

促进剂DCBS两步法合成工艺的研究

安静,孟庆保,朱军

(天津市绿色橡胶助剂企业重点实验室,天津 300270)

摘要:研究促进剂DCBS两步法(成盐反应和氧化反应)合成工艺。促进剂DCBS两步法优化合成工艺为:成盐反应中,促进剂M钠盐与二环己胺(物质的量比为1:1)在稀硫酸存在的条件下进行反应,促进剂M钠盐密度为 $1.015\sim 1.025\text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$,反应温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,生成促进剂M-二环己胺盐,反应收率达到98%以上;氧化反应中,促进剂M-二环己胺盐被次氯酸钠(有效氯质量分数为0.14)氧化,反应温度为 $40\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$,生成促进剂DCBS,产品收率达90%,反应结束后70%的氧化反应母液循环套用。促进剂DCBS两步法合成工艺解决了三滴法合成工艺操作复杂、控制困难及原料消耗量高的缺点,经济效益显著。

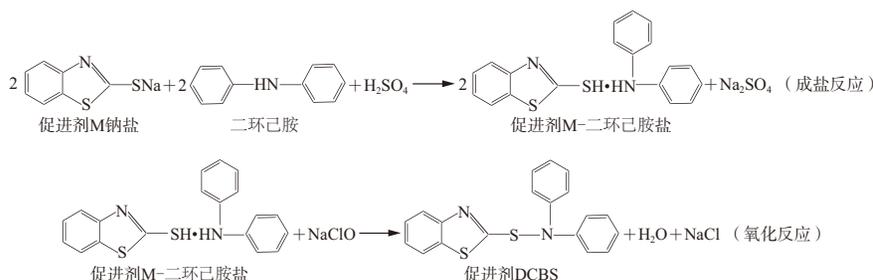
关键词:促进剂DCBS;两步法;成盐反应;氧化反应;合成工艺

中图分类号:TQ330.38⁺5;TQ24 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2016)05-09-04

促进剂DCBS化学名称为N,N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺,分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_2$,是一种迟效性次磺酰胺类促进剂,适用于高活性补强剂用量较大的胶料,可赋予胶料良好的物理性能和动态力学性能,在胶料中的用量一般为0.5~2份。促进剂DCBS是为引进子午线轮胎用原材料国产化研制的产品,其生产工艺尚不成熟。目前促进剂DCBS合成工艺大多为三滴法,即以异丙醇为反应介质,同时滴加促进剂M钠盐、稀硫酸和次氯酸钠,与二环己胺反应生成促进剂DCBS。此工艺具有不足之

处:(1)为保证二环己胺反应完全,促进剂M钠盐通常大大过量,但促进剂M转化率仅为80%,反应收率低;(2)促进剂M钠盐、稀硫酸和次氯酸钠3种原料需同时滴加,但滴加速度不同,操作难度较大,生产过程不易控制,3种原料滴加速度对反应收率、产品质量和原料消耗量影响较大;(3)原料消耗量偏大,如氧化剂次氯酸钠用量比理论用量高40%左右;(4)产生大量高化学需氧量(COD)废水。

本工作采用的促进剂DCBS两步法合成反应原理如下。



促进剂DCBS两步法合成工艺即第1步成盐反应为:促进剂M钠盐先与二环己胺反应生成促进剂M-二环己胺盐;第2步氧化反应为:促进剂M-二环己胺盐被氧化生成促进剂DCBS。促进剂DCBS两步法合成工艺避免了促进剂M钠盐过量造成的浪费,简化了控制过程,控制难度大大降低,工艺稳定

作者简介:安静(1982—),女,天津人,科迈化工股份有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶助剂的开发工作。

性提高。

1 实验

1.1 主要原材料

促进剂M(质量分数不小于0.985)和次氯酸钠(有效氯质量分数为0.17),科迈化工股份有限公司产品;液碱(氢氧化钠质量分数为0.30)、稀硫酸(硫酸质量分数为0.10)、异丙醇(质量分数不小

