

# 促进剂M的生产工艺技术

吴举祥

(中国石化南京化学工业有限公司, 江苏 南京 210048)

**摘要:** 介绍促进剂M的生产工艺技术以及生产过程中“三废”的产生和处理方法。促进剂M的主要生产方法为以苯胺为原料的高压合成法; 苯胺法(间歇法)和苯胺/硝基苯法(连续法), 2种方法的收率分别约为85%和89%。促进剂M生产过程中产生的废气硫化氢可制成硫酸或液态硫; 废渣目前用作混凝土添加剂或用于防水卷材, 今后向制作热塑性树脂和硫化剂发展; 废水经电解氧化预处理与生化处理后达标排放。

**关键词:** 促进剂M; “三废”处理; 苯胺法; 苯胺/硝基苯法; 硫化氢

促进剂M作为橡胶的超速促进剂, 兼有增塑剂功效, 是重要的橡胶助剂。促进剂M在橡胶工业中的用途较广, 消耗量大, 同时也是合成其他高效性促进剂(如次磺酰胺类促进剂)的母体。但目前促进剂M的生产工艺有欠缺, 尤其是生产过程中产生的母液废水、硫化氢气体污染严重, 后处理环节较薄弱, 严重制约了其发展。业内专家认为, 在“十二五”期间, 我国应开发和推广进剂M的清洁生产工艺, 加强生产过程中的“三废”治理、降低原料消耗, 这是促进剂M生产发展的根本出路。

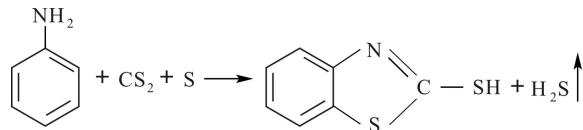
## 1 促进剂M的合成方法

按原料分, 促进剂M的合成方法有10多种<sup>[1]</sup>, 如苯胺法(又称高压法)、邻硝基氯苯法(又称常压法)、N-甲基苯胺法、N,N-二甲基甲酰胺法、苯并噻唑法等, 但多数方法因为收率低和成本高等原因而没有实现工业化, 实现工业化的方法有苯胺法和邻硝基氯苯法。邻硝基氯苯法由于原料成本高, 且生产过程产生大量的难以处理的高盐含量废水, 国内外已基本淘汰。目前促进剂M的生产基本上采用以苯胺为原料的高压合成法。

以苯胺为原料的高压合成法主要有2种, 一是纯苯胺系统的间歇生产法(也称闷罐法), 目前国内大部分厂家采用此法; 另一种是以硝基苯代替部分苯胺的连续化生产法, 据报道, 目前国内仅有中国石化南京化学工业有限公司采用此法。

### 1.1 苯胺法(间歇法)

苯胺法是将一定比例的苯胺、二硫化碳、硫黄一次性投入高压反应釜, 升温后, 保持反应温度在250~260 °C以及压力在9~10 MPa下反应, 生成粗品促进剂M和废气硫化氢, 然后降温降压, 废气硫化氢经吹扫, 通过克劳斯焚烧炉焚烧回收硫黄, 粗品促进剂M经酸碱法或溶剂法提纯后制得成品促进剂M。该法间歇生产, 操作频繁, 存在易燃易爆问题, 有毒有害气体容易泄漏, 安全性以及环境较差; 物料混合性不好, 以苯胺计的收率较低, 为85%左右。苯胺法合成促进剂M的反应式如下:



### 1.2 苯胺/硝基苯法(连续法)

苯胺/硝基苯法(连续法)<sup>[2-4]</sup>: 苯胺、硝基苯和回收套用的苯并噻唑按一定质量比混合, 配成原料NEX(硝基苯质量占NEX质量的0~40%), 二硫化碳和硫黄混合配成原料CAS, 然后2种物料由高压泵按一定比例打入高压反应釜, 在温度220~280 °C和压力7 MPa下反应, 生成的促进剂M、苯并噻唑、硫化氢等混合物从高压釜经减压后排入气提塔, 气提后, 液相物制得粗品促进剂M, 粗品促进剂M经酸碱法或溶剂法提纯后制得成品促进剂M; 气相物经冷却、冷凝后回收苯并噻唑和二硫化碳,

