

橡胶促进剂DPG氧气氧化反应的终点测试分析及产品提纯技术

冉克勤,吕桂中

(山东尚舜化工有限公司,山东 菏泽 274300)

摘要:对橡胶促进剂DPG(简称DPG)氧气氧化法反应的终点应进行测试分析,并总结出DPG提纯技术。结果表明:DPG氧气氧化反应中的硫酸根(SO_4^{2-})是硫代硫酸根($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)被氧气氧化的产物,氧化反应的终点以母液中的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 完全被氧化成 SO_4^{2-} 为准;产品用盐酸溶解和氨水中和的酸碱法提纯,中和反应的pH值控制为10~11。

关键词:橡胶促进剂;氧气氧化法;提纯;硫酸根;硫代硫酸根

中图分类号:TQ330.38⁺5 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)04-47-03

橡胶促进剂DPG(又称促进剂D,以下简称DPG)为白色粉末、无毒,但与皮肤接触时有刺激性,相对密度为1.13~1.19,熔点为144~148℃,稍有苦味,微溶于水和乙醚,溶于苯、甲苯、氯仿、乙醇、丙酮、乙酸乙酯和稀酸,贮存稳定性好,水溶液呈碱性,170℃以上分解。DPG用于天然橡胶和合成橡胶胶料,常用作噻唑类、秋兰姆类和次磺酰胺类促进剂的活性剂,与促进剂DM和TMTD并用时可用于连续硫化,在氯丁橡胶中,DPG有增塑剂和塑解剂的作用。DPG主要用于轮胎、胶板、橡胶鞋底、工业橡胶制品以及硬质和厚橡胶制品等胶料中。

目前常用的DPG生产方法为氧气氧化法,其基本工艺为:苯胺和二硫化碳在硫黄的催化下反应生成N,N'-二苯基硫脲(促进剂CA,以下简称CA),CA在氨水环境中用氧气氧化制成DPG初级产品,该初级产品经过脱水、干燥和包装制成成品。目前对DPG的反应原理说法众多,生产中的一些现象还无法解释。

DPG的氧气氧化反应生成的硫代硫酸铵在过量氧气作用下生成硫酸铵,氧化反应的终点以母液中的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 完全被氧化成 SO_4^{2-} 为准。本工作对DPG氧气氧化反应的终点进行测试分析,并总结出DPG提纯技术。

作者简介:冉克勤(1976—),男,内蒙古呼伦贝尔人,山东尚舜化工有限公司工程师,学士,主要从事化学合成工艺管理工作。

1 试验设计

(1)在氧化釜的通氧反应时间内,每隔30 min取样(母液)一次。

(2)测试分析上述样品中的 SO_4^{2-} 浓度 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度 $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ 。

(3)通过上述浓度分析,确定DPG氧气氧化反应的终点。

(4)使用酸碱法对DPG初级产品进行提纯,得到高纯度产品。

2 试验方案

2.1 测试方法

首先,每批次样品(母液)平行取两份,一份用于铵离子(NH_4^{+})浓度 $c(\text{NH}_4^{+})$ 的测定,另一份用于 $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ 的测定。由反应式得出,在反应的任何阶段 $1/2c(\text{NH}_4^{+}) = c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$,则 $c(\text{SO}_4^{2-}) = 1/2c(\text{NH}_4^{+}) - c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ 。其中, $c(\text{NH}_4^{+})$ 的测定采用ISO 3332—1975《工业用硫酸铵 氨态氮含量的测定 蒸馏后滴定法》,硫酸铵在碱性溶液中蒸馏出的氨用过量的硫酸标准滴定液吸收,在指示剂存在下,以NaOH标准溶液回滴过量硫酸; $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ 的测定采用HG/T 2328—2006《工业硫代硫酸钠》,硫代硫酸钠的分析测定在弱酸性介质中进行,用甲醛掩蔽亚硫酸钠,以淀粉为指示剂,用碘标准溶液滴定至溶液变为蓝色为终点。

