



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112661722 B

(45) 授权公告日 2024. 04. 02

(21) 申请号 202110131734.3

(22) 申请日 2021.01.30

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112661722 A

(43) 申请公布日 2021.04.16

(73) 专利权人 蔚林新材料科技股份有限公司
地址 457000 河南省濮阳市化工产业集聚区

(72) 发明人 何为盛 章娟 王志强 尹跃宁
刘华群 丁胜强 冯培广 王基班

(74) 专利代理机构 郑州大通专利商标代理有限公司 41111
专利代理师 张立强

(51) Int. Cl.

C07D 277/72 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 105061357 A, 2015.11.18

CN 101759661 A, 2010.06.30

CN 102464573 A, 2012.05.23

CN 111620836 A, 2020.09.04

CH 701939 B1, 2011.04.15

CN 102198937 A, 2011.09.28

WO 2014082537 A1, 2014.06.05

US 2015360143 A1, 2015.12.17

王淑波等.《化工原理》. 华中科技大学出版社, 2019, 第339页.

审查员 许洋洋

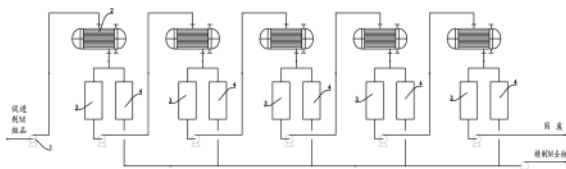
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种新型精制2-巯基苯并噻唑的绿色清洁工艺

(57) 摘要

本发明属于化学化工领域,具体涉及一种新型精制2-巯基苯并噻唑的绿色清洁工艺。该工艺包括以下内容:在液态促进剂M粗品中预先加入质量分数1%~10%的溶剂后进入多级熔融结晶系统进行固液分离,促进剂M在多级熔融结晶系统中的结晶器内梯度降温结晶,梯度降温的降温速率为0.1~10℃/h,降温后的温度为120℃~170℃。本发明使用多级熔融结晶系统,有效提高精制M的收率,并在熔融状态粗M中预先加入质量分数1%~10%的溶剂,该溶剂可以降低硫磺在170℃左右的粘度,解决杂质在M晶体表面粘附的问题,提高成品M的纯度。



1. 一种新型精制2-巯基苯并噻唑的绿色清洁工艺,其特征在于,该工艺包括以下内容:

在液态促进剂M粗品中预先加入质量分数1%~10%的溶剂后进入多级熔融结晶系统进行固液分离,促进剂M在多级熔融结晶系统中的结晶器内梯度降温结晶,梯度降温的降温速率为0.1~10℃/h,降温后的终点温度为120℃~170℃;

所述工艺具体包括:

步骤1:在液态促进剂M粗品中预先加入质量分数1%~10%的溶剂;所述的溶剂为甲苯、二甲苯、三氯乙烯、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺或N,N-二甲基乙酰胺中任意一种,溶剂加入量占粗M质量分数的1%~10%;

步骤2:混匀后经泵打入多级结晶装置中的1级结晶器壳程内,管程内通入降温介质,促进剂M在结晶器内梯度降温结晶;梯度降温过程中,结晶器管程通入介质,介质温度10℃~170℃;壳程内物料温度120℃~170℃;

步骤3:待促进剂M结晶40wt%~70wt%后,将未凝固液体排入缓冲罐内;

步骤4:1级结晶器升温发汗,将促进剂M表层附着的液体排入缓冲罐内;升温发汗过程中,结晶器管程通入介质,介质温度130℃~240℃;壳程内物料温度130℃~180℃;

步骤5:将缓冲罐内液体经泵打入2级结晶器中进行二次结晶,如此循环直至最后一级结晶器;

步骤6:结晶完毕后对结晶器升温将精制后的促进剂M熔化,进入产品罐内,降温,粉碎装置将精制M粉碎,得到成品促进剂M。

2. 根据权利要求1所述的一种新型精制2-巯基苯并噻唑的绿色清洁工艺,其特征在于,所述熔融结晶系统包括多级结晶装置,所述结晶装置包括泵、结晶器、缓冲罐和产品罐,所述泵通过管道连接结晶器的进料口,结晶器的出料口通过管道连接缓冲罐和产品罐。

3. 根据权利要求2所述的一种新型精制2-巯基苯并噻唑的绿色清洁工艺,其特征在于,结晶器倾斜角度控制0~30°,排液口安装在壳程最低点。

4. 根据权利要求1所述的一种新型精制2-巯基苯并噻唑的绿色清洁工艺,其特征在于,促进剂M粗品进入结晶器时的进料温度为180℃~240℃。

5. 根据权利要求1所述的一种新型精制2-巯基苯并噻唑的绿色清洁工艺,其特征在于,结晶器管程内介质为循环水、蒸汽、导热油中的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述的一种新型精制2-巯基苯并噻唑的绿色清洁工艺,其特征在于,升温发汗过程中,升温速率0.1~10℃/h,升温熔化促进剂M过程中,升温温度为180℃~240℃。

