

粗促进剂M钠盐合成促进剂TBBS新工艺的研究

孙凤娟

(科迈化工股份有限公司, 天津 300270)

摘要:研究粗促进剂M钠盐(M-Na盐)合成促进剂TBBS新工艺。粗促进剂M经碱溶和甲苯萃取提纯后,在氧化剂次氯酸钠氧化下与叔丁胺反应生成促进剂TBBS的最佳反应条件为:叔丁胺与M-Na盐的物质的量比为1.03:1,反应温度为40℃,此条件下反应收率在99%以上(按粗促进剂M折算);萃取剂甲苯直接套用次数最多为2次,多次套用会影响促进剂TBBS的质量;经蒸馏回收后的甲苯可以套用,但需掺入50%的新甲苯才不影响产品质量。新工艺工序少,生产效率提高。

关键词:粗促进剂M;促进剂TBBS;合成工艺

中图分类号:TQ330.38⁺5

文献标志码:B

文章编号:2095-5448(2019)05-0001-05

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.05.0001

促进剂TBBS是一类伯胺基通用型主促进剂,在硫化过程中不会产生致癌的亚硝胺类有毒物质,现已成为国内外市场上主导的促进剂产品。促进剂TBBS一般采用促进剂M与叔丁胺在氧化剂存在下缩合合成。促进剂M的生产工艺分为酸碱法和溶剂法,酸碱法促进剂M收率较高、质量较好,但废水产生量大,化学需氧量(COD)高,很难处理,因此尽管用酸碱法促进剂M生产出的促进剂TBBS质量好、收率高,但由于生产过程不符合清洁生产要求,现已基本被淘汰。溶剂法促进剂M生产不产生废水,但生产工艺繁琐,污染环境,产品质量和收率都不如酸碱法,并且用溶剂法促进剂M合成的促进剂TBBS质量不如酸碱法促进剂M,且能耗较大。为了进一步提高利用溶剂法促进剂M合成促进剂TBBS的品质,降低生产成本,节能降耗,保护环境,开发和优化溶剂法促进剂M生产促进剂TBBS的工艺流程十分必要^[1-2]。

溶剂法促进剂M合成促进剂TBBS原工艺流程为:高压→甲苯萃取→结晶→甩干→干燥→包装→运输→打浆→合成→产品。该方法流程复杂,而且涉及到打浆工序,浆状物质不均匀,传输过程易堵塞管道,又无法准确称量,难以实现自动

化控制,且容易造成污染,并不是理想的合成路线。本研究采用新的合成路线,即:高压→碱溶→甲苯萃取→运输→合成→产品。这条工艺路线可去除原工艺路线中结晶、甩干、干燥、包装、打浆等污染、危险工序,缩短了工艺流程,且促进剂M钠盐(M-Na盐)为均一液相,传输过程不易堵塞管道,计量准确,为实现自动化控制提供了更大的可能性。

1 实验

1.1 主要原材料

粗促进剂M,科迈化工股份有限公司产品;氢氧化钠溶液(质量分数为0.32)和盐酸溶液(质量分数为0.31),黄骅市金华化工有限公司产品;次氯酸钠溶液(18 mg次氯酸钠溶于100 mL水中制得),实验室自制。

1.2 主要设备和仪器

BT100-25型蠕动泵,保定兰格恒流泵有限公司产品;DK-98-II型水浴锅,天津泰斯特仪器有限公司产品;JJ-1型机械搅拌器,金坛市中大仪器厂产品;Nicolet is5型红外光谱仪,美国Thermofisher公司产品。

