

Determination of Composition in Spent Resins from the Aniline Process Adopted to the Synthesis 2-Mercaptobenzothiazole by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

Jiali Zhang, Meimei Zhang, Shengguang Zhang, Jianhong Zhao*, Xianglin Chen, Liucheng Wang

College of Chemical Engineering and Energy Source, Zhengzhou University, Zhengzhou Henan
Email: zhaojh@zzu.edu.cn

Received: Jan. 9th, 2015; accepted: Jan. 24th, 2015; published: Jan. 30th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The relative content and constituents of spent resins from the aniline process adopted to the synthesis 2-mercaptobenzothiazole (the Accelerator M) were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). After being dissolved in tetrahydrofuran, spent resins were measured by GC-MS and identified by NIST08. The relative content of each component was determined by area normalization. Total 7 constituents were identified in spent resins, wherein the relative contents of 2-mercaptobenzothiazole (M) and benzothiazole (BT) were the highest, accounting for 29.2% and 31.1% respectively. The contents of aniline, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol and benzothiazole derivative were 6.2%, 17.4% and 14.2%, taking 98.1% of the total peak area.

Keywords

Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS), 2-Mercaptobenzothiazole, Spent Resins, Aniline Process

GC-MS法测定苯胺法合成2-巯基苯并噻唑的废树脂

张家丽, 张梅梅, 张圣光, 赵建宏*, 程相林, 王留成

*通讯作者。

郑州大学化工与能源学院, 河南 郑州
Email: zhaojh@zzu.edu.cn

收稿日期: 2015年1月9日; 录用日期: 2015年1月24日; 发布日期: 2015年1月30日

摘要

采用气相色谱-质谱法(GC-MS)对工业苯胺法合成2-巯基苯并噻唑(促进剂M)的副产废树脂进行了定性、定量测定。废树脂经四氢呋喃溶解后,采用GC-MS法测定,样品中分离的各种成分用NIST08谱库进行对照检索,采用面积归一法,计算出各化合物成分的相对含量。共鉴定了废树脂中的7种有机化合物,其中2-巯基苯并噻唑(M)和苯并噻唑(BT)的相对含量最高,分别为29.2%、31.1%。苯胺含量为6.2%,2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚含量为17.4%,苯并噻唑衍生物含量共为14.2%,所鉴定的7种有机化合物峰面积之和占到总峰面积的98.1%。

关键词

气相色谱-质谱法(GC-MS), 2-巯基苯并噻唑, 废树脂, 苯胺法

1. 引言

废树脂是在工业苯胺法合成 2-巯基苯并噻唑(促进剂 M)的过程中产生的[1]。以苯胺、CS₂ 和硫磺为原料高温、高压下反应,反应混合物经甲苯萃取、过滤得到产品 M 和含有多种副产有机化合物的甲苯溶液,精馏蒸出溶剂甲苯和苯胺,塔釜残液既为行业俗称的“废树脂”。这些“废树脂”在高温下呈液态,低温或常温时为粘稠固体。在促进剂 M 生产过程中,大量“废树脂”的堆积既占用土地,又污染环境,其在环保名册里被列为危废,成为环保难题。

“废树脂”中含有大量的促进剂 M 和副产物苯并噻唑(简称 BT)等多种价值较高的成分[2],如 BT 的市场价格已达到 4.6 万元/吨, M 的价格也在 1.6 万元/吨左右,进行“废树脂”分离处理和综合利用研究不仅能解决其对环境的污染问题,还能产生较大的经济效益。郑州大学机电合成工程中心在成功开发 M 催化加氢合成 BT 技术的基础上,正在进行不经分离直接采用废树脂中的 M 催化加氢合成 BT 的新工艺研究。而该新工艺的贯通就需要建立一种快速准确的分析方法测定废树脂中的化学成分及其含量。本文采用 GC-MS 法,对废树脂中的主要成分进行了定性、定量分析,其结果为废树脂的分离处理和综合利用工作提供了基础数据。

2. 实验部分

2.1. 仪器、试剂与材料

GC-MS2010 型气相色谱-质谱仪(日本岛津公司);苯胺法合成 2-巯基苯并噻唑的副产废树脂(鹤壁市双力橡塑助剂厂);甲醇、乙醇、乙腈、甲苯、石油醚、环己烷及四氢呋喃均为分析纯(天津市科密欧化学试剂有限公司)。