其次,将DPG初级产品用盐酸溶解,再将滤液滴入氨水中,将沉淀物过滤和干燥得到高纯度DPG产品。

2.2 试剂和溶液

除特殊情况,试剂均使用分析纯试剂;试验用水符合GB/T 6682—2008《分析实验室用水国家标准》中三级水规格;分析用标准溶液按GB/T 601—2002《化学试剂 标准滴定溶液的制备》配制和标定;杂质测定用标准溶液按GB/T 602—2002《化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备》配制;试验用制剂及制品按GB/T 603—2002《化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备》配制。

(1) 甲醛溶液(质量浓度为 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$):移取1 mL质量分数为0.36~0.38的甲醛,溶于200 mL水中,以酚酞溶液(质量浓度为 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)为指示剂,用氢氧化钠溶液(质量浓度为 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)中和至恰呈粉红色,现用现配。

(2) 乙酸-乙酸钠缓冲溶液($\text{pH}\approx 6$):称取100 g乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$),溶于水,加7 mL冰醋酸,稀释至1 L,混匀。

(3) 硫代硫酸钠标准溶液的浓度 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(4) 碘标准溶液的浓度 $c(\frac{1}{2}\text{I}_2)$ 约为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

a. 溶液配制。准确称取12.6 904 g升华碘(相对分子质量为253.808 94)及35 g碘化钾于300 mL烧杯中,溶于100 mL水,移入1 000 mL容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,保存于棕色具塞瓶中,暗处保存。

b. 溶液标定。准确量取30~35 mL配制好的碘标准溶液置于碘量瓶中,加150 mL水($15\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$),用硫代硫酸钠标准溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}]$ 滴定,近终点时加2 mL淀粉指示液(质量浓度为 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$),继续滴定至溶液蓝色消失;同时做空白试验:取250 mL水($15\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$),加0.05~0.20 mL配制好的碘标准溶液及2 mL淀粉指示液(质量浓度为 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$),用硫代硫酸钠标准溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}]$ 滴定至溶液蓝色消失。 $c(\frac{1}{2}\text{I}_2)$ 按下式计算:

$$c(\frac{1}{2}\text{I}_2) = \frac{(V_1 - V_2)c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V_3 - V_4}$$

式中, V_1 为碘标准溶液滴定用硫代硫酸钠标准溶

液的体积,mL; V_2 为空白试验滴定用硫代硫酸钠标准溶液的体积,mL; V_3 为碘标准溶液滴定用体积,mL; V_4 为空白试验用碘标准溶液的体积,mL。

(5) 可溶性淀粉指示液(质量浓度为 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$):称取1 g淀粉,加5 mL水使成糊状,在搅拌下将糊状物加到90 mL沸腾的水中,煮沸1~2 min,冷却,稀释至100 mL,混匀,使用时间为两周。

(6) 提纯试验准备:用分析纯盐酸配制成质量分数为0.015的盐酸溶液;取质量分数为0.225的氨水,并测定密度,配制质量分数为0.06的氨水。

3 试验步骤

(1) 准确移取20 mL样品(母液)测其 $c(\text{NH}_4^+)$ 。

(2) 另准确移取20 mL样品,加入5 mL甲醛溶液和10 mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液。用碘标准溶液滴定,近终点时,加1~2 mL淀粉指示液,继续滴定至溶液呈蓝色,且30 s内不退色即为终点。

(3) 取DPG初级产品(初熔点为 $144\text{ }^\circ\text{C}$)140 g,加入1 100 mL质量分数为0.015的盐酸中,搅拌1 h,测pH值,若pH值大于10,则用吊瓶补加盐酸,直到pH值为8~10。pH值过大,产品收率低;pH值过小,产品质量差。溶液搅拌时间共2 h,其后抽滤,将滤液装入吊瓶,滤饼集中处理。

(4) 中和。量取1 100 mL质量分数为0.06的氨水,装入2 500 mL广口瓶中,将吊瓶中的滤液滴入氨水中,开始时滴加速度要缓慢,总反应时间为1 h,滴定终点溶液的pH为10.5,到终点后继续搅拌50 min。

(5) 抽滤和水洗。将中和反应的滤液和产品洗液用蒸馏装置回收氨水,滤饼进行烘干,即得成品。

4 计算及分析

4.1 计算

DPG氧气氧化反应母液的相关计算式如下:

$$c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{I}_2)V}{20} = \frac{1}{20}c(\frac{1}{2}\text{I}_2)V$$

