



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101624364 B

(45) 授权公告日 2011.09.21

(21) 申请号 200910017194.5

(22) 申请日 2009.08.06

(73) 专利权人 山东阳谷华泰化工股份有限公司
地址 252300 山东省聊城市阳谷县清河西路
217 号

(72) 发明人 王文博 王传华 杜孟成 许思俊
郑崇纳

(74) 专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限
公司 37219
代理人 程凌军

(51) Int. Cl.

C07D 209/48 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

C08K 5/3417 (2006.01)

审查员 李冰

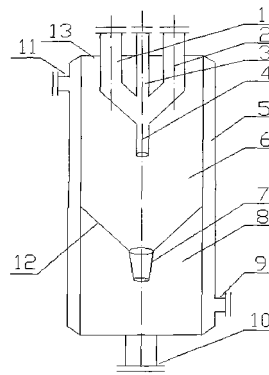
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

橡胶防焦剂 CTP 合成工艺及装置

(57) 摘要

本发明涉及一种橡胶防焦剂 CTP 合成工艺及装置,将环己基硫基氯与邻苯二甲酰亚胺钠盐连续加入到管式反应器中,不断通入氮气,环己基硫基氯与邻苯二甲酰亚胺钠盐在管式反应器中瞬间混合充分并反应,然后再使物料通入缩合釜,继续搅拌保温继续进行缩合反应。本发明还提供一种专用管式反应器。本发明通过增加管线缩合反应可以减小环己基硫基氯的分解机会,因而使收率提高到 92% 以上,纯度达到 98% 以上。



1. 一种橡胶防焦剂 CTP 合成方法,包括环己基硫基氯与邻苯二甲酰亚胺钠盐进行缩合反应,产物结晶、过滤和干燥,其特征在于先将 $-10 \sim 20^{\circ}\text{C}$ 的环己基硫基氯与 $-3 \sim 20^{\circ}\text{C}$ 的邻苯二甲酰亚胺钠盐分别通过各自的物料管以 $1 : 0.9 \sim 1.1$ 摩尔比连续加入到管式反应器中,同时在管式反应器的夹套内通入保温介质,管式反应器内的反应温度在 $-15 \sim 20^{\circ}\text{C}$,并不断通入氮气,氮气压力控制在 $0.05 \sim 0.3\text{MPa}$,环己基硫基氯与邻苯二甲酰亚胺钠盐在管式反应器中瞬间混合充分并反应,然后再使物料通入缩合釜, $0 \sim 20^{\circ}\text{C}$ 继续搅拌保温进行缩合反应 $20 \sim 100\text{min}$ 。

2. 如权利要求 1 所述的橡胶防焦剂 CTP 合成方法,其特征在于管式反应器内的反应温度为 $-5 \sim 10^{\circ}\text{C}$ 。

3. 如权利要求 1 所述的橡胶防焦剂 CTP 合成方法,其特征在于管式反应器内的反应温度为 $-5 \sim 5^{\circ}\text{C}$ 。

4. 一种实施权利要求 1 方法的管式反应器,其特征在于包括圆柱腔体、物料进料管、氮气通入管,两根物料进料管与一根氮气通入管从腔体外上方通入腔体内,三根管汇合并与一混料竖管连通,腔体内下部倒锥型隔断的中心设漏斗状混料管,腔体外壁设有保温夹套,腔体底部有物料出口直接通往缩合釜。

5. 如权利要求 4 所述的管式反应器,其特征在于所述圆柱腔体尺寸为 $\phi(200 \sim 800)\text{mm} \times (600 \sim 1800)\text{mm}$ 。

6. 如权利要求 4 所述的管式反应器,其特征在于所述氮气管位于两根物料进料管之间的中心位置,两根物料进料管对称设置。

7. 如权利要求 4 所述的管式反应器,其特征在于所述氮气管还用作冲洗水管,在反应结束时通过该氮气管用水冲洗反应器。

8. 如权利要求 4 所述的管式反应器,其特征在于所述保温夹套上开有保温介质进、出口。

9. 如权利要求 8 所述的管式反应器,其特征在于所述保温介质是乙二醇、乙醇或液氮。

橡胶防焦剂 CTP 合成工艺及装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种橡胶防焦剂 CTP (N-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺) 合成工艺,属于精细化工领域。