2.2. GC-MS 分析条件

气相色谱条件:毛细管色谱用 SHIMADZU GC-2010 型气相色谱仪和 DB-5 ms 型毛细管柱(30 m × 0.25

mm, 0.25 μm);程序升温:初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 300 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min。进口温度 300 $^{\circ}\text{C}$,分流比 80:1,载气: He (纯度 > 99.999%), 流量 1 mL/min。

质谱条件: 电离方式 EI; 电离能 70 eV; 离子源温度 250 $^{\circ}\text{C}$; 溶剂切割时间 2 min; 扫描模式为全扫描监测, 扫描范围(m/z) 30~500 amu。

2.3. 样品的处理与配制

称取 0.7~0.8 g 待测样品于 100 mL 烧杯中,用约 50 mL 四氢呋喃溶解,过滤除去不溶物硫,吸取 2 mL 滤液于 10 mL 容量瓶中,用四氢呋喃稀释,摇匀后进样,进样量 0.2 μL 。

3. 结果与讨论

3.1. 溶剂的选择及色谱分离条件的确定

试验了甲醇、乙醇、乙腈、甲苯、石油醚、环己烷及四氢呋喃等溶剂,结果发现,除四氢呋喃外,其它溶剂溶解待测样品时存在着或溶解速度慢或溶解不完全等问题,而采用四氢呋喃作溶剂时,除样品中的无机物硫外,其他成分均可迅速溶解,因此,本实验选用四氢呋喃作溶剂。

实验进一步得到了较佳的色谱分离条件,详见 1.2 部分,该优化色谱分离条件和质谱条件下样品的总离子流图见图 1,显然,待测样品中各组分分离良好,峰型对称,基线平稳。

3.2. 废树脂的主要成分及含量

采用 NIST08 谱库进行对照检索,共鉴定了样品中的 7 种有机化合物,其中 M、BT、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、1-苯氨基-2-苯并噻唑及苯胺的质谱图如图 2~8 所示,相应结果示于表 1 中。采用面积归一化法,进一步计算出了这些化合物的含量,结果一并示于表 1 中。由表 1 可以知道,所鉴定的 7 种有机化合物峰面积之和占到总峰面积的 98.1% 以上。

3.3. 废树脂中主要成分的用途及分离方法

由表 1 的 GC-MS 定量数据可知,工业苯胺法生产促进剂 M 的副产废树脂中主要含有 M (29.2%)、BT (31.1%)、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT) (17.4%)、苯并噻唑衍生物共(14.2%)及少量的苯胺(6.2%)。采用高效液相色谱外标标准曲线法测定废树脂中 M、BT 和苯胺的含量分别为 26.1%、27.0% 及 5.6%,考虑到 GC-MS 的定量结果是分离树脂中硫单质后的结果,GC-MS 法与高效液相色谱法所得定量结果实际上十分接近,证明本文分析结果可靠。

废树脂中含量最多的为 BT,它常用于橡胶工业生产过程中的促进剂[3],还广泛用于防腐剂[4]及化工中间体[5]等,具有广阔的市场价值。2-巯基苯并噻唑是工业苯胺法的合成产物,一种橡胶通用型硫化促进剂,它能与贵金属及 Zn、Al、Cu、Hg 等形成稳定的配合物,作为贵金属的沉淀剂及萃取剂应用相

