

溶剂法精制促进剂MBT的工艺及应用

张 杨,张 颂,朱国旭,张怀猛

(山东尚舜化工有限公司,山东 菏泽 274300)

摘要:采用溶剂法对粗促进剂MBT进行精制,并研究精制促进剂MBT在促进剂CBS合成中的应用。结果表明:以二丙酮醇为溶剂精制粗促进剂MBT的最佳工艺条件为二丙酮醇:粗促进剂MBT质量比3:1,终点温度 55 ℃,降温速度 2.0 ℃·min⁻¹,洗涤100 g粗促进剂MBT的溶剂用量 40 mL,母液套用4次后需要进行蒸馏精制再进行套用;采用溶剂法精制促进剂MBT合成促进剂CBS的最佳工艺条件为环己胺:促进剂MBT物质的量比 2:1,反应温度 46~48 ℃。该溶剂法精制工艺无废水产生,且生产成本低,具有显著的经济效益和环保效益。

关键词:促进剂;溶剂法;精制工艺;二丙酮醇;收率;纯度;工艺条件

中图分类号:TQ330.38⁺5

文章编号:2095-5448(2023)09-0453-04

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2023.09.0453



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶促进剂2-巯基苯并噻唑(促进剂MBT)是橡胶工业中重要的硫化促进剂,外观为淡黄色或灰白色粉末或颗粒,味苦无毒,密度(20 ℃)为1.42 g·cm⁻³,纯品熔点为180.2~181.7 ℃,工业品熔点为170.0~175.0 ℃,闪点为517 ℃,易溶于醋酸乙酯、丙酮,溶于乙醇、乙醚、二硫化碳、氯仿、苯等有机溶剂、液碱和碱性碳酸盐溶液,不溶于水、四氯化碳和汽油。促进剂MBT为通用型促进剂,广泛用于轮胎、内胎、胶带和胶鞋等工业橡胶制品中,在天然橡胶和一般合成橡胶中具有快速硫化促进作用,还具有一定的增塑和防老化作用。它既可以单独使用,也可以与硫代氨基甲酸酯类、秋兰姆类、胍类以及其他碱性促进剂并用,是目前市场上需求量较大的一种硫化促进剂^[1-2]。促进剂MBT也可以作为原料生产噻唑类、次磺酰胺类促进剂,如二硫化二苯并噻唑、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(促进剂CBS)、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N,N'-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺等。

目前我国生产促进剂MBT均采用以苯胺、二

硫化碳和硫黄为原料的高压合成法,收率一般为80%~90%,因含有副产物(苯并噻唑、二苯硫脲、苯胺基苯并噻唑)和残余原料(苯胺和硫黄),后期需要精制。粗促进剂MBT(简称粗M)的精制方法有酸碱法、溶剂法及溶剂酸碱法等。酸碱法因技术条件要求低、操作方法易掌握、成本低廉、成品色泽均一的特点被广泛应用,其缺点是需要大量的氢氧化钠和硫酸,产生大量高盐、高化学需氧量(COD)的废水,废水的处理难度极大,不符合国家环保政策,且设备会受到严重腐蚀^[3]。

采用溶剂法精制粗M不会产生废水,属于清洁生产工艺。溶剂法采用的溶剂主要有甲苯、二甲苯、苯胺和二硫化碳等。目前应用较多的是甲苯,但促进剂MBT及其副产物的结构与甲苯相近,在精制过程中不易与甲苯分离,精制得到的成品促进剂MBT(简称成品M)在生产次磺酰胺类促进剂时会存在诸多问题,特别是用于促进剂CBS的生产时,产品质量和收率下降,回收胺中有油状物,不仅增加了原料成本,还会造成后续废水的COD增大,难以生化处理^[4-5]。

本工作以二丙酮醇为溶剂,采用溶剂法精制粗M,并研究成品M在促进剂CBS合成中的应用。

作者简介:张杨(1990—),男,山东菏泽人,山东尚舜化工有限公司工程师,学士,主要从事橡胶助剂的研究和开发。

E-mail:1057996523@qq.com

1 实验

1.1 主要原材料

粗M和次氯酸钠,山东尚舜化工有限公司产品;二丙酮醇(分析纯),上海麦克林生化科技有限公司产品;环己胺(分析纯),天津市永大化学试剂有限公司产品;氢氧化钠(分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

