

过氧化氢催化合成促进剂NS的工艺研究

孟庆森,孙凤娟,宁甫杰

(科迈化工股份有限公司,天津 300270)

摘要: 研究以促进剂M和叔丁胺为原料,过氧化氢为氧化剂, $\text{CuA}_2/\text{MnA}_2$ (A为有机酸根或配体)双金属有机酸盐为催化剂合成橡胶促进剂NS的优化工艺条件。结果表明,在促进剂M/叔丁胺/过氧化氢物质的量比为1/(3~4)/(1.5~2)、催化剂 $\text{CuA}_2/\text{MnA}_2$ 物质的量比为10/1、催化剂质量为促进剂M质量的1%、反应温度为50~70℃、反应时间为60 min的优化工艺条件下,促进剂NS合成反应效果最优,产品收率最高可达96%以上。

关键词: 促进剂NS;促进剂M;过氧化氢;收率

中图分类号: TQ330.38⁺5;TQ330.38⁺7 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-5448(2017)09-43-03

促进剂NS(化学名称为N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺,又称为促进剂TBBS)是次磺酰胺类促进剂的重要品种之一,其具有防焦烧、无毒和后效性良好等特性,主要应用于天然橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶和异戊橡胶中。

目前,合成促进剂NS的方法主要有4种。(1)次氯酸钠氧化法^[1-3]:采用促进剂M与叔丁胺在次氯酸钠氧化下反应生成促进剂NS。此方法的缺点是叔丁胺回收困难,且产生大量高盐分工业废水。(2)催化氧化法^[4]:用醋酸铜或酞菁钴作催化剂,催化氧气氧化。该工艺的缺点是反应时间过长或需要高压反应,设备投资过高。(3)电解氧化法:促进剂M与叔丁胺在电解作用下氧化生成促进剂NS。该工艺的问题在于技术尚不是很成熟,无法圆满实现工业生产。(4)氯气氧化法:以氯气为氧化剂,促进剂M与叔丁胺氧化生成促进剂NS。该工艺的缺点在于叔丁胺的用量极大(促进剂M投料量的10倍以上),否则物料粘稠,不易操作。

由于以上工艺不是污染严重就是设备投资巨大,或者技术很不成熟,因此有必要探索新的促进剂NS合成工艺,以解决上述问题^[5]。

1 实验

1.1 主要原材料

促进剂M(工业品),科迈化工股份有限公司

作者简介: 孟庆森(1986—),男,天津人,科迈化工股份有限公司研发部部长,博士,主要从事新型工业催化剂及绿色橡胶助剂合成工艺的开发。

产品;叔丁胺(化学纯),南京化学试剂股份有限公司产品;过氧化氢(分析纯,质量分数为0.3),津南欣鸿兴化工有限公司产品;稀硫酸(质量分数为0.3),实验室自制。

1.2 主要设备和仪器

恒温加热水浴锅,中环实验有限公司产品;恒压滴液漏斗、四口烧瓶和球形冷凝管,天津玻璃仪器制造有限公司产品;WRR型熔点测定仪,上海申光仪器仪表有限公司产品;安捷伦1260型高效液相色谱仪,坤健捷诚北京科技发展有限公司产品。

1.3 试样制备

在带有温度计、球形冷凝管和恒压滴液漏斗的500 mL四口烧瓶中加入促进剂M和适量的水,打开机械搅拌,调整搅拌速度后,加入催化剂和叔丁胺,通过稀硫酸调节物料的pH值为3~4。将过氧化氢通过恒压滴液漏斗缓慢滴加到反应体系中,控制反应温度,在滴加完成后搅拌一段时间。反应结束后,将物料冷却至室温,并用布氏漏斗将物料抽滤,用水洗涤固体产品。将获得的固体物质放在真空干燥箱中干燥2~3 h,即得到产品。

