方法[P]. 中国:CN 1344753, 2002-04-17.
- [10] Richard H, Kline Stow. Polymerization of 2, 2, 4-trimethyl-1, 2-dihydroquinoline[P]. USA:USP 3 244 683, 1966-04-05.
- [11] Heliodoro Monroy. Apparatus for the Production of 1, 2-dihydroquinolines[P]. USA:USP 3 829 292, 1974-08-13.
- [12] Heliodoro Monroy. Novel Apparatus for the Obtention of Substituted 1,2-dihydroquinolines[P]. USA:USP 3 907 507, 1975-09-23.
- [13] Sumitomo Chemical Company Ltd.Preparation of 2,2,4-trimethyl-1, 2-dihydroquinoline[P].JP:JPN 55040661, 1980-03-22.
- [14] Eastman Kodak Company. Process for the Preparation of 2, 2, 4-trimethyl-1, 2-dihydroquinoline Compounds[P]. USA: USP 4 514 570, 1985-04-30.
- [15] 钱清华, 朱建良. 苯胺和丙酮缩合反应催化剂的筛选[J]. 科技进步, 2003, 17(8): 21-24.
- [16] Bayer Aktiengesellschaft. Process for the Preparation of Oligomeric 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline[P]. USA:USP 4 897 482, 1990-01-30.
- [17] 朴钟昊, 金相夏. 制备高纯度2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉的方法[P]. 中国:CN 1730511, 2006-02-08.
- [18] 张振坤, 刘郁, 时光霞. 橡胶防老剂RD有效成分的测定[J]. 橡胶工业, 2009, 56(12): 761-763.

收稿日期: 2019-05-28

## New Process for Synthesis of Antioxidant TMQ Catalyzed by Solid Acid Catalyst SCT-A

CHEN Xinmin<sup>1</sup>, LI Qinghua<sup>2</sup>

(1. Sinochem International Corporation, Shanghai 201203, China; 2. Sennics Co., Ltd, Shanghai 201203, China)

**Abstract:** A new process for the synthesis of antioxidant TMQ catalyzed by solid acid SCT-A was studied. The suitable process conditions for the condensation reaction and polymerization reaction were as follows: mass fraction of the condensation reaction catalyst SCT-A 0.15, condensation reaction temperature 135 ~ 140 °C, condensation reaction time 6 ~ 7 h, and polymerization reaction time 6 h. Under these process conditions, the mass fraction of the dimer of antioxidant TMQ obtained by production was about 0.45, and the total mass fraction including dimer, trimer and tetramer was above 0.80. The catalyst SCT-A could be reused many times, and the amount of wastewater could be reduced by more than 90%.

**Key words:** catalyst SCT-A; antioxidant TMQ; synthesis; process

**书讯** 为回顾中国橡胶工业改革开放走过40周年的成就, 纪念中国化工学会橡胶专业委员会成立40周年, 在迎来建国70周年华诞之际, 中国化工学会橡胶专业委员会携手《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》编辑部, 邀请近百位老领导、老专家和一线科技人员, 编纂了《改革开放40年中国橡胶工业科技发展报告》(以下简称《报告》), 并于2019年4月16日在杭州国际博览中心举办的“中国橡胶工业科技创新发展论坛暨中国化工学会橡胶专业委员会40周年纪念”活动中隆重发布。

《报告》汇集了老领导、老专家和知名学者、企业家代表的题词、寄语, 概述了40年来中国橡胶工业科技发展的整体面貌, 涵盖轮胎、力车胎、胶管胶带、橡胶制品、胶鞋、乳胶制品、废橡胶利用、

天然橡胶、合成橡胶、炭黑和白炭黑、橡胶助剂、骨架材料、橡胶机械和智能制造、科研院所的技术创新、部分高等院校的教育和科研创新、创新发展方向和战略探讨共16章, 并收录纪念橡胶专业委员会成立40周年的两份特别文稿以及展现科技创新平台和成果的3份附录文件。《报告》力求反映改革开放40年来中国橡胶工业科技创新的整体状况和总体趋势, 对未来科技创新发展趋势提出了建议和希望, 内容充实、图文并茂, 具有重大历史和现实意义, 颇具收藏价值。

《报告》采用A4尺寸, 正文320页, 每本定价1 000元(含邮费, 可开发票), 数量有限, 欲购从速。凡需购买的读者请与本刊编辑部联系。

(本刊编辑部)