一种新型精制2-巯基苯并噻唑的绿色清洁工艺

技术领域

[0001] 本发明属于化学化工领域,具体涉及一种新型精制2-巯基苯并噻唑的绿色清洁工艺。

背景技术

[0002] 2-巯基苯并噻唑(亦称促进剂M)是目前橡胶工业必不可少的一种硫化促进剂,同时又是合成噻唑类和次磺酰胺类促进剂的主要原料。目前国内的生产工艺主要为苯胺法高压制备促进剂M,该工艺得到的产品收率普遍在85%左右,粗产品中带有大量树脂、未反应的硫磺以及中间产物(如苯并噻唑)等,不能满足应用要求,需经过精制提纯后才能得到合格工业产品。目前工业上精制方法主要分为溶剂法和酸碱法两类,溶剂法普遍存在精制后杂质去除不彻底,产品损失量大等问题。

[0003] 专利CN 1300123C公开了一种2-巯基苯并噻唑的萃取方法,该方法直接使用甲苯作为萃取溶剂萃取促进剂M粗品,过程中溶剂回收能耗高,溶剂套用批次对产品质量影响较大,同时操作过程对人身危害较大,甲苯溶剂的使用增加了生产的安全风险性。

[0004] 酸碱法设备操作简单,但是生产过程中产生大量废水废盐。专利CN 102250036A报道了将粗品促进剂M溶解在氢氧化钠溶液(10%)中,得到M钠盐,再滴入比重为0.8~1.0的稀硫酸氧化30min,过滤后加入比重为1.1~1.3的稀硫酸中和,得到精制的促进剂M。由于中间产物苯并噻唑与促进剂M有较强的相似相溶性,该工艺对苯并噻唑的去除效果不佳。

[0005] 文献(精MBT生产工艺[J].精细化工原料及中间体,2003,1:40)报道了结合酸碱法及溶剂法精制促进剂M,将粗品促进剂M溶解在氢氧化钠水溶液和甲苯的混合液中,分相后用稀硫酸将促进剂M从水相中沉淀出来,该方法依然存在废水废盐的问题。因此无盐无水、安全环保的新工艺是精制促进剂M发展的方向。

[0006] 新型的熔融结晶技术作为跨世纪发展的化工技术,具有①低能耗,结晶相转变潜能仅是精馏的1/3-1/7;②低操作温度;③高选择性,可制取高纯或超纯($\geq 99.9\%$ 色谱纯产品)产品;④较少环境污染等特点。因此可采取熔融结晶的方法精制促进剂M,但实践中方法该方法操作过程中存在结晶收率低以及杂质在结晶温度附近粘度较大的问题。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于解决熔融结晶方法精制促进剂M中结晶收率低以及杂质在结晶温度附近粘度较大导致成品纯度低的问题,提供一种新型精制2-巯基苯并噻唑的绿色清洁工艺。该精制工艺根据产品与杂质熔点的差异,在相对温和的条件下进行固液分离,不存在废水处理的问题,后期溶剂回收量远远小于常规溶剂法,大大降低了生产成本,对环境污染较少。

[0008] 采用熔融结晶进行促进剂M的精制过程中发现,单次熔融结晶M收率低,并且在熔点附近,杂质中硫磺粘度较大,在放液过程中杂质在晶体M表面粘附量较大,产品纯度较低,且杂质的粘度无法通过提高升温来降低。为解决上述问题,本发明使用多级熔融结晶系统,

有效提高精制M的收率,并在熔融状态粗M中预先加入质量分数1%~10%的溶剂,该溶剂可以降低硫磺在170℃左右的粘度,解决杂质在M晶体表面粘附的问题,提高成品M的纯度。

[0009] 为实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0010] 一种新型精制2-巯基苯并噻唑的绿色清洁工艺,该工艺包括以下内容:

[0011] 在液态促进剂M粗品中预先加入质量分数1%~10%的溶剂后进入多级熔融结晶系统进行固液分离,促进剂M在多级熔融结晶系统中的结晶器内梯度降温结晶,梯度降温的降温速率为0.1~10℃/h,梯度降温是为了避免急冷造成结晶过快,晶体中包裹杂质,影响产品质量。降温后的终点温度为120℃~170℃,优选为140℃~160℃,因为促进剂M的熔点在170℃~180℃之间,降温后的温度要保证大部分M能结晶出来,以固体形式存在,而杂质硫磺的熔点为119℃,低于120℃产品中有硫磺固体存在,不能实现结晶精制的目的,因此降温后的温度最佳范围是140℃~160℃。