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{1}{2}c(\text{NH}_4^+) - c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

式中, V 为碘标准溶液的体积,mL;母液体积为20 mL。

4.2 分析

取平行测定结果(绝对差值不大于0.2%)的算术平均值为测定结果。试验得到的结论如下。

(1) 在反应进程中,通氧75 min时, $c(\text{SO}_4^{2-}) = 0.101c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$,母液中的离子以 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 为主;通氧100 min时, $c_1(\text{SO}_4^{2-}) = 0.125c_1(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$,母液中的离子仍以 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 为主;在反应到终点时, $c_1(\text{SO}_4^{2-}) = 1.59c_1(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$,母液中的离子以 SO_4^{2-} 为主。

(2) 在提纯产品的中和反应中,滴定终点溶液pH值控制为10~11,氨水质量分数控制为0.06~0.07。氨水质量分数为0.06~0.07时产品收率较高,如氨水浓度过高,反应过快,难以控制。

5 结论

(1) 生产中DPG氧化反应终点应该以母液中的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 完全被氧化成 SO_4^{2-} 为准。

(2) 根据试验设计的提纯流程如下:配制质量分数为0.01~0.02的盐酸溶液;将DPG初级产品投入盐酸溶液中溶解;将溶液过滤,滤渣去掉;将滤液打入高位槽;在中和釜中加入质量分数为0.06~0.07的氨水,滤液滴加到中和釜中,并不停搅拌;将中和后的物料转移到过滤罐过滤并水洗,母液进蒸氨系统,回收氨水;过滤物经脱水和干燥即得DPG产品,其熔点不低于146℃。

收稿日期:2016-11-30

End Point Analysis of Oxygen Oxidation Reaction of Rubber Accelerator DPG and Product Purification Technology

RAN Keqin, LYU Guizhong

(Shandong Shangshun Chemical Co., Ltd, Heze 274300, China)

Abstract: In this work, the end point of the oxygen oxidation test of rubber accelerator DPG was analyzed, and rubber accelerator DPG purification technology was summarized. The results showed that the sulfate (SO_4^{2-}) in the oxygen oxidation of rubber accelerator DPG was the product of the oxidation of thiosulfate ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). The end point of the oxidation reaction was based on the completion of oxidation of $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ to SO_4^{2-} . Rubber accelerator DPG could be purified by the acid-base method in which rubber accelerator DPG was firstly dissolved in hydrochloric acid solution and then the solution was neutralized by ammonia with pH controlled in the range of 10 to 11.

Key words: rubber accelerator; oxygen oxidation; purification; sulfate; thiosulfate

废轮胎回收用于生产透水性路面铺装材料

中图分类号:X78;TQ335 文献标志码:D

废轮胎的回收利用又添新途径。美国多孔铺装材料(Porous Pave)公司利用废轮胎生产透水性路面铺装材料。这种环保型路面铺装材料是由3.2~6.4 mm(0.125~0.25英寸)的废轮胎胶条与碎花岗石骨料和液态粘合剂混合压制而成,形状类似于普通马路人行道上铺设的瓷砖。这种材料具有多孔、耐用和尺寸灵活的特点,可用于城市休闲或旅游景观的路面装饰,其铺装的路面既可以渗透雨水,又便于行人通行。

用这种铺装材料铺装的路面除了每块砖的接缝处不透水之外,其余部分孔隙度高达29%,每平

方米路面每小时的雨水渗透速率可达到230~250 t。由于含有橡胶,这种铺装材料具有较好的弹性和防滑功能,可铺设在坡度达30°的坡地上,同时还可以染成永久性的各种颜色。目前这种路面铺装材料已投放市场,已回收利用废轮胎3 400 t。

(郭隽奎)

索尔维公司宣布上调白炭黑价格

中图分类号:TQ330.38+3 文献标志码:D

索尔维公司宣布,由于原材料、能源等成本上升,自2017年4月1日起,公司所有白炭黑在全球范围内的价格均上调10%,或按照合同约定价格执行。

(安琪)