

低温熔融法制备不溶性硫黄试验研究

吴立报

(中国石化炼油销售有限公司, 上海 200050)

摘要:研究低温熔融法制备不溶性硫黄过程中各因素对反应过程和产物性能的影响。结果表明:不同硫黄原料对反应转化率影响不大,但对产物的热稳定性有明显影响;温度和时间是影响反应转化率最重要的因素,适宜的熔融温度为250℃,反应时间为1 h;传统卤素给予体类和烯烃类稳定剂在熔融反应中的应用效果不明显;淬冷过程应用稳定剂碘化钾有利于改善产物的晶型结构;较佳的干燥温度为70℃,固化时间为8 h;充油过程中应用烯烃类稳定剂MD可抑制产物受热分解,提高产品的热稳定性。

关键词:低温熔融法;不溶性硫黄;制备;热稳定性;转化率

中图分类号:TQ330.38⁺5 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018)-0000-05

不溶性硫黄是普通硫黄的聚合物,又称聚合硫,因不溶于二硫化碳和橡胶而得名,具有化学和物理惰性^[1]。不溶性硫黄在胶料中不易发生迁移,能够有效降低硫黄聚集,减少胶料早期焦烧和制品表面的喷霜现象,增强胶料的粘附性,在子午线轮胎中应用广泛^[2-4]。目前,不溶性硫黄的生产方法主要有高温气化法和低温熔融法^[5]。气化法转化率高,但生产过程中温度高达500~700℃,会产生大量的硫黄蒸汽,且设备带压操作,生产过程易燃、易爆、毒性大,操作不安全,劳动保护要求高,投资大。熔融法反应温度通常为200~400℃,设备常压操作,过程“三废”较少,具有投资少、见效快、操作安全等优点。但熔融法制备的不溶性硫黄产品收率和热稳定性偏低,实现工业化生产还存在较大难度^[6]。

不溶性硫黄属于亚稳状物质,受热易返原成普通硫黄,丧失其原有的特性,严重影响橡胶制品的质量^[7]。提高不溶性硫黄的热稳定性已成为生产过程中必须解决的问题,也成为熔融法工业化生产的关键因素。

本工作从原料、工艺条件、稳定剂应用、干燥固化和充油处理等方面对传统熔融法制备不溶性硫黄的工艺进行试验研究,探讨各因素对工艺过

程和产品质量的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

普通工业硫黄,纯度大于99.9%,中国石油化工股份有限公司中原油田普光分公司产品;二硫化碳(化学纯)、碘单质(分析纯)、碘化钾(分析纯),国药集团化学试剂有限公司产品;稳定剂MD(化学纯),郑州市双力化工有限公司产品;稳定剂HY(化学纯),上海金锦乐实业有限公司产品;稳定剂CZ(化学纯),上海诸江化工有限公司产品;环烷油KN4010(化学纯),中国石油润滑油公司产品;淬冷介质为水。

1.2 试验仪器

200F3型差示扫描(DSC)分析仪,德国耐驰公司产品;恒温鼓风干燥箱,上海精密仪器仪表有限公司产品;恒温磁力搅拌油浴锅,上海聚昆仪器设备有限公司产品。

1.3 操作方法

将固体硫黄熔融后进行聚合反应,在低温水浴中淬冷,经干燥固化后粉碎至粒径150 μm以下,用二硫化碳萃取,最后进行充油处理,制得不溶性硫黄产品。

1.4 性能测试

不溶性硫黄含量及热稳定性按XXZB/ZJ-1201—2013《高热稳定性不溶性硫磺》进行测定,

基金项目:中国石化科技开发部项目(113056)

作者简介:吴立报(1985—),男,江苏徐州人,中国石化炼油销售有限公司工程师,硕士,主要从事炼油产品的技术开发工作。

热稳定性测试条件为 $120\text{ }^{\circ}\text{C}\times 15\text{ min}$ 。

DSC测试条件:氮气保护,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,从室温升温到 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,然后以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 降温至室温。DSC曲线吸热峰峰值时的温度记作样品的熔融点。

2 结果与讨论

2.1 硫黄原料

硫黄原料中多混有少量杂质,对聚合反应过

程有一定的影响。不同炼油企业因原油来源和处理过程的差异,硫黄产品中残留的灰分和有机物等成分也可能不同。为考察硫黄原料的影响,选取国内6家大型炼油企业的工业硫黄原料(标记为A—F)进行分析检验和聚合反应试验,结果见表1和图1。