[0012] 上述工艺采用熔融结晶系统实现,所述熔融结晶系统包括多级结晶装置,所述结晶装置包括泵、结晶器、缓冲罐和产品罐,所述泵通过管道连接结晶器的进料口,结晶器的出料口通过管道连接缓冲罐和产品罐。泵将液态粗品M输送至结晶器的进料口,结晶器完成促进剂M的多级梯度降温结晶后,未凝固液体进入缓冲罐,精制促进剂M进入产品罐。产品罐通过管道还连接有粉碎装置,粉碎装置用于促进剂M的粉碎。

[0013] 在进一步的方案中,结晶器倾斜角度控制0~30°,排液口安装在壳程最低点。倾斜角度是指结晶器与水平面的夹角,倾斜角度保证排液彻底,避免杂质残留,影响最后放料。

[0014] 上述工艺具体包括:

[0015] 步骤1:在液态促进剂M粗品中预先加入质量分数1%~10%的溶剂,所述溶剂用于稀释杂质,提高促进剂M结晶后杂质的流动性;

[0016] 步骤2:混匀后经泵打入1级结晶器壳程内,管程内通入降温介质,控制促进剂M在结晶器内梯度降温结晶;

[0017] 步骤3:待促进剂M结晶40wt%~70wt%后,将未凝固液体排入缓冲罐内;

[0018] 步骤4:控制1级结晶器缓慢升温发汗,将促进剂M表层附着的少量液体排入缓冲罐内;

[0019] 步骤5:将缓冲罐内液体经泵打入2级结晶器中进行二次结晶,如此循环直至最后一级结晶器,结晶器级数为2~5级;

[0020] 步骤6:结晶完毕后对结晶器快速升温,将精制后的促进剂M熔化,进入产品罐内,降温,粉碎装置将精制M粉碎成粉末状固体,得到成品促进剂M。

[0021] 在进一步的方案中,所述的溶剂为甲苯、二甲苯、三氯乙烯、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺或N,N-二甲基乙酰胺中任意一种,溶剂加入量占粗M质量分数的1%~10%,该加入量的溶剂用量合适,溶剂量继续增加的话,产品损失量会增大,溶剂回收成本升高,溶剂量小于1%的话,无法有效稀释杂质,不能有效提高促进剂M结晶后杂质的流动性。

[0022] 在进一步的方案中,促进剂M粗品进入结晶器时的进料温度为180℃~240℃。该温度大于M熔点,这是因为液态利于输送,进料温度大于熔点才能保证是液态。

[0023] 在进一步的方案中,结晶器管程内介质为循环水、蒸汽、导热油中的一种或多种。

[0024] 在进一步的方案中,梯度降温过程中,结晶器管程通入介质,介质温度10℃~170℃;壳程内物料温度120℃~170℃。升温发汗过程中,结晶器管程通入介质,介质温度130℃

~ 240℃;壳程内物料温度130℃ ~ 180℃。

[0025] 在进一步的方案中,升温发汗过程中,升温速率0.1 ~ 10℃/h,升温熔化促进剂M过程中,升温温度为180℃ ~ 240℃。

[0026] 本发明的有益效果:

[0027] 1、本发明精制促进剂M过程中不使用水,不产生废水废盐,仅使用极少量溶剂(在粗M产品质量分数的10%以内),综合能耗低,对环境污染较低。

[0028] 2、本发明采用多级结晶,促进剂M收率高于83%。

[0029] 3、本发明在结晶前预加入1% ~ 10%溶剂溶解杂质,解决硫磺由于粘度升高粘附在晶体M表面的问题,产品促进剂M的熔点高于170℃,纯度高于98%,优于酸碱法和溶剂法。

附图说明

[0030] 图1为本发明精制2-巯基苯并噻唑的反应流程图。

[0031] 图中,1为泵,2为结晶器,3为缓冲罐,4为产品罐。

具体实施方式

[0032] 以下实施例用于说明本发明,但不用来限定本发明的保护范围。若未特别指明,实施例中所用技术手段为本领域技术人员所熟知的常规手段。下述实施例中的试验方法,如无特别说明,均为常规方法。

[0033] 对比实施例:

[0034] 220℃液态促进剂M粗品经泵打入1级结晶器内,控制结晶器降温速率0.5 ~ 10℃/h,壳程内温度降至90℃ ~ 160℃,将未凝固液体排入缓冲罐内,促进剂M结晶率达到82%,控制结晶器升温速率4℃/h,壳程内温度降至160℃,将促进剂M表层附着的少量液体排入缓冲罐内。结晶器级数共1 ~ 5级。结晶器级数为2以上的,接着将缓冲罐内液体经泵打入2级结晶器中进行二次结晶,如此循环直至最后一级结晶器。结晶完毕后对结晶器快速升温至190℃,将精制后的促进剂M熔化,放入产品罐内,降温,粉碎装置将精制M粉碎成粉末状固体,得到成品促进剂M。成品促进剂M的产品性能如表1。

