

促进剂绿色生产技术的研究进展

付 泉

(大连新绿州化学工业有限公司, 辽宁 大连 116300)

摘要:介绍我国促进剂绿色生产技术的研究进展。促进剂今后的发展趋势是在保证较好促进效果的基础上,通过生产工艺和装置设备的改进等,提高产品的安全性和环保性,同时积极开发能延长焦烧时间和提高硫化促进效果,无毒、环保、不易分解挥发且具有特殊功能的新型促进剂。各种现有促进剂并用,通过调整合适的工艺参数,提高生产效率,改善产品质量,节能环保,是促进剂应用研究的重点。

关键词:促进剂;生产技术;研究进展

中图分类号:TQ330.38⁺5

文献标志码:A

文章编号:2095-5448(2022)06-0265-08

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2022.06.0265



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

在橡胶胶料中加入少量促进剂,能促进橡胶与硫化剂之间的反应,提高硫化速度,降低硫化温度,缩短硫化时间,减小硫化剂用量,同时硫化胶的物理性能也能相应改善。随着橡胶工业的发展,促进剂的研究与生产越来越受到重视。

现代促进剂的要求主要有3点:一是促进剂的化学成分性质要环保,因此一些有毒有害的促进剂近年来逐步被淘汰,取而代之的是无毒无害的促进剂;二是促进剂生产过程要节能环保,同时提升产品质量;三是要减少三废排放。促进剂在化学结构上大部分含有胺类成分,部分在硫化过程中会产生可致癌的亚硝酸胺,对人类健康和环境造成影响,因此在应用上要选择绿色环保的促进剂。生产企业应从合成工艺的改进、装置设备的改造、废水处理以及产品精制提纯和分析等方面改进创新,使生产工艺环保和三废排放达到标准。

本文介绍我国促进剂绿色生产技术的研究进展,提出促进剂的发展建议。

1 噻唑类促进剂

噻唑类促进剂有2-巯基苯并噻唑(促进剂

MBT)、二硫化二苯并噻唑(促进剂MBTS)、2-巯基苯并噻唑铵盐和金属盐。由于硫化特性较好、硫化胶性能优良,在橡胶工业中至今仍是应用面较广、消耗量较高的一类促进剂。

促进剂MBT由苯胺、二硫化碳和硫黄在高压下反应制得,与碱或盐类反应即得到相应的盐类。促进剂MBTS可由促进剂MBT在一定条件下氧化制得。近年来,噻唑类促进剂的合成研究取得了很大进展。

1.1 以双氧水作为氧化剂

骆广生等^[1]开发出促进剂MBTS的绿色合成方法。将促进剂MBT完全溶解于碳酸钠水溶液中,然后滴加双氧水,并通入二氧化碳调节体系pH值,氧化生成促进剂MBTS和碳酸氢钠。所得碳酸氢钠溶液经加热形成的碳酸钠溶液能用于溶解原料促进剂MBT,从而实现原料的循环。采用该方法制备的促进剂MBTS纯度可达99%以上,与传统混酸氧化法相比,减少了含盐废水的产生,过程更加绿色环保。

安静^[2]开发出一种双氧水工艺生产促进剂MBTS过程中脱水的方法。在氧化完毕的反应釜内加入非离子或阴离子表面活性剂,加入量为物料质量的万分之五至百分之一。搅拌均匀后静置分层,促进剂MBTS物料沉降于釜底。将上层水相

作者简介:付泉(1965—),男,辽宁大连人,大连新绿州化学工业有限公司高级工程师,学士,主要从事橡胶助剂研发工作。

E-mail:dlxlz1818@163.com

由釜的侧口排出,减少甩干水排放量。将剩余的物料及部分水相经甩干机进行固液分离。该方法过程简单,加入表面活性剂后改变了物料的亲水性,使其能够与水迅速分离,缩短了甩干时间,同时能够降低水洗用水量,减少废水排放,解决了双氧水法生产促进剂MBTS过程的瓶颈问题。

1.2 以氧气作为氧化剂

章娟等^[3]开发出氧气法制备促进剂MBTS的方法。首先将溶剂和原料2-巯醇基苯并噻唑加入反应釜,然后加入催化剂,接着向反应釜中通入氧气,达到一定压力后进行反应,停止通入氧气,反应结束;反应结束后得到粗品促进剂MBTS,进行过滤,对过滤所得产物进行烘干,得到产品促进剂MBTS。该方法简单,低压、低温、反应速度快、成本低,易于工业化生产,且采用该方法所得产品质量好、收率高,合成过程中无三废排放。

1.3 改进生产工艺减少三废排放

郭国强等^[4]开发出一种促进剂MBT连续合成装置及生产工艺。该装置包括不少于2个高压合成釜和1个出料釜、1个气液分离罐;高压合成釜、出料釜、气液分离罐依次通过出料管串联;高压合成釜、出料釜上端通过压力平衡管连接;高压合成釜通过管线分别连接有苯胺预热器和溶硫液预热器,苯胺预热器连接有苯胺计量泵,溶硫液预热器连接有溶硫液计量泵。该工艺实现了促进剂MBT的连续合成,有效提高了产品质量的稳定性以及产品的生产能力和生产效率,降低了生产成本。