硫化氢气体送焚烧设备制备硫酸和副产蒸汽。该法实现了连续化操作和安全联锁，自控程度高，生产操作环境和安全性好，物料的混合性优于间歇生产，且实现了苯并噻唑的回收套用，以苯胺计的收率为89%左右，当前正探索通过加设反应釜搅拌装置加强物料混合<sup>[5]</sup>，调整硝基苯质量占NEX质量的比例<sup>[2]</sup>，采用可降温降压、提高产率和减少副产物的催化剂<sup>[6]</sup>来优化生产工艺，进一步提高产品收率。

苯胺/硝基苯法合成促进剂M的反应式如下：

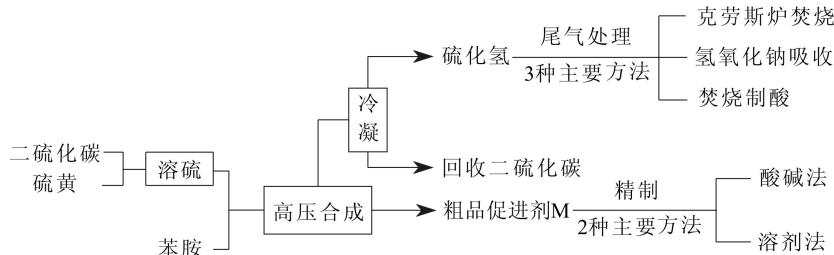
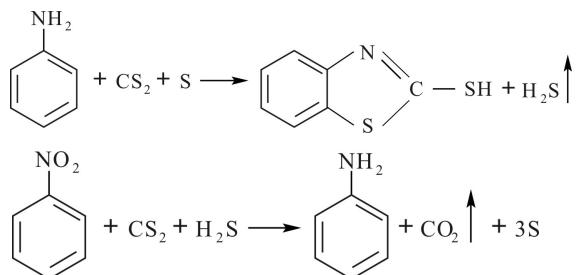


图1 苯胺法(间歇法)生产工艺流程

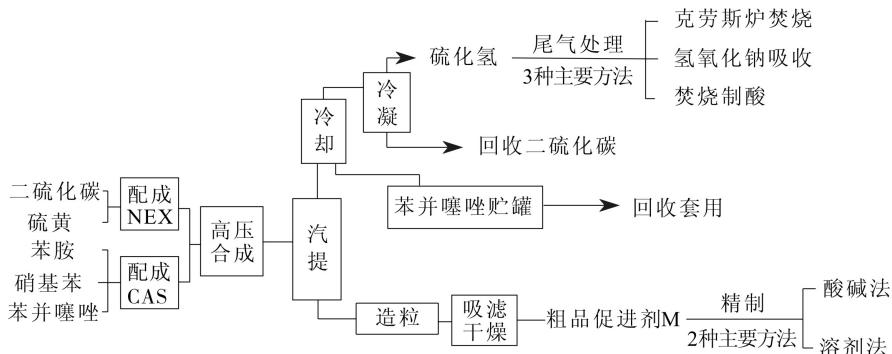


图2 苯胺/硝基苯法生产工艺流程

合成反应过程中产生的酸性硫化氢气体，废水和废渣是在粗品促进剂M的精制过程中产生的。酸碱法精制促进剂M是将高压合成生成的熔融粗品促进剂M经碱溶(加氢氧化钠)、变化(加硫酸)、中和(加硫酸)、脱水、干燥后得到成品促进剂M，

## 2 促进剂M生产工艺过程及“三废”的产生和处理

### 2.1 生产工艺流程

#### 2.1.1 苯胺法

苯胺法生产工艺流程如图1所示。

#### 2.1.2 苯胺/硝基苯法

苯胺/硝基苯法生产工艺流程如图2所示。

#### 2.1.3 苯胺/硝基苯法与苯胺法生产工艺对比

苯胺/硝基苯法与苯胺法生产工艺对比见表1。

### 2.2 “三废”的产生和处理

#### 2.2.1 产生

由苯胺法和苯胺/硝基苯法的生产工艺流程可知，促进剂M生产过程中产生的废气主要是高压

因此废水的主要成分是酸碱中和过程中产生的高盐含量废水，废渣主要是变化时析出的在高压合成反应中生成的焦油状大分子树脂。溶剂法精制促进剂M是高压合成的熔融粗品促进剂M经水冷却、造粒、吸滤、干燥后得到粒状粗品促进剂M，再经溶