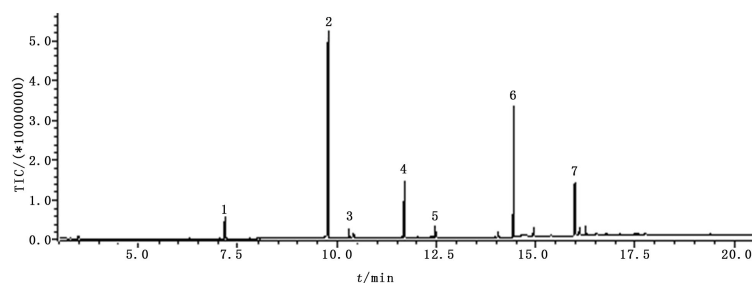


Figure 1. The total ion chromatograms of spent resins
图 1. 废树脂的总离子流图

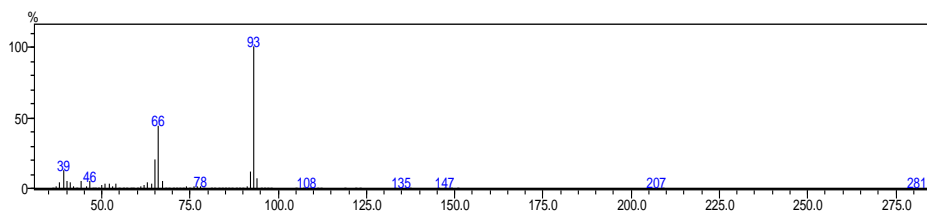


Figure 2. The mass spectra of aniline

图 2. 苯胺的质谱图

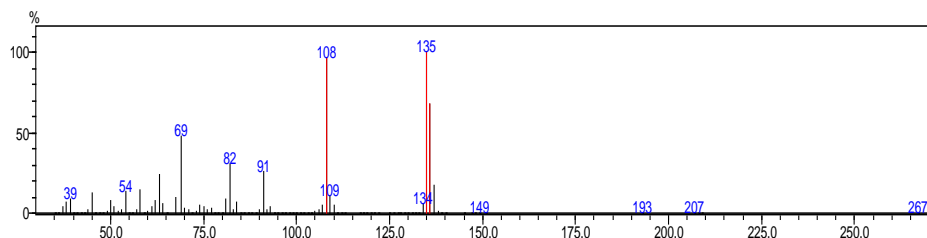


Figure 3. The mass spectra of Benzothiazole

图 3. 苯并噻唑(BT)的质谱图

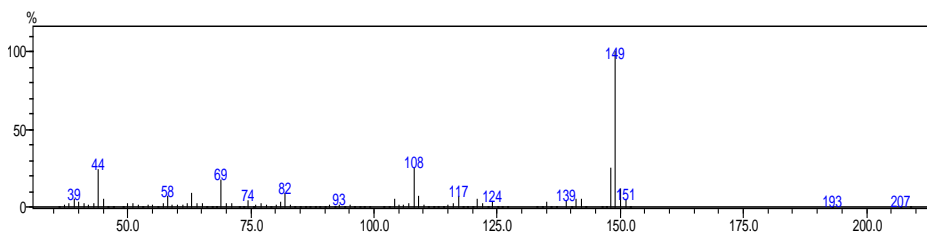


Figure 4. The mass spectra of 2-Methylbenzothiazole

图 4. 2-甲基苯并噻唑的质谱图

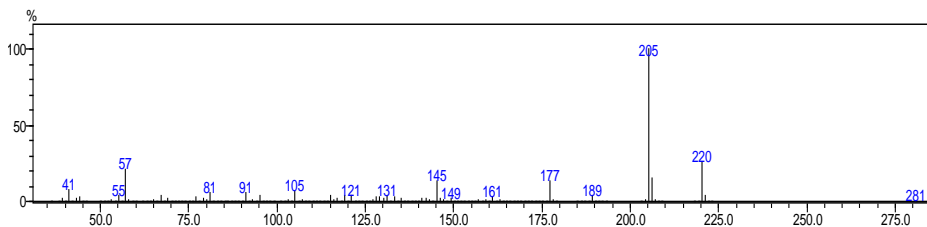


Figure 5. The mass spectra of 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT)

图 5. 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)的质谱图

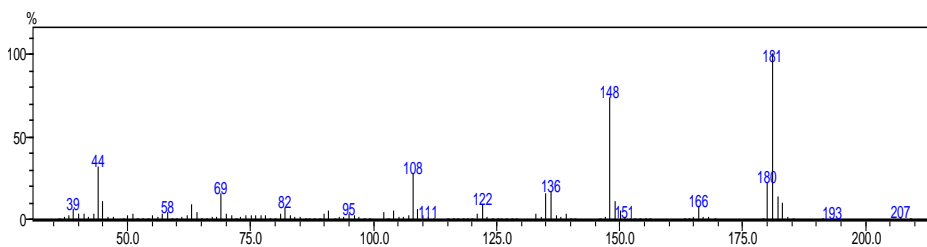


Figure 6. The mass spectra of 2-(Methylthio) benzothiazole

图 6. 2-甲基硫基苯并噻唑的质谱图

当广泛[6]。2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)俗称抗氧化剂 264，它是一种用途广泛、用量较大的通用型酚类