付春等^[5]开发出促进剂MBT的连续提纯设备及其应用。粗品促进剂MBT通过螺旋固体送料器进入连续萃取塔,萃取剂通过液体输送泵、加热器预热后从萃取剂进料口进入连续萃取塔,在搅拌的作用下与固体物料接触进行萃取,萃取后物料通过离心机进行固液分离,精制后固体物料进入下一单元,萃取剂通过连续萃取塔顶的溢流口进入萃取剂回收塔连续回收并返回萃取塔,完成精制、分离、溶剂回收过程。该萃取设备和装置可以连续进行溶剂萃取和溶剂回收操作,产品的收率高,而且完全消除了工艺过程中的废水。

郭同新等^[6]开发出促进剂MBT的制备方法。首先将原料苯并噻唑和硫黄加入到反应釜中,开启搅拌升温,加热至 (200 ± 5) °C下保温,保温反

应结束后,得到促进剂MBT粗品;最后采用复合溶剂法对所得促进剂MBT粗品进行精制,得到促进剂MBT精品。该方法无需采用有毒、危险的苯胺和二硫化碳,在制备过程中不会产生剧毒的硫化氢,从而减少对操作人员身体健康的危害和对环境的污染。

董瑞国等^[7]开发出促进剂MBT副产硫化氢的连续循环吸收方法及装置。该方法采用至少4个吸收釜,吸收釜内存储有氢氧化钠溶液。硫化氢先依次通入2个吸收釜进行吸收,再依次冷凝;当一级吸收釜中吸收液的温度达到最高点且有降温趋势时,则认为一级吸收釜中吸收液饱和,补充吸收液后,作为最后一级吸收釜加入;通过吸收釜交替进行吸收、倒出饱和液、补入吸收液、重新吸收,实现了硫化氢的连续、循环吸收。采用吸收方法及装置,可以减少二硫化碳的损失,降低能耗,提高硫化钠、硫化氢的品质,减小硫化氢的排放污染。

单鑫等^[8]开发出促进剂MBTS生产新工艺。在混合釜中加入促进剂MBT钠盐溶液和亚硝酸钠,充分搅拌混合均匀;将混合釜内的物料依次加入至少一组氧化釜中,加热并启动风机和喷射器,然后滴加稀硫酸,停止滴加稀硫酸后继续鼓风搅拌至氧化终点;氧化釜中的物料经过滤之后进入中转罐,控制中转罐维持一定液位并向连续水洗脱水装置输送物料,脱水后的物料经造粒或干燥得到促进剂MBTS成品。该工艺大大缩短了生产时间,节约了人力、物力,使促进剂MBT和MBTS的生产衔接起来,实现废气零排放,且生产连续性强,实现连续化生产。

周广林等^[9]开发出促进剂MBT无水制备工艺。将苯胺、硫黄、二硫化碳打入高压釜内,在高压下合成促进剂MBT粗品;将促进剂MBT粗品加入溶剂釜并使其完全溶解,通过热过滤器进行第1次热过滤,去掉不溶物后加入有吸附剂的吸附釜内吸附杂质,然后通过另一个热过滤器进行第2次热过滤,将经过过滤的促进剂MBT粗品溶解液输送到结晶罐降温析出产品,将溶剂和溶解液一起输送到干燥器中,通过压滤以及加温减压干燥回收溶剂,经干燥器降温后出料,得到促进剂MBT。该工艺节能、不用水、无废水、无污染、溶剂用量小、生产周期短、安全性高。采用密闭形式生产,

在惰性气体下压滤、抽滤,产品质量好、收率高。

李国明等^[10]开发出促进剂MBT全封闭式清洁生产系统。该系统包括高压合成系统、粗产物提纯系统和尾气处理系统,粗产物提纯系统包括离心机。促进剂MBT粗品从高压合成釜直接泵入离心机,离心机的接料斗和干燥机连接,出液管连接母液储罐,母液储罐与精馏塔连接,精馏塔顶部连接甲苯储罐,回收的甲苯通过甲苯计量罐接入离心机,精馏塔底部出口与树脂储罐连接。该系统采用离心机对促进剂MBT粗品进行甩干,使物料与甲苯分离,有效地缩短了每批次物料的脱溶剂时间,采用离心机对甲苯脱除效果极佳,产品无溶剂残留,确保了产品收率高,质量稳定且优异。

2 次磺酰胺类促进剂

次磺酰胺类促进剂是促进剂MBT的衍生物,因其独特的后效性而广泛应用。次磺酰胺类促进剂传统的生产方法是由促进剂MBT相应的铵盐经氧化缩合制成。近年来其合成技术进展较大。

2.1 以双氧水作为氧化剂

刘万兴等^[11]开发出N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(促进剂TBBS)、催化剂的制备和使用方法。催化剂是通过在氯化钴中加入过量氨水制得的钴氨络合物。催化剂具有钴中心位点,能够在过氧化氢氧化条件下合成促进剂TBBS。该方法所得产品转化率和选择性高,且生产过程简单,生产成本低。