2 结果与讨论

2.1 催化剂组分与添加量对产品收率和熔点的影响

在促进剂M/叔丁胺/过氧化氢物质的量比为1/3/1.5、反应温度为50℃、反应时间为60 min的

条件下,考察催化剂组分与添加量对产品收率和熔点的影响,试验结果如表1所示。

表1 催化剂组分与添加量对产品收率和熔点的影响

催化剂组分	物质的量比	催化剂添加率/%	产品收率/%	产品熔点/℃
CuA ₂		0.5	66.3	100
MnA ₂		0.5	50.5	104
CuA ₂ /MnA ₂	10/1	0.5	88.3	106
CuA ₂ /MnA ₂	5/1	0.5	85.5	104
CuA ₂ /MnA ₂	1/1	0.5	70.5	101
CuA ₂		1.0	70.2	101
MnA ₂		1.0	48.7	104
CuA ₂ /MnA ₂	10/1	1.0	96.2	108
CuA ₂ /MnA ₂	5/1	1.0	90.6	107
CuA ₂ /MnA ₂	1/1	1.0	68.8	99
CuA ₂		1.5	71.3	101
MnA ₂		1.5	47.5	103
CuA ₂ /MnA ₂	10/1	1.5	95.7	107
CuA ₂ /MnA ₂	5/1	1.5	89.5	107
CuA ₂ /MnA ₂	1/1	1.5	70.7	101

注:A为有机酸根或配体;催化剂添加率为催化剂质量与促进剂M质量的比。

从表1可以看出:当催化剂为单一组分时,Cu基催化剂较Mn基催化剂有更好的催化效果,而Mn基催化剂在催化过程中并不能够很好地催化氧化反应,反而随着添加量的增大而降低反应效果;Mn基催化剂得到的产品收率尽管偏低,但产品熔点较Cu基催化剂高,说明副反应少,产品纯度高。

从复合催化剂的催化效果可以看出,当CuA₂/MnA₂物质的量比为10/1时,催化效果最佳,随着Mn含量增大,催化效果明显减弱。这一结果与单一组分催化剂相同。因此可以认为在复合催化剂中,Cu组分起主要催化作用,Mn组分则起辅助催化作用,两个组分物质的量比适合为10/1。

从催化剂添加率来看,产品收率先随着催化剂添加率的增大而增大,当催化剂添加率超过1%时,产品收率变化不大甚至略有减小,因此适合的催化剂添加率为1%。

2.2 原料投料比对产品收率和熔点的影响

在催化剂CuA₂/MnA₂物质的量比为10/1、催化剂添加率为1%、反应温度为50℃、反应时间为60 min的条件下,考察原料投料比(促进剂M/叔丁胺/过氧化氢物质的量比)对产品收率和熔点的影响,试验结果如表2所示。

表2 原料投料比对产品收率和熔点的影响

促进剂M/叔丁胺/过氧化氢物质的量比	产品收率/%	产品熔点/℃
1/1/1	66.3	101
1/1/1.5	69.0	101
1/1/2	68.5	101
1/2/1	84.7	103
1/2/1.5	91.2	107
1/2/2	92.1	107
1/3/1	85.4	105
1/3/1.5	96.2	108
1/3/2	95.4	108
1/4/1	86.5	105
1/4/1.5	95.1	108
1/4/2	95.8	108

从表2可以看出:当促进剂M/叔丁胺物质的量比为1/1时,产品收率较低;随着叔丁胺添加量增大,产品收率总体提高;当促进剂M与叔丁胺的物质的量比为1/(3~4),促进剂M与过氧化氢物质的量比为1/(1.5~2)时,促进剂NS收率变化不大,全部在95%以上。

综上所述,促进剂M/叔丁胺/过氧化氢物质的量比适合为1/(3~4)/(1.5~2)。

2.3 反应温度对产品收率和熔点的影响

在促进剂M/叔丁胺/过氧化氢物质的量比为1/3/1.5、催化剂CuA₂/MnA₂物质的量比为10/1、催化剂添加率为1%、反应时间为60 min的条件下,考察反应温度对产品收率和熔点的影响,试验结果如图1所示。

从图1可以看出,当反应温度在50~70℃之间时,产品的收率和熔点较高,产品收率在95%以上,熔点约为107℃。若反应温度过低,则催化剂的催化效果下降,反应速率大幅下降,在固定的反应时

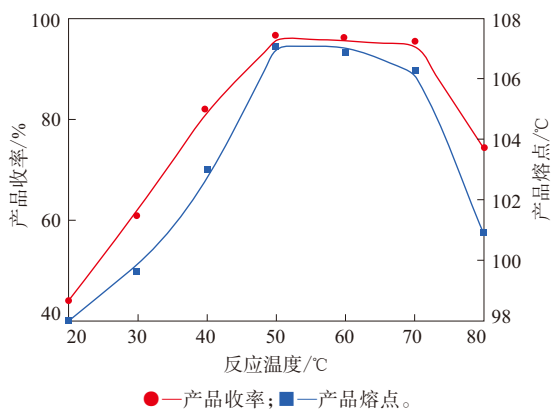


图1 反应温度对产品收率和熔点的影响

间内,产品收率降低;若反应温度过高,则过氧化氢提前分解,氧化效果急剧下降,产品收率降低。综合得出,反应温度适合为50~70℃。

2.4 反应时间对产品收率和熔点的影响

反应时间为滴加完过氧化氢后到反应结束的时间。在促进剂M/叔丁胺/过氧化氢物质的量比为1/3/1.5、催化剂 $\text{CuA}_2/\text{MnA}_2$ 物质的量比为10/1、催化剂添加率为1%、反应温度为50℃的条件下,考察反应时间对产品收率和熔点的影响,试验结果如图2所示。