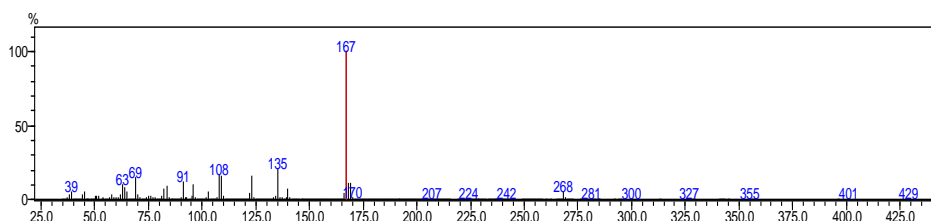


Figure 7. The mass spectra of 2-Mercaptobenzothiazole

图 7. 2-巯基苯并噻唑(M)的质谱图

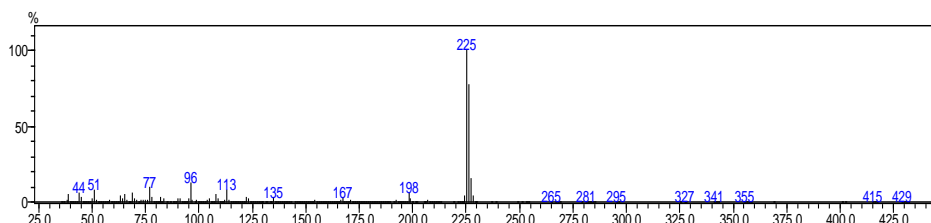


Figure 8. The mass spectra of N-phenyl-2-benzothiazolamine

图 8. N-苯基-2-苯并噻唑胺的质谱图

Table 1. MS/GC parameters of spent resins

表 1. 废树脂的分析参数

No.	保留时间 t/min	化合物	相对含量* ω/%	分子式	相似度/%
1	7.17	苯胺	6.20	C ₆ H ₇ N	96
2	9.76	苯并噻唑	31.1	C ₇ H ₅ NS ₂	98
3	10.31	2-甲基苯并噻唑	0.60	C ₈ H ₇ NS	90
4	11.69	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	17.4	C ₁₅ H ₂₄ O	94
5	12.45	2-甲巯基苯并噻唑	2.20	C ₈ H ₇ NS ₂	88
6	14.45	2-巯基苯并噻唑	29.2	C ₇ H ₅ NS ₂	95
7	15.98	N-苯基-2-苯并噻唑胺	11.4	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ S	90

*废树脂中硫含量约为 10%。

抗氧化剂[7]。

3.4. 结论

目前, 世界对废树脂的处理和利用均在探索之中。我国主要通过以下几个途径处理废树脂: 一是将废树脂作为混凝土添加剂; 二是充分回收废树脂中的 M, 减少废树脂的产生; 三是将废树脂掺入沥青中制成低档防水卷材, 但是这种卷材已达不到市场要求。四是用废树脂合成热塑性树脂, 还可以将它作为硫化剂[1]。

郑州大学有机电合成工程中心正在开发不经分离直接采用废树脂中的 M 催化加氢合成 BT 的新工艺, 然后通过水蒸气蒸馏的方法, 提取产物中的 BT 和苯胺, BT 和苯胺的回收率均接近 100%, 该工艺研究已经取得初步的成果。由于近年来 BT 的市场价值逐渐提高, 这种处理废树脂的新工艺开发对改善环境, 提高废树脂的利用价值具有重大意义。本文的分析结果为废树脂的分离处理和综合利用工作提供了基础数据, 对研究废树脂的处理方向具有重要的指导意义。

基金项目

2014 年河南省产学研资助项目(142107000007)。

参考文献 (References)

- [1] 刘安华, 张利利, 温永向 (2005) 促进剂 M 的生产及其废渣利用. *橡胶工业*, **12**, 728-731.
- [2] 尹志刚, 陈培同, 钱恒玉 (2007) 促进剂 M 的合成及其应用进展. *合成橡胶工业*, **5**, 398-402.
- [3] Gradwell, M.H.S. and McGill, W.J. (1995) Sulfur vulcanization of polyisoprene accelerated by benzothiazole derivatives. I. Comparison of sulfur and 2-mercaptobenzothiazole accelerated reactions. *Journal of Applied Polymer Science*, **58**, 2185-2191.
- [4] Ajmal, M., Mideen, A.S. and Quraishi, M.A. (1994) 2-hydrazino-6-methyl-benzothiazole as an effective inhibitor for the corrosion of mild steel in acidic solutions. *Corrosion Science*, **36**, 79-84.
- [5] Achim, K., Martin, J. and Thorsten, R.J. (2004) Determination of benzothiazoles from complex aqueous samples by liquid chromatography-mass spectrometry following solid-phase extraction. *Journal of Chromatography A*, **1058**, 81-86.
- [6] 李道荣, 胡长文 (2004) 银、铈、铉与 2-巯基苯并噻唑的配合物的高压液相色谱研究. *分析实验室*, **1**, 68-70.
- [7] 张翠兰 (1997) 抗氧化剂 BHT 和食品级 BHT 国内市场应用情况. *石化技术*, **4**, 251-254.