背景技术

[0002] 橡胶防焦剂 CTP 化学名称为 N-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺,广泛应用于可用硫磺硫化的弹性体,与各种通用促进剂并用有良好的防焦效果,参见 CN1059906A 环己烷氯化法制取 N-环己基硫代酞酰亚胺的背景技术部分。配用 CTP 无论是开放或高温快速密炼,均可以采用一段混炼工艺而有效防止胶料在操作期间产生早期硫化(焦烧),同时又不妨碍硫化促进剂的正常发挥,能实现橡胶生产中胶料的密封混炼,在胶料压出、压延、注压或移模硫化时,可以提高预热温度,从而改善操作性能,提高产品质量和产量。

[0003] 有关 CTP 合成专利文件还有中国专利文件 C N1880305A(2006100918409)公开了一种制造 N-(环己基硫代)邻苯二甲酰亚胺的方法,其特征在于,在芳香族烃与饱和烃的混合溶剂中合成环己基硫基氯,然后,在芳香族烃与饱和烃混合溶剂中使环己基硫基氯与邻苯二甲酰亚胺反应。本申请引用该文件的全文作为现有技术。

[0004] 专利文件 CN1063695A(921017006)也公开了一种橡胶防焦剂的制备方法,该发明通过二环己基二硫化物和酞酰亚胺盐制备 N-环己基硫代酞酰亚胺,采用 C₄ ~ C₁₀ 直链或支链是 C₁ ~ C₂ 的烷烃类混合溶剂体系,氯化 and 缩合反应在同一反应器中完成,经机械过滤,干燥处理直接得到产品。

[0005] 上述制备方法的共同特点在于,反应工艺包括氯化、缩合、结晶、过滤和干燥,其中缩合反应都是将两种物料混合在反应釜里,这种方法会使部分邻苯二甲酰亚胺被生成的 CTP 所包裹,影响反应的效率。另外,混均所需时间长,环己基硫基氯又不稳定,反应收率低。

发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,本发明提供一种橡胶防焦剂 CTP 合成工艺,为了解决上述缩合过程中,两种反应物料的混合问题,本发明还提供一种管式反应器。

[0007] 本发明的技术方案如下:

[0008] 一种橡胶防焦剂 CTP 合成方法,包括环己基硫基氯与邻苯二甲酰亚胺钠盐进行缩合反应,产物结晶、过滤和干燥,其特征首先将 -10 ~ 20℃ 的环己基硫基氯与 -3 ~ 20℃ 的邻苯二甲酰亚胺钠盐分别通过各自的物料管以 1 : 0.9 ~ 1.1 摩尔比连续加入到管式反应器中,同时在管式反应器的夹套内通入保温介质,管式反应器内的反应温度在 -15 ~ 20℃,并不断通入氮气,氮气压力控制在 0.05 ~ 0.3Mpa,环己基硫基氯与邻苯二甲酰亚胺钠盐在管式反应器中瞬间混合充分并反应,然后再使物料通入缩合釜,0 ~ 20℃ 继续搅拌保温进行缩合反应 20 ~ 100min。

[0009] 优选的,上述方法中管式反应器内的反应温度为 -5-10℃,进一步优选反应温度为 -5-5℃。

[0010] 本发明方法中使用的原料环己基硫基氯与邻苯二甲酰亚胺钠盐可按现有技术制备,例如在一个反应釜里用氯气、二环己基二硫化物和有机溶剂制备环己基硫基氯,同时在另一个反应釜里用邻苯二甲酰亚胺和氢氧化钠溶液制备邻苯二甲酰亚胺钠盐。