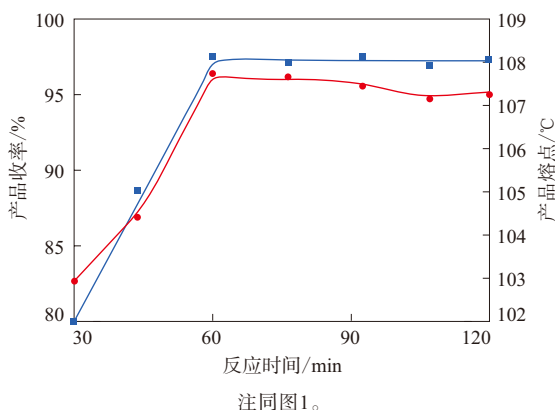


图2 反应时间对产品收率和熔点的影响

从图2可以看出,产品的收率和熔点随着反应时间的延长而逐渐提高,当反应时间超过60 min后,产品的收率和熔点变化不大,促进剂NS的收率基本维持在96%左右,产品熔点约为108℃。因此,反应时间适合为60 min。

3 结论

(1)以促进剂M和叔丁胺为原料、过氧化氢为氧化剂、 $\text{CuA}_2/\text{MnA}_2$ 为催化剂合成促进剂NS的优化反应条件:促进剂M/叔丁胺/过氧化氢物质的量比为1/(3~4)/(1.5~2),催化剂 $\text{CuA}_2/\text{MnA}_2$ 物质的量比为10/1,催化剂质量为促进剂M质量的1%,反应温度为50~70℃,反应时间为60 min,在此条件下产品收率最高可达到96%以上。

(2)采用过氧化氢作为氧化剂合成促进剂NS,生产过程中不再使用次氯酸钠,避免了大量含氯废水,生产污水处理更加容易,大幅降低了生产成本,具有显著的经济效益。

(3)采用新型 $\text{CuA}_2/\text{MnA}_2$ 复合催化剂合成促进剂NS,可以将反应时间和反应温度控制在适宜的范围内,同时产品纯度较高,是一种非常适合生产转化的工艺条件。

参考文献:

- [1] 张越,李小云,李建云. 橡胶硫化促进剂NS的合成[J]. 河北师范大学学报:自然科学版,1998,22(2):226-228.
- [2] 周禾大. 促进剂NS合成工艺研究[J]. 精细化工原料与中间体,2008,36(6):16-18.
- [3] 曹耀强,肖波,卜晓光. 硫化促进剂TBBS合成研究[J]. 石化技术与应用,2004,22(4):252-255.
- [4] 杜孟成,刘红,陈宝喜,等. 氧气氧化法合成促进剂NS的工艺及其应用[J]. 轮胎工业,2011,31(8):484-488.
- [5] 梁诚. 新型橡胶促进剂NS生产与发展[J]. 化工科技市场,2001,24(10):24-25.

收稿日期:2017-05-22

Study on Synthesis Process of Accelerator NS Catalyzed by Hydrogen Peroxide

MENG Qingsen, SUN Fengjuan, NING Fujie

(Kemai Chemical Co., Ltd, Tianjin 300270, China)

Abstract: The optimum conditions for the synthesis of rubber accelerator NS were studied by using the accelerator M and tert-butylamine as raw materials, hydrogen peroxide as oxidant and metallic organic acid salts $\text{CuA}_2/\text{MnA}_2$ (A was organic acid or ligand) as a catalyst. The results showed that when the ratio of accelerator M/tert-butylamine/hydrogen peroxide was 1/(3~4)/(1.5~2), the ratio of catalyst $\text{CuA}_2/\text{MnA}_2$ was 10/1, the catalyst amount was 1% of the weight of accelerator M, the reaction temperature was 50~70℃ and the reaction time was 60 min, the yield of accelerator NS was the best and it was above 96%.

Key words: accelerator NS; accelerator M; hydrogen peroxide; yield