孟庆森等^[12]开发出促进剂TBBS的催化双氧水氧化合成方法。将叔丁胺在搅拌状态下溶于水中,维持搅拌状态,向叔丁胺溶液中加入促进剂MBT,搅拌,制备促进剂MBT浆;向促进剂MBT浆中加入稀硫酸调节pH值为3~4,然后加入反应催化剂;在20~80℃、搅拌状态下,向反应体系中滴加双氧水,并控制滴加时间为30~120 min;反应完成后,过滤混合液,滤饼用清水水洗后得到促进剂TBBS。该技术采用双氧水作为氧化剂,解决了工艺废水含盐量高的问题;同时采用催化剂进行催化氧化,将反应收率提高至96%以上,产物纯度可以提高至98%以上,解决了单纯使用双氧水作为氧化剂产物收率和纯度低、副产物产量大的问题。

王克军等^[13]开发出促进剂TBBS合成新方

法。以双氧水溶液作为氧化剂、四磺酸基酞菁铁为催化剂,在超声波促进下进行催化氧化反应合成促进剂TBBS,反应时间短,产品纯度和收率高,品质提升。生产过程安全性显著提高,且避免了大量高盐废水的产生,生产污水处理容易且可回用达到污水零排放,有利于节约成本与保护环境。

李治等^[14]开发出N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(促进剂CBS)制备新方法。称取促进剂MBT钠盐、环己胺备用,将促进剂MBT钠盐和环己胺加水形成的混合液体加入到氧化釜中,在搅拌条件下,以10~90 mL·min⁻¹的流速,向促进剂MBT钠盐溶液中滴加双氧水,反应时间为30~250 min,同时加入助催化剂,助催化剂采用阳离子表面活性剂和金属离子螯合剂(用量均为促进剂MBT钠盐溶液的0.1%~5%),取样观察促进剂MBT钠盐溶液的颜色,当促进剂MBT钠盐溶液的颜色为灰色或白色时,停止滴加双氧水,抽滤、水洗、过滤、干燥得到促进剂CBS。该方法通过加入助催化剂,可大大减小有机溶剂的用量,缩短反应时间,减少污染。

朱军等^[15]开发出双氧水为氧化剂两次法生产促进剂CBS的方法。将甲醇与环己胺混合液体[体积比为(0.5~0.8):1]加入到玻璃氧化器中,在40℃、转速为600 r·min⁻¹的条件下,以2 mL·min⁻¹的流速,加入促进剂MBT/甲醇质量比为1:1的料浆,同时以1 mL·min⁻¹的流速,向溶液中滴加质量分数为0.12的双氧水溶液,90 min后停止滴加双氧水,保温10 min,开始蒸馏回收甲醇;产品经抽滤、水洗、过滤、干燥得到促进剂CBS。该方法过程简单,用甲醇代替水,用环保型氧化剂双氧水为氧化剂,废水较传统工艺减少60%以上并且不含盐分。此外,该工艺的环己胺用量小,促进剂CBS的收率达到99%以上。

田少华等^[16]开发出促进剂TBBS制备新方法。原料硫黄采用熔融硫黄直接投料,取消二硫化碳溶硫工序,降低生产安全隐患。将熔融态粗品促进剂MBT加入到装有水且开启搅拌的氧化釜中,搅拌后降温,将水排出;向氧化釜中加入叔丁胺水溶液,搅拌均匀后加入双氧水氧化合成,后期滴加次氯酸钠,用硫酸铵与碘化钾溶液判定终点;反应结束后进行抽滤,滤饼以叔丁胺水溶液洗涤,然后水洗至中性,干燥后得到促进剂TBBS。

该方法以促进剂MBT粗品为原料直接合成促进剂TBBS,使用环保的双氧水作为氧化剂,省去了促进剂MBT精制过程,产生的含盐废水量小,环境污染小。

郭同新等^[17]开发出一种以双氧水和次氯酸钠为氧化剂制备促进剂CBS的新方法。首先向反应釜内加入水或母液和回收环己胺,搅拌加热升温;然后加入促进剂MBTS和环己胺,继续搅拌升温,升温后依次滴加双氧水和次氯酸钠,滴加结束后进行氧化反应;反应结束后进行固液分离;分离后所得母液部分回收利用,剩余部分进行蒸馏,蒸馏后所得馏出液即回收环己胺重复利用;所得固体依次经洗涤、过滤和干燥,得到促进剂CBS。该方法反应时间短、终点容易判定,产品质量好,废水产生量较少,有利于环保。

2.2 以氧气作为氧化剂

朱嘉震等^[18]开发出氧气氧化法制备促进剂TBBS的方法。将叔丁胺和促进剂MBT混合均匀,以乙酸盐作为催化剂,氧气作为氧化剂,反应2~3 h;冷却至室温后过滤,滤出催化剂;在滤液中加入一定量的水,静置8~12 h,过滤烘干,即得促进剂TBBS;将上一步中的滤液进行蒸馏,回收叔丁胺。该方法采用价廉易得的氧气作为氧化剂,不会产生大量高盐含量和富含有机物的废水,同时也降低了生产成本,收率可以达到95%左右。