[0011] 本发明方法中环己基硫基氯与邻苯二甲酰亚胺钠盐缩合反应后的产物结晶、过滤和干燥均按现有技术。例如缩合反应后的产物结晶可以先管线结晶、再结晶釜内结晶,过滤的滤液通过蒸馏回收有机溶剂进行再利用。

[0012] 下面对本发明的管式反应器作进一步说明:

[0013] 作为一种实施本发明方法的专用设备,管式反应器的结构如图 1 所示。

[0014] 本发明管式反应器,包括圆柱腔体、物料进料管、氮气通入管,两根物料进料管与一根氮气通入管从腔体外上方通入腔体内,所述的三根管汇合并与一混料竖管连通,腔体内下部倒锥型隔断的中心设漏斗状混料管,腔体外壁设有保温夹套,腔体底部有物料出口直接通往缩合釜。

[0015] 优选的,上述圆柱腔体尺寸为 $\phi(200 \sim 800)\text{mm} \times (600 \sim 1800)\text{mm}$ 。

[0016] 上述氮气管位于两根物料进料管之间的中心位置,两根物料进料管对称设置。

[0017] 上述氮气管还可以用作冲洗水管,在反应结束时通过该氮气管用水冲洗反应器。

[0018] 上述保温夹套上开有保温介质进、出口。保温介质可以根据反应温度 $-15 \sim 20^{\circ}\text{C}$ 的保温要求任意选择。保温介质可以是乙醇、氯化钙、氯化钠、液氮或乙二醇,本发明优选乙二醇。

[0019] 本发明管式反应器工作过程如下:先通过氮气管通入氮气 3-5min,以驱逐反应器里的有机溶剂蒸气与空气的混合气,防止爆炸。然后将两种物料按比例分别通过两根物料进料管通入,同时通入氮气。物料通过混料竖管喷出,进入上腔室 I 实现第一次混合,再通过漏斗状混料管喷出进入下腔室 II 进行二次混合,最后通过物料出料口排出,送往下一个缩合釜。反应结束时,可利用氮气通入管用水冲洗反应器,因此在附图说明中氮气通入管表示为氮气/水通入管。

[0020] 本发明在现有工艺路线中插入了管线式缩合反应器,本发明的管式反应器可使环己基硫基氯与邻苯二甲酰亚胺钠盐按反应比例瞬间均匀混合,打部分物料缩合反应,然后再投加到缩合釜继续进行缩合反应,使未反应部分充分反应完全,提高收率。通过增加管线缩合反应可以减小环己基硫基氯的分解机会,因而使收率提高到 92% 以上,纯度达到 98% 以上。管式反应器外面的夹套充分保证了反应温度,氮气及水加入管在保证反应安全和促进混合方面都起着重要的作用。

附图说明

[0021] 图 1 为管式反应器的结构图。其中,1、2 物料进料管;3 氮气/水通入管;4 混料竖管;5 保温夹套;6 上腔室 I;7 漏斗状混料管;8 下腔室 II;9、11 保温介质进、出口;10 物料出口;12 倒锥型隔断;13 圆柱腔体。

具体实施方式

[0022] 下面结合实施例对本发明作进一步说明。

[0023] 实施例 1:管式反应器

[0024] 管式反应器结构如图 1 所示。圆柱腔体 13 尺寸为 $\phi 200\text{mm} \times 800\text{mm}$, 两根物料进料管 1、2 与一根氮气通入管 3 从腔体外上方通入腔体内, 三根管汇合并与一混料竖管 4 连通, 混料竖管 4 长 30mm。氮气通入管 3 位于两根物料进料管 1、2 之间的中心位置, 两根物料进料管 1、2 对称设置。腔体内下部倒锥型隔断 12 的中心设漏斗状混料管 7, 漏斗状混料管 7 长 80mm。腔体外壁设有保温夹套 5, 保温夹套 5 上开有保温介质进、出口 9、11。腔体底部有物料出口 10 直接通往缩合釜。