四口烧瓶,四川蜀玻有限责任公司产品;JJ-1型电动搅拌器,常州金坛恒丰仪器制造有限公司产品;加热套,山东鄄城华鲁电热仪器有限公司产品;水浴锅,北京科伟永兴仪器有限公司产品;水循环式真空泵,郑州予华仪器制造有限公司产品;干燥箱,北京市永光明医疗仪器有限公司产品;温度计,河北省武强县红星仪表厂产品;量筒,四川蜀玻有限责任公司产品。

1.3 工艺步骤

(1)将一定量二丙酮醇和粗M置于四口烧瓶

中,在搅拌条件下加热至粗M完全溶解后进行搅拌降温,再经抽滤、溶剂洗涤、干燥后得到成品M。

(2)将成品M、水和环己胺按比例依次投入到烧瓶中,在一定温度下搅拌,打浆成盐,然后滴加次氯酸钠进行氧化反应,使用混合指示剂(淀粉、碘化钾和硫酸铵)判断反应终点,经降温、抽滤、水洗、干燥后得到促进剂CBS。

2 结果与讨论

2.1 精制工艺对成品M性能的影响

2.1.1 溶剂用量

设置降温终点温度为55℃,降温速度为2.0℃·min⁻¹,洗涤溶剂用量(以洗涤100g粗M计,下同)为40mL,母液套用两次,溶剂用量(二丙酮醇:粗M质量比)对成品M性能的影响见表1。

从表1可以看出,随着溶剂二丙酮醇用量的增大,成品M的收率降低,颜色变浅,初熔点和纯度提高。这是因为随着二丙酮醇用量的增大,粗M中的

表1 溶剂用量对成品M性能的影响

项 目	二丙酮醇:粗M质量比						
	1:1	1.5:1	2:1	2.5:1	3:1	3.5:1	4:1
收率/%	95.7	93.8	92.3	91.7	88.6	87.8	86.7
颜色	深黄色	深黄色	暗黄色	暗黄色	浅黄色	浅黄色	浅黄色
初熔点/℃	165.7	167.3	168.7	169.3	170.5	171.5	172.6
纯度/%	90.6	93.4	94.6	96.7	98.5	99.3	99.3

各组分(促进剂MBT和杂质)溶解于二丙酮醇的量也会增大,产物损失增大,收率降低。综合考虑原料成本以及后续处理工艺的能耗,二丙酮醇:粗M质量比以3:1为最佳。

2.1.2 终点温度

设置二丙酮醇:粗M质量比为3:1,降温速度为2.0℃·min⁻¹,洗涤溶剂用量为40mL,母液套用两次,终点温度对成品M性能的影响见表2。

从表2可以看出,随着终点温度的降低,成品M的收率提高,颜色变深,初熔点和纯度降低。这是由于随着温度的降低,促进剂MBT结晶析出,但温度过低时,粗M中的杂质也会析出,从而影响成品M的质量。当终点温度为55℃时,成品M的收率达到88.6%,颜色较好,为浅黄色,初熔点达到170.5℃,纯度达到98.5%。因此最佳终点温度为55℃。

表2 终点温度对成品M性能的影响

项 目	终点温度/℃					
	70	65	60	55	50	45
收率/%	82.9	83.7	85.6	88.6	90.8	91.7
颜色	浅黄色	浅黄色	浅黄色	浅黄色	暗黄色	深黄色
初熔点/℃	171.5	170.9	170.7	170.5	169.3	167.8
纯度/%	99.3	98.8	98.6	98.5	97.5	96.8

2.1.3 降温速度

设置二丙酮醇:粗M质量比为3:1,终点温度为55℃,洗涤溶剂用量为40mL,母液套用两次,降温速度对成品M性能的影响见表3。

从表3可以看出,随着降温速度的加快,成品M的收率提高,产品颜色变深,初熔点和纯度降低。这是由于降温速度较快时促进剂MBT晶体颗粒急速析出,在沉降过程中会夹带溶液中悬浮的杂质晶体,使得过滤后得到的成品M收率虽有所提升,但纯度因外层包裹有杂质而下降。当降温速

表3 降温速度对成品M性能的影响

项 目	降温速度/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)					
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
收率/%	82.7	83.5	85.9	88.5	90.6	91.8
颜色	浅黄色	浅黄色	浅黄色	浅黄色	暗黄色	深黄色
初熔点/ $^{\circ}\text{C}$	171.4	171.1	170.7	170.4	168.7	167.8
纯度/%	99.2	98.9	98.7	98.6	97.6	96.8