1.3 试验步骤

- (1)粗M-Na盐的配制。将600 g粗促进剂M、480 g氢氧化钠溶液与200 mL水混合并搅拌均匀。
- (2)促进剂TBBS的制备。将配制好的粗

作者简介:孙凤娟(1981—),女,天津人,科迈化工股份有限公司高级工程师,硕士,主要从事橡胶助剂新产品、新工艺的开发和研发管理工作。

E-mail:172616733@qq.com

M-Na盐升温到100℃,自然降温后加入适量的甲苯,搅拌10 min后倒入分液漏斗,静置后,把底部M-Na盐放入烧杯中。将新叔丁胺和回收胺按照5:4的质量比投入三口烧瓶中,打开机械搅拌器,滴加适量的盐酸溶液,由于反应放热,滴加完毕后三口烧瓶内物料温度将有所升高。待物料温度降至40℃以下后,缓慢滴加粗M-Na盐。反应完成后,再缓慢滴加次氯酸钠溶液,反应温度控制在40℃左右,时间在150 min左右,用淀粉碘化钾试剂检测终点,试剂变蓝后停止滴加。反应完毕后过滤,滤饼经洗涤、干燥后得到促进剂TBBS成品。

2 结果与讨论

2.1 合成工艺条件的确定

2.1.1 原材料配比

按照试验方法,固定其他反应条件,如M-Na盐萃取剂全部采用新的甲苯而不套用,反应温度为40℃,只改变原材料M-Na盐和叔丁胺的配比。考察原材料比对促进剂TBBS质量和收率的影响,结果如表1所示。

表1 原材料比对促进剂TBBS质量和收率的影响

项 目	叔丁胺与M-Na盐的物质的量比		
	1.03:1	1.00:1	0.97:1
收率/%	99.7	99.8	100
熔点/℃	107.9	107.7	101.5
纯度/%	99.34	99.20	97.37
游离胺质量分数×10 ²	0.19	0.29	0.26
甲醇不溶物质量分数×10 ²	0.10	0.18	0.55

注:收率按粗促进剂M(M纯度为85%)折算。

从表1可以看出,随着叔丁胺用量的减小,尽管促进剂TBBS的收率有所提高,但产品纯度下降明显,说明产品收率提高是因为副产品含量增大

造成的,因此原料叔丁胺与M-Na盐的最优物质的量比为1.03:1。

2.1.2 反应温度

按照试验方法,固定其他反应条件:M-Na盐萃取剂全部采用新的甲苯而不套用,原料叔丁胺与M-Na盐的物质的量比为1.03:1,只改变反应温度,考察反应温度对促进剂TBBS质量和收率的影响,结果如表2所示。

表2 反应温度对促进剂TBBS质量和收率的影响

项 目	反应温度/℃			
	45	40	35	30
收率/%	96.55	99.70	99.60	99.75
熔点/℃	106.9	107.9	108.0	107.9
纯度/%	98.66	99.34	99.50	99.40
游离胺质量分数×10 ²	0.23	0.19	0.19	0.17
甲醇不溶物质量分数×10 ²	0.10	0.10	0.09	0.12

注:同表1。

从表2可以看出:随着反应温度的升高,促进剂TBBS纯度和收率在40℃以上有突变;当反应温度不高于40℃时,促进剂TBBS的纯度、熔点和收率变化不大;当反应温度超过40℃以后,促进剂TBBS收率大幅下降,与此同时产品的熔点明显降低,产品品质下降。此外,由于该反应为放热体系,维持更低的反应温度需要付出更高的能耗和设备投资,因此,综合考虑,选择40℃作为反应体系的最佳反应温度。

2.1.3 甲苯套用次数

按照试验方法,固定其他反应条件,原料叔丁胺与M-Na盐的物质的量比为1.03:1,反应温度为40℃,只对M-Na盐萃取剂甲苯进行多次套用,考察甲苯套用次数对促进剂TBBS质量和收率的影响,结果如表3所示。