丁俊杰等^[19]开发出促进剂CBS制备新方法。该方法首先将促进剂MBT溶于有机溶剂中,并加入催化剂充分混合,随后在恒温恒压条件下滴加环己胺进行催化氧化反应,反应过程中通入氧气使反应保持恒压状态,环己胺加入完毕后至反应压力30~40 min不再变化时反应结束,制得促进剂CBS。所述有机溶剂为能良好溶解促进剂CBS但不与促进剂MBT和环己胺发生化学反应的有机溶剂。该方法不但杜绝了含亚硝胺致癌物废水的产生,还降低了氧化剂成本,具有绿色环保、节能经济的优点。

赵建平^[20]开发出促进剂CBBS的制备方法。该制备方法是促进剂MBT在催化剂及表面活性剂的作用下,用氧气作为氧化剂,在恒温恒压的条件下与环己胺进行氧化催化反应,反应过程中不会产生致癌物质亚硝胺,具有绿色环保的优

点,且该方法采用绿色廉价的氧气作为氧化剂,生产成本低,具有很好的经济性,有效缓解了现有促进剂CBBS生产方法中制备工艺复杂,原辅料用量较大,污染环境的问题。

王志强等^[21]开发出促进剂TBBS制备新方法。投入30~60 mL氨水,在0.2~0.8 MPa氧气压力下,称取33.25 g促进剂MBTS与0.10~0.25 g铜氨催化剂及极少量表面活性剂投入反应釜中,使用计量泵缓慢注入15.36~19.02 g叔丁胺,在合理的反应温度下生成目标产物,后经离心、洗涤、烘干等工序,得到促进剂TBBS。该方法有效降低了有机废水处理量和生产成本,兼具原料品种少、反应选择性高、收率高、反应时间短的优点。

杨贯羽等^[22]开发出催化分子氧化制备次磺酰胺类促进剂新方法。该方法以水溶性过渡金属酞菁化合物为催化剂,使促进剂MBT在水相中于氧气(或空气)压力0.01~1 MPa、温度40~100 °C的条件下,与胺(叔丁胺或环己胺)发生氧化交叉偶联反应1~30 h,生成次磺酰胺类促进剂。该方法的反应在水相中进行,无需添加其他有机溶剂,催化剂活性高,反应效率高、可多次利用,合成工艺简捷,产物选择性高,副产物少,废物少,环境友好,具有较强的工业应用前景。

蔡强等^[23]开发出促进剂CBS制备新方法。该方法采用分步氧化法,即反应前期采用氧气氧化,后期采用次氯酸钠氧化的工艺,有效降低次氯酸钠氧化法产生废水的含盐量,具有工艺简单、成本低、对环境污染小等优点。

2.3 改进生产工艺减少三废排放

孟庆森等^[24]开发出促进剂TBBS及其连续化生产方法。该方法是将促进剂MBT的盐溶液、叔丁胺的酸溶液、溶剂和氧化剂通入反应器中进行氧化反应,反应后物料经处理得到促进剂TBBS。反应器为管式反应器、微通道反应器或塔式反应器中任意1种或至少2种的组合。该方法可大幅提高反应收率,且反应得到的废水进行常压蒸馏回收叔丁胺后,剩余水中化学需氧量可大幅降低,便于后续处理。

田少华等^[25]开发出由促进剂MBT粗品生产促进剂CBS的方法。将苯胺、二硫化碳、熔融硫磺分别投入高压釜,在反应温度为250~280 °C、压力

为9~11 MPa下反应3~6 h合成促进剂MBT粗品;将反应所得促进剂MBT粗品输送至高速搅拌盛水氧化釜,与水搅拌0.5~2 h,降温得到促进剂MBT粗品颗粒;将环己胺溶液加入氧化釜,促进剂MBT粗品与环己胺混合均匀后滴加双氧水氧化剂,氧化终点以淀粉碘化钾溶液检测;对反应混合物进行抽滤,滤饼以质量分数为0.05~0.10的环己胺水溶液洗涤2~3次,水洗至中性,滤饼干燥后得到促进剂CBS。该方法的原料合成工序采用熔融硫投料,省去精制过程,产品收率高、质量好、对环境污染小。

3 秋兰姆类促进剂

秋兰姆类促进剂包括一硫化秋兰姆、二硫化秋兰姆和多硫化秋兰姆。二硫化秋兰姆可用二硫代氨基甲酸钠经氧化制备,若使二硫化秋兰姆脱去一个硫原子即得到一硫化秋兰姆。二硫化秋兰姆和多硫化秋兰姆在标准硫化温度下释放出活性硫,亦可作为硫化剂,使胶料不加硫黄即可硫化。