于0.99)和二环己胺(质量分数不小于0.99),工业级,市售品。

1.2 主要设备与仪器

SF-5型成盐釜和SF-10型氧化釜,上海互佳仪器设备有限公司产品;BT300m型计量泵,保定兰格恒流泵有限公司产品;雷磁PHS-25型在线酸度计,上海仪电科学仪器股份有限公司产品;Agilent 1200型液相色谱仪(HPLC),安捷伦科技有限公司产品。

1.3 反应步骤

(1) 成盐反应

将二环己胺加入到反应器中,滴加稀硫酸,然后滴加促进剂M钠盐,持续至反应液pH值达到7时即为反应终点,生成促进剂M-二环己胺盐。

(2) 氧化反应

将促进剂M-二环己胺盐加入到装有母液的反应器中,充分搅拌,滴加氧化剂次氯酸钠,根据pH值变化判定反应终点。反应结束后,将反应液抽滤、水洗、过滤、干燥,得到促进剂DCBS。

2 结果与讨论

2.1 成盐反应

成盐反应在促进剂M与二环己胺物质的量比为1:1的条件下进行。

2.1.1 促进剂M钠盐密度

成盐反应中促进剂M钠盐密度直接影响反应收率。促进剂M钠盐密度对反应收率的影响如表1所示(成盐反应温度为50℃)。从表1可以看出:促进剂M钠盐密度的最佳范围为1.015~1.025 $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$;促进剂M钠盐密度大于1.025 $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时,反应收率较低,这是因为促进剂M钠盐密度过大,反应产物促进剂M-二环己胺盐在反应釜中固含量过大,溶液不能充分搅拌,反应不充分,且后处理难度增大。促进剂M钠盐密度小于1.015 $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时,产能过低。

表1 促进剂M钠盐密度对反应收率的影响

序号	促进剂M钠盐密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	反应收率/%
1	1.015	99.0
2	1.020	98.0
3	1.025	98.5
4	1.030	95.0

2.1.2 反应温度

成盐反应温度对促进剂M-二环己胺盐在溶液中的溶解度和反应速度影响较大。成盐反应温度对反应收率的影响如图1所示(促进剂M钠盐密度为1.020 $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)。从图1可以看出:成盐反应温度过低,反应收率较低,这是因为反应速度慢,促进剂M-二环己胺盐析出速度较慢,反应不彻底;成盐反应温度过高,促进剂M-二环己胺盐在溶剂中的溶解度增大,同样会影响反应收率。成盐反应温度宜为50℃。

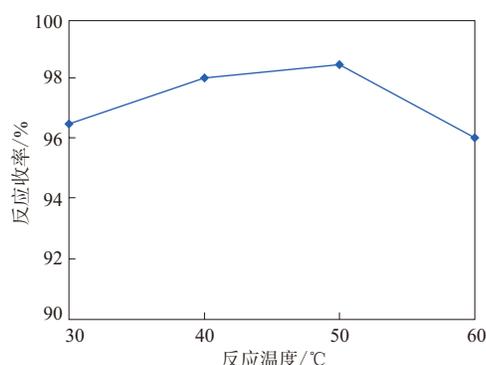


图1 成盐反应温度对反应收率的影响

2.2 氧化反应

2.2.1 氧化剂有效氯质量分数

将次氯酸钠稀释,配置成有效氯质量分数不同的氧化剂。氧化剂有效氯质量分数对产品浓度和反应收率的影响如图2所示(促进剂M钠盐密度为1.020 $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$,成盐反应温度为50℃,氧化反应温度为40℃)。从图2可以看出:氧化剂有效氯质量分数对产品纯度和反应收率影响较大;氧化剂有效氯质量分数过大,生成的副产物多,产品纯