表3 甲苯直接套用次数对促进剂TBBS质量和收率的影响

项 目	甲苯套用次数/次						
	0	1	2	3	4	5	6
外观	浅黄	浅黄	黄	黄	黄	黄	土黄
收率/%	99.7	99.8	99.7	99.7	99.7	100.1	102.9
熔点/℃	107.9	107.5	106.7	105.5	104.2	102.0	102.0
纯度/%	99.34	99.33	99.63	99.48	98.63	98.04	98.01
游离胺质量分数×10 ²	0.19	0.16	0.16	0.17	0.23	0.15	0.15
甲醇不溶物质量分数×10 ²	0.10	0.27	0.08	0.09	0.09	0.09	0.10

注:同表1。

从表3可以看出:当甲苯第1次套用时,促进剂TBBS外观为浅黄,符合质量要求;当甲苯套用次数超过2次时,尽管促进剂TBBS产品收率变化不大甚至略有升高,但产品熔点已经出现下降趋势,产品纯度随着甲苯套用次数的增多而逐步降低。因此,甲苯直接套用次数不宜超过2次。

2.1.4 甲苯经蒸馏回收后套用

根据上述试验结果,甲苯直接套用的最大次数仅为2次,如何合理利用这些萃取剂对于工艺优化有着十分重要的意义。因此,本研究采用蒸馏的方法将直接套用了1次的甲苯进行回收,并通过试验确认其使用效果。

按照试验方法,固定其他反应条件,原料叔丁胺与M-Na盐的物质的量比为1.03:1,反应温度为40℃,只对M-Na盐萃取剂甲苯进行减压蒸馏回收后,进行多次套用,考察回收甲苯套用次数对促进剂TBBS质量和收率的影响,结果如表4所示。

表4 回收甲苯套用对促进剂TBBS质量和收率的影响

项 目	套用1次	套用2次	套用1次、掺入50%新甲苯	GB/T 21840—2008
外观	浅黄	浅黄	浅黄	白色或淡黄色
收率/%	97.7	97.1	99.7	
熔点/℃	108.1	104.5	108.2	≥104.0
纯度/%	98.77	99.55	99.09	≥96.0
游离胺质量				
分数×10 ²	0.38	0.16	0.18	≤0.50
甲醇不溶物				
质量分数×10 ²	0.11	0.09	0.10	≤1.0

注:同表1。

由表4可见:当回收甲苯第1次套用时,促进剂TBBS外观为浅黄,促进剂TBBS的收率下降了约2个百分点,其他技术指标符合国家标准质量要求;回收甲苯套用次数达到2次时,尽管产品收率与套用1次相同,但产品熔点已经出现下降趋势;当回收甲苯套用1次且掺用比例仅为50%时,则产品质量和收率均满足要求。因此,经过直接套用1次的萃取剂甲苯,经蒸馏回收后只能50%套用才能不影响产品质量。