表1 苯胺法与苯胺/硝基苯法生产工艺对比

项 目	苯胺/硝基苯法（连续法）	苯胺法（间歇法）
产品质量与收率	硝基苯参与反应，副产物多，实现了苯并噻唑的回收套用，以苯胺计的收率约89%。	产品质量优于苯胺/硝基苯法，物料混合性差，以苯胺计的收率约85%。
工艺安全性	连续化操作，联锁、自控程度高，安全性能好。	间歇生产，操作频繁，易燃易爆，有毒有害气体容易泄漏，生产环境差。
能耗	硝基苯参与反应，放出的大量热可为进一步反应提供热量，节约能耗。	能耗较苯胺/硝基苯法高。
设备投资与占地规模	连续化生产，占地面积小，投资较少。	反应釜多，占地面积大，投资较大。

剂（主要有甲苯、异丙醇、苯胺、二硫化碳等）提取后制得成品促进剂M，废水主要是在吸滤、干燥过程中产生含一定量促进剂M、苯胺等有机物的废水，废渣主要是溶剂萃取的在高压合成反应中生成的焦油状大分子树脂。

## 2.2.2 处理

### 2.2.2.1 硫化氢气体

硫化氢气体的处理方法主要有3种。（1）克劳斯炉焚烧法：促进剂M合成反应高压釜排出的硫化氢气体经分配罐后压力降低到0.1 MPa，严格控制进入燃烧转化炉气体的混合比例，气体在转化炉上层，经部分燃烧形成单质硫和二氧化硫的混合气体后，通过下层填有铝钒土触媒的催化剂层使二氧化硫全部转化成单质气态硫蒸汽，由单质气态硫蒸汽冷凝回收的液态硫供促进剂M车间溶硫工段作原料使用，燃烧尾气经水洗、碱洗后由35 m高烟囱排出。（2）氢氧化钠吸收法：用氢氧化钠溶液吸收硫化氢气体，制成副产品硫化钠或硫化氢钠，由于硫化氢气体中夹带部分有机杂质，副产品成色很差，且气味恶臭，不能满足环保和商品化要求。（3）硫化氢焚烧制酸法<sup>[7, 8]</sup>：中国石化南京化学工业有限公司将缓冲罐的含硫化氢气体减压至2 kPa，送入焚烧炉，与空气鼓风机送入焚烧炉的空气混合后燃烧，控制焚烧炉中的空气为过剩气体，保证硫化氢完全燃烧。燃烧气体经净化处理、转化、干燥吸收等工序生成硫酸，高温炉气经水管废热锅炉回收高温热能，生产255 °C × 3.82 MPa中压饱和蒸汽。