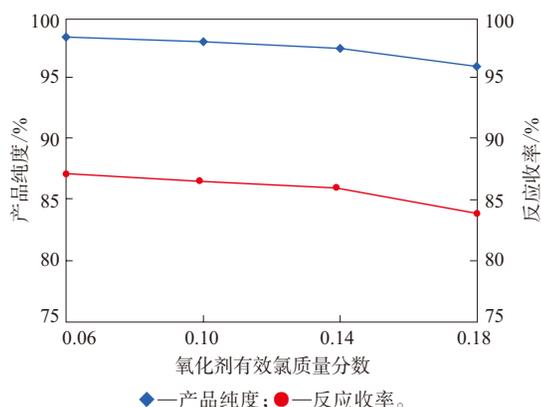


图2 氧化剂有效氯质量分数对产品纯度和反应收率的影响

度及反应收率降低;氧化剂有效氯质量分数过小,设备利用率低。氧化剂有效氯质量分数宜为0.14。

2.2.2 反应温度

氧化反应温度对产品纯度和反应收率的影响如表2所示(促进剂M钠盐密度为 $1.020 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$,成盐反应温度为 $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$,氧化剂有效氯质量分数为0.14)。从表2可以看出:氧化反应温度为 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,反应收率低,这是因为反应速度慢造成反应不充分;氧化反应温度为 $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,产品纯度和反应收率均较低,环己胺不溶物质量分数不合格,而且反应温度高时氧化剂消耗量大,易造成反应过氧化,严重影响产品质量和原料消耗量。氧化反应温度宜为 $40 \sim 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

表2 氧化反应温度对产品纯度和反应收率的影响

序号	反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	产品纯度/ %	反应收率/ %	环己胺不溶物 质量分数
1	30	98.3	80.0	合格
2	40	98.0	86.5	合格
3	50	97.6	86.2	合格
4	60	95.0	83.0	不合格

2.3 母液套用量

由于合成工艺中使用异丙醇水溶液作为反应介质,会造成产品溶解在母液中,导致整体反应收率偏低。因此有必要将母液套用以提高反应收率。将成盐反应母液全部用于氧化反应母液配制,氧化反应母液部分套用至下次反应中。氧化反应母液套用量对产品纯度及反应收率的影响如表3所

示(促进剂M钠盐密度为 $1.020 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$,成盐反应温度为 $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$,氧化反应温度为 $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$,氧化剂有效氯质量分数为0.14)。从表3可以看出:氧化反应母液套用量较大时,循环套用几次后产品纯度明显降低;母液套用量较小时,随着循环套用次数增加,反应收率增长缓慢。氧化反应母液套用量宜为70%。

表3 母液套用量对反应收率及产品纯度的影响

套用次数	产品纯度/ %	反应收率/ %	环己胺不溶物 质量分数
套用量50%			
1	98.7	85.0	合格
2	98.1	86.5	合格
3	98.2	87.3	合格
4	97.8	87.8	合格
套用量70%			
1	98.3	85.4	合格
2	98.6	87.6	合格
3	98.3	88.8	合格
4	97.6	89.5	合格
套用量90%			
1	98.8	85.6	合格
2	98.5	87.9	合格
3	97.9	89.3	合格
4	96.8	92.0	不合格

2.4 工艺流程

优化工艺条件后,经过放大设计和反复试验确定的促进剂DCBS两步法合成工艺流程如图3所示。

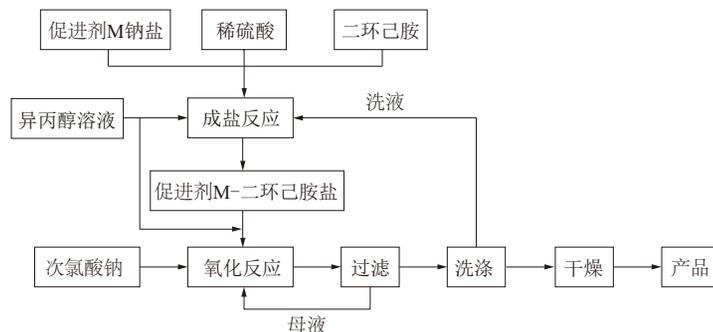


图3 促进剂DCBS两步法合成工艺流程

2.5 成本分析

每批循环母液套用40次左右,促进剂DCBS收率最高可达90.2%,产品纯度、熔点及环己烷不溶物质量分数均达标。经成本核算,各项消耗量指标均有所下降,每吨促进剂DCBS生产成本可节约