[0025] 实施例 2 : 橡胶防焦剂 CTP 合成

[0026] (1) 按现有技术在一个反应釜 (也成氯化釜) 里用氯气、二环己基二硫化物和有机溶剂制备环己基硫基氯, 同时在另一个反应釜里用邻苯二甲酰亚胺和氢氧化钠溶液制备邻苯二甲酰亚胺钠盐。

[0027] (2) 向管式反应器里通入氮气 4min, 以置换里面的有机溶剂蒸气与空气的混合气, 管式反应器尺寸为 $\phi 200\text{mm} \times 600\text{mm}$, 结构如实施例 1 所述, 保温夹套 5 内使用的保温介质是乙二醇。

[0028] (3) 然后将上述步骤 (1) 制备的环己基硫基氯与邻苯二甲酰亚胺钠盐以 1 : 1 摩尔比分别通过两根物料进料管连续加入到管式反应器中, 控制加料速率为 75 ~ 90mol/min。反应温度在 0 ~ 5°C, 并不断通入氮气, 压力控制在 0.1 ~ 0.2Mpa。管式反应器底部的物料出口直接通往缩合釜。

[0029] (4) 经过管式反应器中初次反应的物料再在缩合釜里在搅拌下继续保温 5°C 反应 60min, 得到橡胶防焦剂 CTP、有机溶剂和水的混合物, 再经过分水、结晶、压滤和干燥得到成品橡胶防焦剂 CTP。

[0030] 压滤所得的有机溶剂经蒸馏回收进行重复利用, 减压烘干挥发的溶剂通过溶剂回收装置进行回收。

[0031] 所得产品橡胶防焦剂 CTP 纯度由现有传统工艺的 96.6% 提高到 98.2%, 产品收率由 88.5% 提高到 92.1%。

[0032] 实施例 3 : 橡胶防焦剂 CTP 合成, 如实施例 2 所述, 所不同的是 :

[0033] 将环己基硫基氯与邻苯二甲酰亚胺钠盐以 1 : 1.1 摩尔比分别通过两根物料进料管连续加入到管式反应器中, 保温夹套 5 内使用的保温介质是乙醇, 反应温度在 -5 ~ 3°C, 并不断通入氮气, 压力控制在 0.2 ~ 0.3Mpa。经过管式反应器中初次反应的物料再在缩合釜里在搅拌下继续保温 5 ~ 10°C 反应 50min, 得到橡胶防焦剂 CTP、有机溶剂和水的混合物, 再经过分水、结晶、压滤和干燥得到成品橡胶防焦剂 CTP。所得产品橡胶防焦剂 CTP 纯度由现有传统工艺的 96.6% 提高到 98.5%, 产品收率由 88.5% 提高到 92.6%。

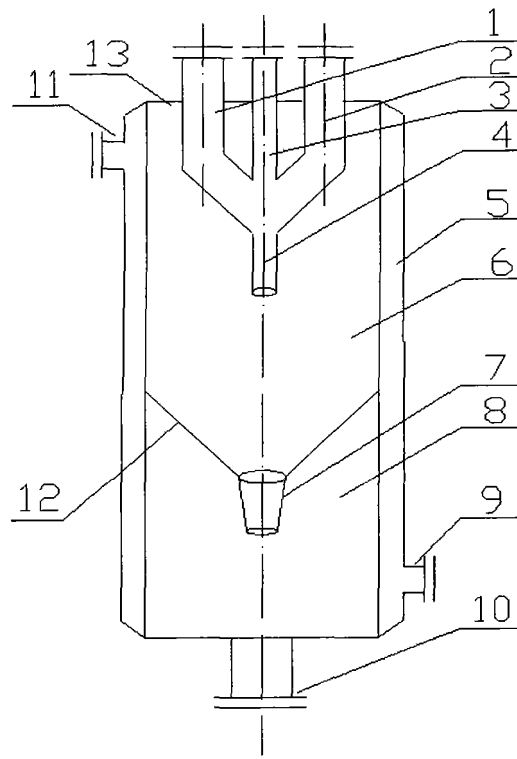


图 1