促进剂M清洁生产工艺技术进展

王奎亮, 王爱娇, 常淑娟

(河南省开仑化工有限责任公司, 河南 安阳 456400)

摘要: 总结国内外促进剂M技术开发状况, 讨论酸碱法、溶剂萃取法及溶剂酸碱法后处理工艺的利弊。促进剂M无废水清洁生产新工艺的特点是无废水、流程短、操作简单、无腐蚀、环保安全以及产品质量好、收率高, 具有广阔的市场前景。

关键词: 促进剂M; 清洁生产工艺; 溶剂萃取法; 高压催化缩合

随着近年来我国橡胶助剂工业的快速发展以及国外市场的需求, 绿色环保成为橡胶助剂产业的关注点。目前, 许多化工企业因无法处理大量的高浓度废水被列入环保治理黑名单, 部分企业被环保部门关停或限期整改, 产量大幅下降。作为硫化促进剂中产量和销售量最大的品种, 促进剂M的清洁生产是未来发展的必然趋势。

1 国内外技术开发状况

促进剂M (MBT), 化学名称2-巯醇基苯并噻唑, 外观为淡黄色或灰白色粉末, 是一种主要的酸性硫化促进剂, 其硫化温度低, 在胶料中易分散、不污染, 具有中等的硫化速度, 与其他硫化剂 (如硫化剂DM和TMTD等碱性硫化剂) 并用可以达到更高的活性。促进剂M直接用于制造钢丝子午线轮胎和其它工业橡胶制品, 能提高橡胶制品的物理性能; 促进剂M也是生产其他促进剂 (如促进剂DM, CZ和NOBS等) 的主要原材料, 是目前市场上需求量较大的一种促进剂。

目前我国促进剂M生产均采用苯胺、二硫化碳和硫黄为原料的高压合成法, 根据后处理方法的不同又分为酸碱法、溶剂萃取法及溶剂酸碱法等。酸碱法因具有技术条件要求不高、操作方法易掌握、色泽均一、成本低的特点被广泛应用。其缺点是要用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, 吨产品会产生60~80 t

高浓度废水, 废水处理难度极大, 不符合国家环保政策, 且设备腐蚀严重, 但我国仍有90%的促进剂M生产企业采用酸碱法。溶剂萃取法不产生任何废水, 属清洁生产工艺, 但技术条件和安全措施要求较高, 目前只有河南省开仑化工有限责任公司等少数几个厂家采用该工艺。溶剂酸碱法工艺路线长而复杂, 且有废水产生, 虽然产品质量较好, 但生产成本较高, 鲜有厂家使用。

目前国外多数企业粗促进剂M后处理工艺仍然以酸碱法为主, 辅以溶剂萃取法来提高产品质量, 工艺路线长且有大量废水产生。近年来, 我国部分促进剂M生产企业在原材料及工艺方面采取了多种措施, 有效减小了原材料消耗, 降低了生产成本。

2 促进剂M清洁生产新工艺

随着科学技术进步, 国内外对促进剂M合成技术进行了大量的研究, 主要集中在减小污染和提高产品质量等方面。我公司与河南省科学院高新技术研究中心联合, 借鉴国外先进经验, 结合现有溶剂萃取法生产技术, 研制了年产1万t无废水清洁生产促进剂M新工艺 (简称新工艺)。新工艺最大的优点是无废水, 流程短, 操作简单, 无腐蚀, 环保安全, 质量好。国内多家客户应用后均认为, 用新工艺法促进剂M作原料生产的其它促进剂 (促进剂DM, CZ和NOBS等) 质量和收率都优于溶剂酸碱法促进剂M作原料的产品。

新工艺采用有机溶剂全封闭快速回收利用系统和清洁生产提纯技术,关键设备进行了技术改造,反应更加充分,并使副产物能够全部与物料分离,萃取溶剂甲苯快速精馏回收循环使用,同时引入惰性气体保护技术。新工艺具有如下特点。

2.1 反应设备及工艺改进

原工艺的反应原料在高压合成反应釜中接触不充分,反应时间延长,副产物增多。由于原工艺是高压反应且有硫化氢气体产生,要求高压反应釜密封性能和安全性好;新工艺进一步提高了高压反应釜的密封性能。原工艺增加的传质传热装置使反应釜内压力增大,新工艺在高压合成工序中增加了搅拌装置,使物料能够充分反应,反应时间缩短。新工艺与原工艺合成反应时间和产品纯度对比见表1。

表1 新工艺与原工艺的合成反应时间和产品纯度对比

项目	新工艺	原工艺
合成反应时间/h		
1 [#] 试验	3.6	5.3
2 [#] 试验	3.4	5.5
3 [#] 试验	3.5	5.0
平均值	3.5	5.3
产品纯度/%		
1 [#] 试验	90	85
2 [#] 试验	93	81
3 [#] 试验	85	79
平均值	89	82

从表1可以看出:新工艺合成反应时间缩短,促进剂M纯度明显提高,新工艺明显更具优势。在促进剂M合成过程中,反应温度对产品质量有很大影响。温度太高容易使产品碳化,副产物增多;温度太低反应不完全,黄色树脂增多,影响后处理过程。所以,精确控制高压合成工序技术参数,对提高产品质量、降低能耗、提高经济效益具有重要的意义。新工艺对高压合成温度测量系统进行了改进,并将高压反应釜的升温装置由原来的电加热系统改进为油浴加热系统,系统温度均匀稳定,无过热现象,避免出现物料烧结碳化现象。新工艺还在控制过程中采用了自动化操作,增加了过程工艺参数控制的准确性。