400元左右,经济效益显著。

3 结论

(1) 促进剂DCBS两步法合成优化工艺为:成盐反应在促进剂M钠盐与二环己胺(物质的量比

为1:1)在稀硫酸存在的条件下进行,促进剂M钠盐密度为 $1.015\sim 1.025\text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$,反应温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,生成促进剂M-二环己胺盐,反应收率达到98%以上;成盐反应母液全部用于氧化反应溶剂介质的配制;氧化反应中促进剂M-二环己胺盐被次氯酸钠(有效氯质量分数为0.14)氧化,反应温度为 $40\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$,促进剂DCBS收率最高可达90.2%,反应结束后70%的氧化反应母液循环套用,其余母液进入溶剂蒸馏回收。

(2)促进剂DCBS两步法合成工艺可以解决三滴法合成工艺操作复杂、控制困难及原料消耗量高的缺点,经济效益显著。

参考文献:

- [1] 黄友林. 橡胶硫化促进剂DZ合成新工艺[J]. 江苏化工, 2008, 36(6): 22-23.
- [2] 殷树梅, 王汉清. N,N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺新工艺[J]. 精细石油化工, 2006, 23(6): 7-9.

收稿日期: 2015-11-16

Study on the Two Step Synthesis Process of Curing Accelerator DCBS

AN Jing, MENG Qingbao, ZHU Jun

(Tianjin Key Enterprise Laboratory of Green Rubber Additives, Tianjin 300270, China)

Abstract: The two-step synthesis process of accelerator DCBS included salt-forming reaction and oxidation reaction. In the salt-forming reaction, the sodium salt of accelerator M with the density of $1.015\sim 1.025\text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ and dicyclohexylamine was mixed and reacted in the presence of dilute sulfuric acid at $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. The yield of accelerator M-dicyclohexylamine salt reached 98%. In the oxidation reaction, accelerator M-dicyclohexylamine salt was oxidized by sodium hypochlorite (effective chlorine content of 0.14) at $40\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ to produce accelerator DCBS with a yield rate of 90% and after the reaction 70% of the oxidative solution was recycled and reused. Compared with the three-drop synthesis process, this two-step process was easy to control and had the advantage of low consumption of raw materials.

Key words: accelerator DCBS; two-step method; salt-forming reaction; oxidation reaction; synthesis

美国发布客货车轮胎反补贴强制应诉企业

中图分类号: U463.341⁺.3; F742 文献标志码: D

美国商务部发布了对华客货车轮胎反补贴案的强制应诉企业选择备忘录,在本次反补贴调查中选择双钱控股有限公司及贵州轮胎进出口有限公司作为强制应诉企业。

美国商务部以4011.20.1015和2011.20.5020两个税号产品的美国海关进口数据为依据,选择了双钱控股有限公司及贵州轮胎进出口有限公司作为反补贴调查期内(2015年)对美国出口涉案产品最多的两家企业为反补贴强制应诉企业。

本次反补贴调查的初裁日期将延长至2016年6月27日。

(本刊编辑部)

广州丰力轮胎正式更名为万力轮胎

中图分类号: TQ336.1; F27 文献标志码: D

日前,广州丰力橡胶轮胎有限公司宣布正式更名为万力轮胎股份有限公司。广州丰力橡胶轮胎有限公司成立于2004年12月,是广州万力集团有限公司和广州市华南橡胶轮胎有限公司合资组建的大型国有企业。目前公司注册资本4.45亿元,累计完成投资13亿元,轮胎年产能为600万条,年产值超过10亿元,新建的年产1000万条高性能绿色半钢子午线轮胎项目预计于2016年达产。

此次更名展现了公司倾注全力发展万力品牌,为实现万力轮胎首次公开募股(IPO)上市奠定基础。企业将以更名为契机,立志打造中国制造业新标杆,并开启国际化发展的新征程。

(本刊编辑部)