度为 $2.0\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,成品M的收率达到88.5%,颜色较好,为浅黄色,初熔点达到 $170.4\text{ }^{\circ}\text{C}$,纯度达到98.6%。因此最佳降温速度为 $2.0\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.1.4 洗涤溶剂用量

降温后的混合物先采用抽滤法去除母液,再用洗涤溶剂进行洗涤,设置二丙酮醇:粗M质量比为3:1,终点温度为 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$,降温速度为 $2.0\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,母液套用两次,洗涤溶剂用量对成品M性能的影响见表4。

表4 洗涤溶剂用量对成品M性能的影响

项 目	洗涤溶剂用量/mL					
	10	20	30	40	50	60
收率/%	91.6	90.7	89.9	88.6	86.7	85.3
颜色	深黄色	暗黄色	暗黄色	浅黄色	浅黄色	浅黄色
初熔点/ $^{\circ}\text{C}$	166.4	167.2	168.7	170.6	171.5	171.9
纯度/%	93.8	95.2	96.9	98.6	98.9	99.3

从表4可以看出,随着洗涤溶剂用量的增大,成品M的收率降低,颜色变浅,初熔点和纯度提高。这是由于随着洗涤溶剂用量的增大,包裹在促进剂MBT外的部分杂质被溶解,成品M的纯度提高,但洗涤溶剂用量过大也会将部分促进剂MBT溶解,导致成品M的收率降低。当洗涤溶剂用量为40 mL时,成品M的收率达到88.6%,颜色较好,为浅黄色,初熔点达到 $170.6\text{ }^{\circ}\text{C}$,纯度达到98.6%。因此,洗涤溶剂的最佳用量为40 mL。

2.1.5 母液套用次数

设置二丙酮醇:粗M质量比为3:1,终点温度为 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$,降温速度为 $2.0\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,洗涤溶剂用量为40 mL,母液套用次数对成品M性能的影响见表5。

表5 母液套用次数对成品M性能的影响

项 目	母液套用次数					
	1	2	3	4	5	6
收率/%	88.6	88.5	88.6	88.7	89.9	90.3
颜色	浅黄色	浅黄色	浅黄色	浅黄色	暗黄色	深黄色
初熔点/ $^{\circ}\text{C}$	170.6	170.5	170.5	170.5	169.2	168.7
纯度/%	98.5	98.6	98.5	98.4	97.2	96.8

从表5可以看出:母液套用次数为1—4时,成品M的收率、颜色、初熔点和纯度基本无变化;第5次套用时,成品M的收率提高,颜色变深,初熔点和纯度下降。这是由于母液套用次数过多时,粗M中的杂质也多,导致母液过饱和,再进行萃取时,粗M中的杂质大部分无法被溶解并随着促进剂MBT一起析出,从而影响成品M的纯度。因此母液套用4次后需要进行蒸馏精制,去除杂质,再进行套用。

2.2 促进剂MBT在促进剂CBS合成中的应用

2.2.1 原料配比

采用溶剂法精制成成品M和环己胺合成促进剂CBS,原料比对促进剂CBS性能的影响见表6。

从表6可以看出,随着环己胺:促进剂MBT物质的量比的增大,促进剂CBS的收率先提高后下降,颜色越来越好,初熔点和纯度提高。这是因为随着环己胺用量的增大,环己胺会溶解一部分树脂等杂质,所以颜色较好,初熔点和纯度都有所提升,但环己胺也会溶解部分促进剂CBS,导致收率的下降。另外,与酸碱法精制成成品M相比,采用溶剂法精制成成品M合成促进剂CBS时环己胺:促进剂MBT物质的量比较大,这是因为溶剂法精制成成品M的纯度比酸碱法精制成成品M稍低,需要较多的环己胺溶解杂质。因此环己胺:促进剂MBT物质的量比以2:1为最佳。