3.1 以双氧水作为氧化剂

赵建平^[26]开发出促进剂TOT-N的清洁生产方法。该方法以甲醇为溶剂,以二异辛胺、二硫化碳和双氧水为原料、按照物质的量比为1:(1~1.3):(0.50~0.7),在相转移催化剂的作用下进行反应,制备得到促进剂TOT-N。该生产方法以双氧水作为氧化剂,避免了废气、废液的产生,在相转移催化剂存在下进行反应提高了反应效率;操作简便,反应条件温和、安全系数高,通过一步法即可制备得到促进剂TOT-N,节省人力、物力,且促进剂TOT-N的收率大幅提高,极大地降低了生产成本,同时几乎无废气、废液的产生,可以大规模工业化生产。

张振飞等^[27]开发出促进剂DPTT-6的制备方法。该方法将硫黄、六氢吡啶和表面活性剂加入到低碳醇溶剂中混匀,随后依次滴加二硫化碳和双氧水并升温反应,制得促进剂DPTT-6。该方法具有工艺简单、产品收率高、纯度高的优点,制得的产品收率不小于97%,初熔点不低于115℃,纯度不小于98%;同时,制备过程中无三废排放,溶剂全部回收套用,无环境污染,可实现污染零排放。

王振香等^[28]开发出促进剂二甲基二苯基二硫化秋兰姆制备新方法。以N-甲基苯胺、质量分数

为0.10~0.18的氨水和二硫化碳为反应物,以乙酸铜为催化剂,在双氧水和硫酸混合液氧化剂作用下反应生成二甲基二苯基二硫化秋兰姆。N-甲基苯胺、质量分数为0.15的氨水与二硫化碳的物质的量比为1:(1.05~1.3):(1.1~1.5),催化剂质量为N-甲基苯胺质量的0.03%~0.08%。该方法以双氧水作氧化剂,可减少废水生成量,常温下即可反应,节约能源;以氨水作溶剂,避免了废弃物芒硝的生成;用乙酸铜作为催化剂,缩短了缩合反应时间。

周建等^[29]以二苄胺、二硫化碳、氢氧化钠、双氧水为原料,在相转移催化剂存在条件下,反应得到的混合物经过酸中和、过滤、洗涤、干燥处理,得到二硫化四苄基秋兰姆。该方法可以提高反应转化率与收率,且所得产品易于分离和纯化处理。

张敏等^[30]开发出促进剂二硫化四苄基秋兰姆制备新方法。由二苄胺、二硫化碳及氢氧化钠制得二苄基氨基磺酸钠,再用双氧水作为氧化剂进行氧化制得。该制备方法中,二硫化碳过量使得二苄胺反应充分,对过量的未反应二硫化碳及时分离并回收利用,不仅能够降低生产成本,而且对环境污染小;使用质量分数为0.05~0.20的低浓度双氧水为氧化剂进行氧化反应,具有成本低、产品性质稳定、污染小、易存储运输、安全性高等特点。

3.2 以氧气作为氧化剂

骆广生等^[31]开发出秋兰姆[二(氨基硫代羰基)二硫]类促进剂合成新方法。该方法使用仲氨、二硫化碳和碱金属碳酸盐水溶液作为反应物得到二硫代氨基甲酸盐,再以二氧化碳作为酸化剂,双氧水、氧气或空气作为氧化剂氧化二硫代氨基甲酸盐生成秋兰姆类化合物和碱金属碳酸盐水溶液。该方法的优点在于使用二氧化碳作为酸化剂,原料来源丰富,成本低;使用碳酸盐取代传统氢氧化钠作为碱性介质,在反应过程中循环使用,减少了废水和无机废盐的生成。

3.3 改进生产工艺减少三废排放

丁俊杰等^[32]开发出制备二硫化四烷基秋兰姆促进剂的电解氧化法。该方法是以二硫化碳、二烷基仲胺和氢氧化钠为原料,在0~10℃条件下,在电解槽中搅拌反应0.5 h得到的中间产物二硫代二烷基氨基甲酸钠存在于水相中,然后在电解质、

有机溶剂的存在下,插入电极,在搅拌下进行恒流电解,电解反应完成后生成的产物二硫化四烷基秋兰姆存在于有机相中,通过静置分层分离水相与有机相,将有机相蒸馏、烘干、粉碎、过筛即可得到产品。该方法使用电解氧化法,不需要有毒、危险或昂贵的氧化剂,通过电极电子的得失达到氧化效果,能够降低或消除废弃物的产生,减少环境污染,降低生产成本,简化工艺流程。

4 二硫代氨基甲酸盐类促进剂

二硫代氨基甲酸盐类促进剂是二硫代氨基甲酸的衍生物,有铵盐和钠、钾、锌、铜、铋、铅、铁、硒、碲等金属盐,通常由二硫化碳、仲胺和有机碱或无机碱反应制得。这是一类活性高的超促进剂,一般用于快速硫化和低温硫化制品。