2.2 产品性能对比

2.2.1 红外光谱

图1示出了原工艺和新工艺生产的促进剂TBBS的红外光谱。

物质的分子基团在红外线的照射下会发生特

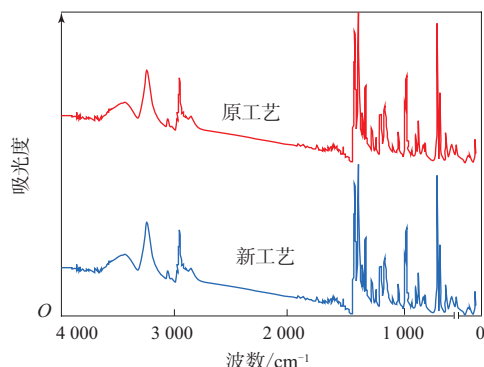


图1 原工艺和新工艺生产的促进剂TBBS的红外光谱
定频率的振动,可以根据分子基团的振动频率确定分子基团,并推测物质的结构。经分析,3 246 cm⁻¹处的吸收峰为促进剂TBBS的N—H仲胺结构伸缩振动吸收峰;在3 061 cm⁻¹处的吸收峰为促进剂TBBS中芳环的C—H键振动吸收峰;在2 961和2 870 cm⁻¹处的2个吸收峰为促进剂TBBS中—CH₃的C—H键振动吸收峰;在1 425 cm⁻¹附近的4个吸收峰为促进剂TBBS中芳环骨架伸缩振动吸收峰,由于芳环与氮的孤对电子共轭,故谱带强度较大;在1 390和1 365 cm⁻¹处有2个特征吸收峰,为促进剂TBBS中叔丁基振动耦合使对称弯曲振动裂分为两条强度较大的谱带;在754 cm⁻¹处的吸收峰为促进剂TBBS中苯环邻位二取代吸收峰。从图1可以看出,新工艺和原工艺合成的促进剂TBBS的红外光谱的出峰时间、峰形、峰数几乎完全一致,由此可以确定新工艺合成的促进剂TBBS的结构和原工艺合成的促进剂TBBS的结构一致。

2.2.2 应用性能

新工艺合成的促进剂TBBS的理化性能与原工艺合成的促进剂TBBS基本一致。

表5示出了原工艺和新工艺生产的促进剂TBBS的应用性能。从表5可以看出,原工艺和新

表5 原工艺和新工艺生产的促进剂TBBS的应用性能

项 目	新工艺TBBS	原工艺TBBS
t_{90} (153℃)/min	13.27	13.28
300%定伸应力/MPa	13.90	13.85
拉伸强度/MPa	16.80	17.10
100℃×24 h老化后		
300%定伸应力/MPa	13.99	13.94
拉伸强度/MPa	16.18	15.98

注:应用配方、硫化条件和试验条件相同。

工艺生产的促进剂TBBS的应用性能相差不大。

3 结论

(1)粗促进剂M经碱溶和甲苯萃取提纯后,在氧化剂次氯酸钠氧化下,与叔丁胺反应生成促进剂TBBS的最佳反应条件为:叔丁胺与M-Na盐的物质的量比为1.03:1,反应温度为40℃,此时反应收率在99%以上[按粗促进剂M折算]。

(2)萃取剂甲苯直接套用的最大次数为2次,多次套用会影响促进剂TBBS的质量;经蒸馏回收后的甲苯可以套用,但回收后需掺入50%的新甲苯,方可不影响产品质量。

(3)与原工艺相比,采用新工艺生产相同量的

产品可节约人力、物力和原材料。缩短溶剂法M的生产流程,去掉促进M生产过程中的结晶、甩干、干燥、包装、装卸等工序,去掉促进剂TBBS车间装卸、打浆工序,减少对环境的污染,降低生产危险,提高促进剂TBBS产品质量,降低生产能耗,可管道运输,实现从促进剂M到下游产品生产过程中自动化控制,提高生产效率。

参考文献:

- [1] 佚名. 硫化促进剂M无废水工艺获突破[J]. 橡胶工业, 2018, 65(3): 298.
- [2] 丁军委, 孙国庆. 粗2-巯基苯并噻唑合成促进剂N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺的研究[J]. 精细石油化工, 2008, 25(5): 47-50.

收稿日期: 2018-08-22

Study on Accelerator TBBS Synthetic Process Using Crude Accelerator M Sodium Salt

SUN Fengjuan

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

Abstract: The new process for synthesizing accelerator TBBS from crude accelerator M sodium salt was studied. After the crude accelerator M was purified by alkali solution and toluene extraction, the optimal reaction conditions for the synthesis of accelerator TBBS were as follows: the molar ratio of tert-butylamine to M sodium salt was 1.03:1, and the reaction temperature was 40℃. Under these conditions, the reaction yield was over 99% (converted into crude accelerator M). Extractant toluene could be directly applied for 2 times at most, and repeated application would affect the quality of TBBS. Toluene recovered by distillation could be applied, but it needs 50% of new toluene so that the product quality could not be affected. The new process had fewer working procedures and higher production efficiency.

Key words: crude accelerator M; accelerator TBBS; synthesis process