[0035] 表1无溶剂条件下成品促进剂M的产品性能

对比实施例	溶剂	降温速率 (℃/h)	终点温度 (℃)	结晶器 级数	M 初熔点 (℃)	M 纯度 (%)	M 收率 (%)
1	无	1	90	1	166.8	92.5	84.6
2	无	0.5	150	4	169.9	95.3	80.9
3	无	5	160	5	168.2	93.7	81.7
4	无	10	140	3	167.7	93.1	82.2

[0037] 由表1的结果可以得出,对比实施例在液态促进剂M粗品中均未添加溶剂,得到的促进剂M的初熔点均低于170℃,产品不合格。

[0038] 实施例:

[0039] 在液态促进剂M粗品中预先加入质量分数1% ~ 10%的溶剂,所述溶剂为N,N-二甲基乙酰胺、甲苯、二甲苯、三氯乙烯、四氢呋喃或N,N-二甲基甲酰胺,混匀后经泵打入1级结晶器内,控制结晶器降温速率0.2 ~ 10℃/h,壳程内温度降至140℃ ~ 160℃,将未凝固液体

排入缓冲罐内,促进剂M一级结晶率达到48%,控制结晶器升温速率2°C/h,壳程内温度升至170°C,将促进剂M表层附着的少量液体排入缓冲罐内。结晶器级数为2~5级。结晶器级数为2以上的,接着将缓冲罐内液体经泵打入2级结晶器中进行二次结晶,如此循环直至最后一级结晶器。结晶完毕后对结晶器快速升温至200°C,将精制后的促进剂M融化,放入产品罐内,降温,粉碎装置将精制M粉碎成粉末状固体,得到成品促进剂M。获得促进剂M的产品性能如表2。

[0040] 表1有溶剂条件下成品促进剂M的产品性能

实施例	溶剂	溶剂用量(wt%)	降温速率(°C/h)	终点温度(°C)	结晶器级数	M初熔点(°C)	M纯度(%)	M收率(%)
1	N,N-二甲基乙酰胺	1	2	150	5	174.2	98.4	83.9
2	N,N-二甲基乙酰胺	8	2	150	5	176.3	98.9	83.7
3	二甲苯	8	2	150	5	176.2	98.8	83.7
4	甲苯	5	10	160	3	172.7	98.1	84.2
5	甲苯	5	0.2	160	3	177.2	99.0	83.6
6	三氯乙烯	10	4	140	2	172.7	98.1	85.1
7	三氯乙烯	10	4	160	2	175.4	98.7	84.6
8	四氢呋喃	10	4	160	2	175.5	98.7	84.5
9	四氢呋喃	10	4	160	4	175.7	98.9	85.2
10	N,N-二甲基甲酰胺	10	4	160	4	175.8	98.9	85.1

[0042] 由表1和表2的结果可以得出,在液态促进剂M粗品中添加使用极少量溶剂(在粗M产品质量分数的10%以内)情况下,所得精制促进剂M的熔点高于170°C,纯度高于98%,促进剂M收率高于83%。

[0043] 凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。本发明还可有其他多种实施例,在不背离本发明精神及其实质的情况下,熟悉本领域的技术人员当可根据本发明作出各种相应的改变和变形,但这些相应的改变和变形都应属于本发明所附的权利要求的保护范围。

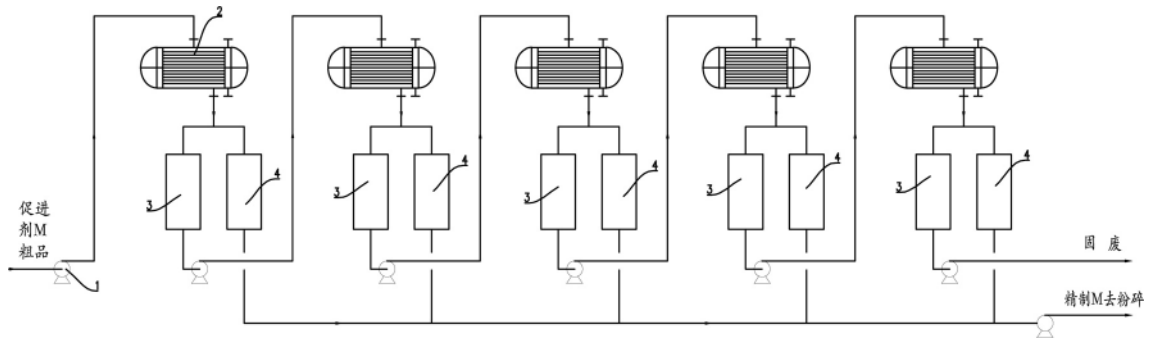


图1