4.1 绿色环保新工艺

丁俊杰等^[33]开发出促进剂EZ制备新方法。首先在2~10℃的温度条件下,将二乙胺和氧化锌加入有机溶剂中,并加入分散剂搅拌均匀,随后滴加二硫化碳进行反应,滴加完成后进行搅拌,之后升温至30~50℃反应1~2h,得到促进剂EZ。相对于现有的溶剂法生产工艺,该方法所用的有机溶剂不溶于水,溶剂重复使用过程中无需蒸馏除去生成的水,大大降低了能源消耗和溶剂损失;同时,由于所用有机溶剂不溶解或微量溶解促进剂EZ,进而提高了促进剂EZ的收率。

吴艳萍等^[34]开发出促进剂二苄基二硫代氨基甲酸锌的制备方法。在容器内加入二苄胺、二甲苯混合物溶液,同时加入表面活性剂、催化剂和氧化锌,升到一定的温度时将二硫化碳滴加到混合物中,搅拌反应一定的时间后,从反应混合物中过滤出产品二苄基二硫代氨基甲酸锌;过滤后产品再加水,与水共沸蒸馏制得高纯度产品。该方法反应条件不苛刻,产品纯度高,溶剂可回收利用,利于环保;加入催化剂大大缩短了反应时间。

连加松等^[35]开发出一步法制备N-乙基-N-苄基二硫代氨基甲酸锌的新方法,其中N-乙基苄胺、氧化锌和催化剂在溶剂中充分混合,然后于加热条件下加入二硫化碳,保温后得到N-乙基-N-苄基二硫代氨基甲酸锌,其中催化剂包含十二烷基苯磺酸钠或丁基萘磺酸钠。该方法不仅使用的设

备少,工艺流程缩短,而且对环境友好,母液可以循环使用。

4.2 无废水生产技术

王腊生等^[36]开发出无废水生产促进剂二甲基二硫代氨基甲酸锌的方法。以乙醇为溶剂,以二甲胺、二硫化碳、非离子表面活性剂和氧化锌为原料,二甲胺、二硫化碳、非离子表面活性剂、氧化锌和乙醇的质量比为1.0:(1.05~1.15):(0.01~0.015):(0.50~0.55):(5.05~5.5)。该方法的体系无水带入,无废水排放,用乙醇作溶剂,缩短了反应时间,产品品质优良,初熔点不低于245℃,纯度不小于99.5%,收率不小于96%;工艺简单,反应条件温和,对设备要求不苛刻。

5 其他类促进剂

5.1 N,N'-二硫代二己内酰胺(促进剂DTDC)

史宗浩等^[37]开发出促进剂DTDC制备新方法。该方法采用己内酰胺与一氯化硫为反应物,且己内酰胺兼作缚酸剂,以石油醚为溶剂,经溶解、缩合等反应合成得到促进剂DTDC,该方法制得的促进剂DTDC纯度达99%以上,初熔点达133℃以上,收率达95%以上;原材料己内酰胺回收后可循环利用,溶剂石油醚易于蒸馏,也可回收再用。该方法可有效缓解现有促进剂DTDC制备方法产品质量差及收率较低、原料己内酰胺消耗量大、以及废水污染环境的问题,充分满足了节能环保的生产要求。

5.2 负载型环保促进剂

贾志欣等^[38]开发出一种负载型环保促进剂制备方法。首先将硅烷偶联剂与有机溶剂配成质量分数为0.005~0.300的溶液,并与无机载体混合为固形物质量分数为0.02~0.80的混合物,在40~100℃条件下搅拌反应6~30h。然后向上述反应产物中加入偶联剂物质的量1.0~1.8倍的促进剂,在氮气保护和50~80℃条件下反应10~20h。最后将反应产物过滤、干燥,即得负载型促进剂。这种负载型促进剂能显著提高对橡胶的硫化促进效率,并兼有补强剂、界面改性剂等功能,还能减少促进剂对环境的污染。

5.3 多配体稀土促进剂

刘力等^[39]开发出一种镧基多配体促进剂及其

制备方法。合成中的稀土元素为铈元素,含4种配体。配体1和2为具有良好硫化促进效果的促进剂基团,配体3为能够提高促进剂在胶料中溶解性的三乙醇胺,配体4为可与稀土元素形成强配位的邻菲罗啉。该方法简便易行,无需惰性气体保护,制备过程条件温和,无有害气体生成。该多配体稀土硫化促进剂无毒、无臭、无污染,在橡胶中具有良好的溶解性,硫化焦化时间长,硫化曲线平坦性好。

5.4 特种硫化促进剂

史宗浩等^[40]开发出促进剂3-甲基-2-噻唑硫酮制备新方法。首先向反应釜中投入原料N-甲基单乙醇胺,加入溶剂和催化剂,开启搅拌及冷凝回流,加热并缓慢加入二硫化碳进行保温反应;反应后升温回收未反应的二硫化碳,再继续升温并保温反应;保温反应后降温进行减压蒸馏,蒸出溶剂;接着降温,并向馏余物中加入醇类试剂进行结晶析出,然后进行离心、固液分离和回收醇类试剂,将所得湿品干燥,得到产品3-甲基-2-噻唑硫酮。该方法工艺简单、溶剂易于减压蒸馏回收再用、三废少,达到节能环保型生产要求。