2.2.2 反应温度

反应温度对促进剂CBS性能的影响见表7。

从表7可以看出,随着反应温度的升高,促进剂CBS的收率、初熔点和纯度先升高后下降,颜色先变好后变差。这可能是因为反应温度较低时,

表6 原料比对促进剂CBS性能的影响

项 目	环己胺:促进剂MBT物质的量比						
	1.2:1	1.4:1	1.6:1	1.8:1	2.0:1	2.2:1	2.4:1
收率/%	86.6	88.8	91.4	93.7	95.6	94.2	93.7
颜色	灰黄色	灰白色	灰白色	奶白色	奶白色	奶白色	奶白色
初熔点/ $^{\circ}\text{C}$	95.2	96.4	98.1	99.3	99.7	99.9	99.9
纯度/%	96.8	97.4	97.8	99.1	99.3	99.3	99.4

注:反应温度为 $46\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

表7 反应温度对促进剂CBS性能的影响

项 目	反应温度/℃								
	34	36	38	40	42	44	46	48	50
收率/%	89.3	90.6	91.4	92.2	93.3	94.2	95.1	95.2	94.6
颜色	灰白色	灰白色	灰白色	灰白色	灰白色	灰白色	奶白色	奶白色	灰白色
初熔点/℃	95.7	96.2	96.4	96.3	97.4	98.5	99.4	99.3	98.7
纯度/%	98.0	98.1	98.1	98.3	98.6	98.7	99.3	99.3	98.4

注:环己胺:促进剂MBT物质的量比为2:1。

溶剂法精制品M容易生成胺油,且温度高有利于成品M中杂质在母液中的溶解。但若反应温度过高,促进剂CBS被溶解量也会增大,成品促进剂CBS粒径大且容易包裹杂质,从而影响成品促进剂CBS的纯度。当反应温度为46~48℃时,促进剂CBS的收率达到95%以上,颜色较好,为奶白色,初熔点达到99℃,纯度达到99%以上。因此合成促进剂CBS的最佳反应温度为46~48℃。

3 结论

以二丙酮醇为溶剂对粗M进行精制,并研究成品M在促进剂CBS合成中的应用,得到以下结论。

(1)以二丙酮醇对粗M进行精制的最佳工艺条件为二丙酮醇:粗M质量比 3:1,终点温度55℃,降温速度 2.0℃·min⁻¹,洗涤溶剂用量40 mL,母液套用4次后需要进行蒸馏精制,去除杂质,再进行套用。

(2)采用溶剂法精制品M合成促进剂CBS的最佳工艺条件为环己胺:促进剂MBT物质的量比2:1,反应温度 46~48℃。

(3)以二丙酮醇为溶剂精制粗M无废水产生,且生产成本低,具有显著的经济效益和环保效益。

参考文献:

- [1] 付泉. 促进剂绿色生产技术的进展[J]. 橡胶科技, 2022, 20(6): 265-272.
- [2] 王静. 橡胶促进剂M的生产工艺方案对比[J]. 化工设计通讯, 2020, 46(1): 95, 125.
- [3] 安静, 韩毅, 刘秉言. 橡胶硫化促进剂MBT绿色化工艺进展[J]. 中国橡胶, 2015, 31(10): 46-48.
- [4] 张恒, 李素香, 张天, 等. 橡胶硫化促进剂M新型精制工艺研究[J]. 化工科技, 2016, 24(3): 19-24.
- [5] 李辉, 李梁, 高杨. 环保型促进剂TBSI在胶料中的应用研究[J]. 橡胶工业, 2023, 70(1): 36-40.

收稿日期: 2023-05-24

Solvent Refining Process and Application of Accelerator MBT

ZHANG Yang, ZHANG Song, ZHU Guoxu, ZHANG Huaimeng

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

Abstract: The crude accelerator MBT was refined by solvent method, and the application of the refined accelerator MBT in the synthesis of accelerator CBS was studied. The results showed that the optimal process conditions for refining crude accelerator MBT with diacetone alcohol as solvent were as follows: the mass ratio of diacetone alcohol to crude accelerator MBT was 3:1, the terminal temperature was 55℃, the cooling rate was 2.0℃·min⁻¹, the amount of solvent used for washing 100 g of crude accelerator MBT was 40 mL, and the mother solution needed to be distilled and refined after four times of reuse. The optimum process conditions for the synthesis of accelerator CBS from the refined accelerator MBT by the solvent method were as follows: the molar ratio of cyclohexylamine to accelerator MBT was 2:1, and the reaction temperature was 46~48℃. The solvent refining process produced no wastewater and had low production costs, which had significant economic and environmental benefits.

Key words: accelerator; solvent method; refining process; diacetone alcohol; yield; purity; process conditions