### 2.2.2.2 废水

由酸碱法精制粗品促进剂M时产生大量的高盐含量废水，生产1 t促进剂M约产生20 t废水，该废水可生化性差，后续处理难度大，有些企业采用蒸

发与生化相结合，使盐获得循环利用，但此法成本高，不宜工业化。用溶剂法精制粗品促进剂M时，在吸滤、干燥过程中产生含一定量促进剂M、苯胺类等有机物的废水，此废水的化学需氧量（COD）一般为3500 mg·L<sup>-1</sup>左右，由于废水COD较高，其中促进剂M等物质对生物具有相当的毒性，因而处理难度很大<sup>[9]</sup>，目前含促进剂M废水的处理工艺一般仅限于试验研究阶段。中国石化南京化学工业有限公司采用“电解氧化预处理与生化相结合”工艺处理含促进剂M的废水取得了很好的效果<sup>[5]</sup>。电解氧化技术由过氧化氢与催化剂的亚铁离子构成氧化体系，在亚铁离子催化作用下，过氧化氢产生的羟基自由基能引发和传播自由基链反应，加快有机物和还原性物质的氧化，形成相对分子质量不大的中间产物，能够改变废水的可生化降解性。通过电解氧化技术进行预处理，可将废水的COD降至合适的范围。具体操作流程如下：先将COD约3200 mg·L<sup>-1</sup>的粗品促进剂M精制工艺产生的废水收集至池中，混合均匀，调节pH值至2~4，经沉淀压滤去除固体成分，送入还原釜中，加入铁粉还原，再经沉淀压滤，去除铁泥，以4 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>的流量连续进入电解塔电解氧化，每个电解塔的电流控制在20~30 A之间、双氧水流量控制在50 L·h<sup>-1</sup>左右，经电解氧化降解大部分有机物污染物后，废水的COD降至640 mg·L<sup>-1</sup>左右，降解率达到80%；经生化处理，出水达到规定的排放标准。

### 2.2.2.3 废渣

促进剂M生产过程中产生的废渣成分复杂，呈焦油状，处理难度大。目前只有部分企业提取废渣中的部分促进剂M。由于从废渣中提取部分促进剂M既不环保也不经济，所以多数企业都是将废渣转移到基建行业综合利用，即将促进剂M生产废渣加

入混凝土中作混凝土添加剂，或将其掺入沥青中制成低档防水卷材，这种防水卷材（包括沥青油毡）现已不能适应市场需求。上述促进剂M生产废渣的处理和利用效果均不是很理想，废渣中促进剂M的含量还是很大，浪费严重。为此，华南理工大学与鹤壁助剂厂合作开发出2种新方法<sup>[10]</sup>：（1）以促进

剂M生产废渣为原料，加入苯酚和甲醛共聚合成热塑性树脂；（2）针对促进剂M生产废渣含有大量噻唑类、树脂类和苯胺类等交联物质的情况，将促进剂M废渣用作硫化剂。

促进剂M生产过程中“三废”产生及处理的总体概况见表2。

表2 促进剂M生产过程中“三废”产生及处理概况

项目	废气	废水	废渣
产生	高压合成反应过程中产生的硫化氢气体（含少量二硫化碳）。	(1) 酸碱法精制粗品促进剂M：废水主要是酸碱中和过程中产生的高盐含量废水，产生量 $20\text{ t}\cdot\text{t}^{-1}$ ；(2) 溶剂法精制粗品促进剂M：废水主要是在吸滤、干燥过程中产生的含一定量促进剂M、苯胺类等有机物的废水，产生量 $7\text{ t}\cdot\text{t}^{-1}$ 。	主要是采用酸碱法或溶剂法精制粗品促进剂M产生的焦油状大分子树脂。
处理方法	(1) 克劳斯焚烧法：转化率约97%，回收硫黄过程中管道易发生堵塞；尾气恶臭且水洗、碱洗产生大量废水；(2) 氢氧化钠吸收法：该法由于硫化氢气体中夹带部分有机杂质，副产品成色很差，且气味恶臭，不能满足环保和商品化的要求；(3) 焚烧制酸法：转化率99.7%，在制备硫酸的同时副产 $255\text{ }^{\circ}\text{C}\times 3.82\text{ MPa}$ 中压饱和蒸汽。	(1) 酸碱法产生的高盐含量废水可生化差，后续处理难度大，采用蒸发与生化相结合，可使盐获得循环利用，但处理成本高，不宜工业化；(2) 电解氧化预处理与生化相结合，处理后的水达标排放。	(1) 移至基建行业实现综合利用，效果不是很理想；(2) 合成热塑性树脂或作硫化剂，还处在研究阶段。

### 3 结语

促进剂M为重要的橡胶促进剂及其他促进剂原料，目前国内生产技术落后，造成的环境污染严重，制约了整个促进剂行业的发展，因此加大促进剂M的成套清洁生产工艺开发及应用十分重要。鉴于目前苯胺法收率低、能耗高、自动化程度和安全性能低的特点，苯胺/硝基苯法的釜式连续化清洁生产技术的改进意义重大。加设反应釜搅拌装置、调整硝基苯与NEX质量比、开发可降温降压以及提高产率和减少副产物的催化剂、采用产生废水少的溶剂萃取法精制粗品、开发新的硫化氢尾气焚烧制酸和副产蒸汽技术、采用电解氧化预处理与生化相结合技术处理废水、探索废渣循环利用新工艺是促进剂M清洁生产技术开发的方向。