5.5 促进剂DPG

苏克玉等^[41]开发出一种降低促进剂DPG液氨消耗的生产系统。该系统包括氨水储罐,氨水储罐与配料罐连接,配料罐与氧化釜连接,氧化釜与水洗过滤罐连接,水洗过滤罐与母液储罐和甩干机连接,母液储罐与蒸氨塔连接,蒸氨塔与氨吸收塔连接,配料罐、氧化釜和母液储罐分别与氨吸收塔连接,氨吸收塔顶部连接尾气吸收装置,尾气吸收装置内设有水,尾气吸收装置与氨水储罐连接。该生产系统对配料罐、氧化釜和水洗过滤罐中的氨气进行吸收回用,同时对母液进行蒸氨并吸收回用,通过五级吸收装置能够充分对氨气进行吸收,彻底消除液氨气味,减少尾气中氨氮的排放。该设备使用寿命延长,维护保养费用较低,回收的氨可直接用于生产,降低了蒸汽的消耗。

6 结语

绿色生产成为我国橡胶工业可持续性发展的重要战略方针之一,随着全球低碳经济的兴起,调整产业结构开发高性能、无毒、无污染的产品已成为橡胶助剂行业重要的研究方向。而高性能环保

促进剂产品在橡胶行业的应用与推广是橡胶行业绿色化道路上很重要的一环。

促进剂今后的发展趋势是在保证较好促进效果的基础上,通过生产工艺和装置设备的改进等,提高产品的安全性和环保性,解决高温硫化条件下分解产生致癌性亚硝胺的问题;同时,积极开发能延长焦化时间、提高硫化促进效果(如降低硫化温度,缩短硫化时间,改善抗硫化返原性能,提高硫化胶的物理性能)、无毒、环保、不易分解挥发且具有特殊功能的新型促进剂,以满足实际应用的需求。

在实际应用中,应积极扩大现有促进剂的应用范围,通过将多种促进剂按照适当配比组合使用,能够充分发挥各种促进剂的优点,克服单一促进剂使用过程中存在的问题。因此,通过充分考虑各种促进剂的生产特性,根据配比调整合适的工艺参数,提高生产效率,节约电能,改善产品质量且环保,是今后促进剂应用研究的重点。

参考文献:

- [1] 骆广生,田佳鑫,王凯.一种橡胶硫化促进剂二硫代二苯并噻唑的绿色合成方法[P].中国:CN 110590703A,2019-12-20.
- [2] 安静.双氧水法生产橡胶硫化促进剂MBTS过程中脱水的方法[P].中国:CN 103539756A,2014-01-29.
- [3] 章娟,丁俊杰,李宏喜,等.一种氧气法制备橡胶硫化促进剂DM的方法[P].中国:CN 107163002B,2019-09-13.
- [4] 郭国强,程广友,逯宇宙,等.一种橡胶硫化促进剂M连续合成装置及其生产工艺[P].中国:CN 107629024A,2018-01-26.
- [5] 付春,高留冕,韦志强.连续提纯硫化促进剂2-巯基苯并噻唑的装置及方法[P].中国:CN 104415571A,2015-03-18.
- [6] 郭同新,王志强,李宏喜,等.一种橡胶硫化促进剂2-巯基苯并噻唑的制备方法[P].中国:CN 106397353A,2017-02-15.
- [7] 董瑞国,张荣军,李世梅,等.橡胶硫化促进剂M副产硫化氢的连续循环吸收方法及装置[P].中国:CN 106039961B,2019-03-15.
- [8] 单鑫,朱国旭,刘坤,等.一种橡胶硫化促进剂DM的生产工艺[P].中国:CN 105949148B,2018-06-26.
- [9] 周广林,成道义,李江水,等.橡胶硫化促进剂M无水制备工艺[P].中国:CN 104151263A,2014-08-08.
- [10] 李国明,马海斌,李文臣,等.橡胶硫化促进剂2-巯基苯并噻唑全封闭式生产系统[P].中国:CN 204897796U,2015-12-23.
- [11] 刘万兴,刘秀峥,邓长镇,等.橡胶硫化促进剂N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(NS)催化剂制备和使用方法[P].中国:CN 110354900A,2019-10-22.
- [12] 孟庆森,孙凤娟,李霞.一种硫化促进剂TBBS的催化双氧水氧化合成方法[P].中国:CN 108047161A,2018-05-18.