新工艺高压合成的物料直接放入萃取剂中进行固液分离。新工艺摒弃了原工艺的抽滤槽,采用了离心机,使固液分离后的物料比原工艺物料含水量降低5~6倍,缩短了烘干工序时间。新工艺无结晶过程,全封闭操作,节能省力。新工艺高温物料骤冷形成粉状,物料烘干后直接过筛包装,省去粉碎环节,减小了粉尘污染。

2.2 后处理工艺改进

在原促进剂M生产工艺中,高压合成的粗促进剂M在结晶池中冷却结晶,大块物料破碎后进行萃取,工艺长,萃取不充分;同时在冷却的过程中有挥发性气体溢出,污染环境。

新工艺高压合成的物料直接放入萃取釜内进行萃取,采用惰性气体保护,解决了萃取过程中高温物料与易挥发萃取剂接触易爆炸的问题。物料萃取充分,提高了粗促进剂M的纯度,节约了资源,保障了清洁生产。

新工艺萃取后,固液密闭分离、洗涤,减少了溶剂挥发对空气的污染,操作时间由原来的4 h缩短到1 h。物料不粉碎,过筛包装,粉尘污染减少。

2.3 全封闭的萃取剂回收循环使用系统

此外,新工艺添加了制氮设备,生产更加安全,建成了全封闭的甲苯回收循环使用系统,减少了溶剂挥发对环境的污染,实现了萃取工艺的清洁生产。

3 促进剂M生产工艺发展

促进剂M生产工艺的研发方向是:研究反应动力学,调整催化体系,提高反应收率,降低三废排放,开发替代酸碱法的溶剂精制法,杜绝含盐废水的产生,达到提高产品质量、实现清洁生产的目的。

3.1 高压催化

目前促进剂M合成收率较低,一般粗促进剂M的收率为85%左右,造成资源浪费及环境污染,因此首先要选出适合反应的催化剂,提高合成反应速度,缩短合成反应时间,降低副产物的产量,将合成反应收率提高到95%以上,然后进一步探讨合成反应中催化剂用量、反应时间、加料因数、投料比

例、反应温度、反应压力、反应时间、搅拌等因素的影响,从而确定合成工艺的优化条件,减少副产物的产生,最后考虑副产物(苯并噻唑、二苯基硫脲、苯胺基苯并噻唑等)的循环套用,进一步提高合成反应的收率。

高压合成中增加搅拌装置,可以加强物料流动性,强化传质传热效果,减少树脂状杂质的生成,提高促进剂M的纯度和收率。目前国内大多数高压合成厂家采用1500 L小高压釜,生产效率低。加装搅拌装置应注意压力容器的密封性问题,反应物料中有二硫化碳等易燃易爆物质,存在安全风险。安全性能高的带搅拌装置的大容量高压釜可有效提高单釜产能,提高反应效率,应作为研发重点。

3.2 新型溶剂法精制

溶剂萃取法可以杜绝废水的产生,实现促进剂M的清洁生产,选择合适的溶剂已是行业关注的焦点。目前可供选择的有机溶剂有二甲苯、二硫化碳、苯胺、甲苯、苯和四氯化碳等。

二硫化碳虽然对树脂溶解度大,萃取效果好,

但沸点低、易挥发、易产生静电,操作难度大及安全控制方面问题突出。苯胺沸点高,毒性大,回收利用难度大,会造成物料中苯胺残存量增大。无论是二硫化碳还是苯胺作为萃取剂,都可在萃取后直接作为原料加入高压釜中进行缩合反应。苯和甲苯溶剂对树脂的溶解度稍小,易燃易爆,安全性差,对环境具有危害。因此,选择环保、安全、高效的新型有机溶剂是溶剂法提纯促进剂M的关键。

4 结语

随着汽车、轮胎与橡胶工业的迅猛发展,我国已经成为全球最大的轮胎生产和耗胶国,由此拉动和刺激了我国橡胶助剂生产与消费快速增长,橡胶助剂需求潜力巨大。随着环保意识的不断增强,橡胶轮胎行业对橡胶助剂的高效、环保要求越来越高,橡胶助剂行业实行清洁生产工艺刻不容缓。促进剂M作为需求量较大的促进剂和促进剂原料,其无废水清洁生产新工艺、流程短、操作简单、无腐蚀、环保安全以及产品质量好、收率高,具有广阔的市场前景。

Technology Progress in Clean Production of Accelerator M

Wang Kuiliang, Wang Aijiao, Chang Shujuan

(Henan Kailun Chemical Co., Ltd., Anyang 456400, China)

Abstract: This paper provides an overview on the technology development status of accelerator M both at home and abroad. In particular, the advantages and disadvantages of the post treatment processes are discussed, including the acid-base method, solvent extraction and the acid-base extraction with solvents. The advantages of the new clean production process are: no waste water, quick process, high yield, easy operation, non-corrosive and environmentally safe. The products possess high quality and have broad market prospects.

Keywords: accelerator M; clean production process; solvent extraction; high-pressure catalytic condensation

欢迎参加“圣奥杯”第九届全国橡胶助剂生产及应用技术
研讨会(2013年5月9-12日 南京)