### 参考文献：

- [1] 尹志刚, 陈培同, 钱恒玉. 促进剂M的合成及其应用进展[J]. 合成橡胶工业, 2007, 30 (5) : 398-402.
- [2] 吴举祥. 连续化合成粗品硫化促进剂M工艺的改进[J]. 江苏化工, 2007, 35 (1) : 49-51.
- [3] Adolf S, Bardo B. Method of Preparing 2-mercaptopbenzothiazole and Benzothiazole[P]. USA: USP 5276206, 1994.
- [4] Michael P R, Russell E M J. Method for the Production of 2-mercaptopbenzothiazole[P]. USA: USP 6222041B1, 2001.
- [5] 吴举祥. 促进剂M合成工艺的技术进展[J]. 化学工业与工程技术, 2009, 30 (5) : 44-47.
- [6] 吴其建, 沈彬, 戴杰. 酸催化制备2-巯基苯并噻唑[J]. 化工中间体, 2005, (9) : 14-16.
- [7] 童光和. 50kt/a硫化氢制酸装置的生产实践[J]. 硫酸工业, 2010, (5) : 36-44.
- [8] 张青. 50kt/a硫化氢制酸装置设计简介[J]. 硫酸工业, 2006, (2) : 22-25.
- [9] 李江华, 龙泽波, 许亮等. 复合优势菌技术处理M废水[J]. 城市环境与城市生态, 2002, 15 (2) : 21-25.
- [10] 刘安华, 张利利, 温永向. 促进剂M的生产及其废渣利用[J]. 橡胶工业, 2005, 52 (12) : 728-730.

## Production Technology of Accelerator M

Wu Juxiang

( Sinopec Nanjing Chemical Industrial Co., Ltd., Nanjing 210048, China )

**Abstract:** The production technology of accelerator M and the waste treatment processes are introduced. The main production technology is high pressure synthesis by using aniline as the raw material, including the batch aniline process and continuous aniline/nitrobenzene process, which have the production yields of approximately 85% and 89%, respectively. The waste hydrogen sulfide generated by the production process can be used to produce sulfuric acid or liquid sulfur. The solid waste is currently used as additive in concrete and waterproofing membrane, and is under development to produce thermoplastic resin and cross-linking agent. The wastewater is pretreated by electrolytic oxidation process and then treated by a biochemical process to meet the discharge standards.

**Keywords:** accelerator M; waste treatment; aniline process; aniline/nitrobenzene process; hydrogen sulfide

信息 · 资讯

### 邓禄普成为空客A400M军用大型运输机原配轮胎供应商

日前，邓禄普航空轮胎有限公司宣布，将向空中客车公司A400M军用大型运输机供应原配轮胎。

A400M军用大型运输机的首个订单客户是法国空军。该机的原配轮胎采用了邓禄普新开发的抗外物损伤轮胎（缩写FOD）技术制造。采用该技术生产的斜交轮胎胎侧具有更好的抗外物致损能力，适应简易机场的起飞和降落；胎面采用先进材料，耐磨、抗刺扎性能好。这种新型轮胎将为A400M军用大型运输机在简易机场或紧急情况下的起降提供强有力

保障。

A400M军用大型运输机是欧盟自行设计、研制和生产的新一代军用运输机，也是目前欧盟最大的武器联合研制项目。A400M军用大型运输机与美国C-130“大力神”军用运输机属同一级别，其载质量和续航能力超过“大力神”以及法德联合研制的C-160“协同”军用运输机。

A400M军用大型运输机已有超过180架的订单，客户来自比利时、法国、德国、卢森堡、马来西亚、西班牙、土耳其和英国。 邓海燕

欢迎订阅2014年《橡胶科技》，欢迎向《橡胶科技》投稿！