- [13] 王克军,宋彦哲,杜孟成,等.一种橡胶硫化促进剂NS的合成方法[P].中国:CN 110156717A,2019-08-23.
- [14] 李治,范颖峰.一种橡胶硫化促进剂CZ的新型制备方法[P].中国:CN 110054598A,2019-07-26.
- [15] 朱军,孙凤娟.两滴法生产橡胶硫化促进剂CZ的方法[P].CN 106632141A,2017-05-10.
- [16] 田少华,李全成,鞠光,等.橡胶硫化促进剂TBBS制备方法[P].中国:CN 104610193A,2015-05-13.
- [17] 郭同新,王志强,李宏喜,等.一种制备橡胶硫化促进剂N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺的方法[P].中国:CN 106699685A,2017-05-24.
- [18] 朱嘉震,赵新远,田旭,等.氧气氧化法制备橡胶硫化促进剂TBBS[P].中国:CN 108586384A,2018-09-28.
- [19] 丁俊杰,宋凤朝,王志强,等.橡胶硫化促进剂CBS制备新方法[P].中国:CN 108084114A,2018-05-29.
- [20] 赵建平,倪京华,王志强,等.橡胶硫化促进剂CBBS的制备方法[P].中国:CN 108101865A,2018-06-01.
- [21] 王志强,郭同新,李宏喜,等.橡胶硫化促进剂N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(NS)制备方法[P].中国:CN 103073521B,2017-02-15.
- [22] 杨贯羽,丁俊杰,杨利婷,等.水相中催化分子氧化制备次磺酰胺类橡胶硫化促进剂的方法[P].中国:CN 106866577B,2018-11-23.
- [23] 蔡强,蔡超,蔡帅,等.硫化促进剂CZ制备新方法[P].中国:CN 104230844A,2014-12-24.
- [24] 孟庆森,朱军,王秀猛,等.硫化促进剂TBBS及其连续化生产方法[P].中国:CN108530383A,2018-09-14.
- [25] 田少华,李全成,鞠光,等.由粗品MBT生产橡胶硫化促进剂CBS的方法[P].中国:CN 104592161A,2014-12-29.
- [26] 赵建平,苏超,孙建福,等.一种橡胶硫化促进剂TOT-N的清洁生产方法[P].中国:CN 109608375A,2019-04-12.
- [27] 张振飞,韩晓飞,徐治松,等.橡胶硫化促进剂DPTT-6的制备方法[P].中国:CN 108148018A,2018-06-12.
- [28] 王振香,陈建军,张智亮,等.橡胶硫化促进剂二甲基二苯基二硫化秋兰姆的制备方法[P].中国:CN 102408367B,2014-03-19.
- [29] 周建,颜玉荣.一种橡胶硫化促进剂的制备方法[P].中国:CN 104829509A,2015-08-12.
- [30] 张敏,朱嘉震,李海存,等.一种橡胶硫化促进剂二硫化四苄基秋兰姆的制备方法[P].中国:CN 104326956B,2015-10-28.
- [31] 骆广生,王凯,胡佳宇.一种秋兰姆类橡胶硫化促进剂的绿色合成方法[P].中国:CN 108395393A,2018-08-14.
- [32] 丁俊杰,宋凤朝,王志强,等.二硫化四烷基秋兰姆硫化促进剂的制备方法[P].中国:CN 105568311A,2016-05-11.
- [33] 丁俊杰,谭西良,葛同伟,等.橡胶硫化促进剂EZ的制备方法[P].中国:CN 108003078A,2018-05-08.
- [34] 吴艳萍,宋晓举,薛香菊,等.橡胶硫化促进剂二苄基二硫代氨基甲酸锌的制备方法[P].中国:CN 103755613B,2016-03-02.
- [35] 连加松,陈光.一步法制备橡胶硫化促进剂N-乙基-N-苯基二硫代氨基甲酸锌的方法[P].中国:CN 106588727B,2018-09-11.
- [36] 王腊生,熊斌,黄莉.无废水生产橡胶硫化促进剂二甲基二硫代氨基甲酸锌[P].中国:CN 105732451B,2018-03-27.
- [37] 史宗浩,谭西良,马胜峰,等.橡胶硫化促进剂DTDC的制备方法[P].中国:CN 108117517A,2018-06-05.
- [38] 贾志欣,钟邦超,罗远芳,等.负载型橡胶硫化促进剂及其制备方法与应用[P].中国:CN 103360628B,2015-07-01.
- [39] 刘力,杜一诗,摆音娜,等.一种镧基多配体硫化促进剂的制备方法[P].中国:CN 103819726B,2016-01-20.
- [40] 史宗浩,郭同新,张兆海,等.一种橡胶硫化促进剂3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法[P].中国:CN 105524012A,2016-04-27.
- [41] 苏克玉,白锋营,刘焯,等.一种降低橡胶硫化促进剂DPG液氨消耗的生产系统[P].中国:CN 205035304U,2016-02-17.

收稿日期:2021-12-10

Research Progress on Green Production Technology of Accelerator

FU Quan

(Dalian Xinlvzhou Chemical Industry Co., Ltd, Dalian 116300, China)

Abstract: The research progress of green production technology of accelerators in China is introduced. The development trend of accelerators in the future is to improve the safety and environmental protection of products through the improvement of production process and equipment on the basis of ensuring better vulcanization promotion effect. At the same time, it is essential to actively develop new non-toxic and environmentally friendly accelerators that can prolong the scorch time, improve the vulcanization acceleration effect, and have good stability and special functions. It is the focus of application research on accelerators to use the blends of various existing accelerators, optimize the process parameters, improve production efficiency and product quality, and reduce energy consumption and environment pollution.

Key words: accelerator; production technology; research progress