从表1可以看出:6种工业硫黄原料质量均合格,不同硫黄原料中的灰分和铁含量等指标稍有差别;除水分外,灰分的差别最大。可以推知,硫

表1 硫黄原料各成分质量分数

$\times 10^2$

项 目	检测结果						指标要求		
	A	B	C	D	E	F	优等品	一等品	合格品
硫质量分数	99.85	99.98	99.98	99.98	99.84	99.95	≥ 99.95	≥ 99.50	≥ 99.00
水分质量分数	0.03	0.02	0.02	0.019	0.05	0.71	≤ 2.0	≤ 2.0	≤ 2.0
灰分质量分数	0.13	0.001	0.001	0.017	0.15	0.033	≤ 0.03	≤ 0.10	≤ 0.20
酸质量分数	0.008	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	≤ 0.003	≤ 0.005	≤ 0.02
有机物质量分数	0.006	0.002	0.001	0.001	0.003	0.011	≤ 0.03	≤ 0.30	≤ 0.80
铁质量分数	0.005 9	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.005 1	0.003 0	≤ 0.03	≤ 0.005	—
砷质量分数	$<0.000\ 1$	$<0.000\ 1$	$<0.000\ 1$	0.000 2	0.000 1	0.000 2	$\leq 0.000\ 1$	≤ 0.01	≤ 0.05

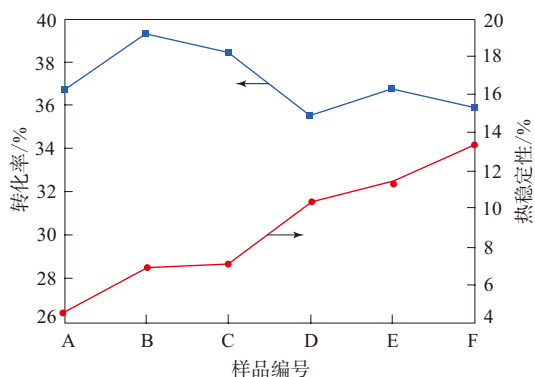


图1 不同原料硫黄产品性能

黄原料中灰分含量对产物质量有较大影响。

从图1可以看出,不同原料的反应转化率相近,但热稳定性差别明显。这说明硫黄原料对不溶性硫黄产品的热稳定性影响更大。此外,不溶性硫黄有较多的同素异构体,不同异构体的热稳定性差别较大^[2,8]。因此,为提高不溶性硫黄产品的质量,保证产品批次的稳定性,应对原料硫黄进行必要的筛选,并检控原料质量的稳定性。

2.2 反应条件

为考察反应条件的影响,建立反应时间、反应温度和搅拌速度三因素正交试验,具体结果如表2所示。

表2 正交试验反应条件及结果

试验 编号	因素			转化率/%
	时间/h	温度/ $^{\circ}\text{C}$	转速/ $(\text{r}\cdot\text{min}^{-1})$	
1	0.5	200	100	28.05
2	0.5	250	200	32.42
3	0.5	300	300	30.34
4	1	200	200	29.16
5	1	250	300	35.81
6	1	300	100	33.84
7	1.5	200	300	30.79
8	1.5	250	100	31.53
9	1.5	300	200	31.12

由表2结果可得到不同反应时间、温度和转速的转化率极差分别为2.667%,3.920%和1.413%,说明反应温度和时间是影响转化率的重要因素。参考硫黄的粘温曲线^[9],硫黄在 $180\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近粘度达到最大,说明此时聚合反应最剧烈,生成的聚合硫含量高,链长较长,但最终试验收率较低,说明在此温度下聚合生成的不溶性硫黄不够稳定,易返原成普通硫黄。温度升高至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,体系粘度出现大幅下降,说明此时长链聚合硫断裂形成短链聚合硫。有研究分析认为^[10],低温熔融法应当提高产物的链长,进而提高产物的热稳定性。但从本试验结果看,只有在合适的温度下,制备出一定链长的聚合硫才具有较好的热稳定性。

硫黄聚合反应体系粘度大,存在传热传质阻力。试验发现,反应时间过短不利于产物的稳定性,时间过长易导致聚合硫过度解聚,均不利于提高产物收率。此外,加强搅拌可改善体系的传质传热,提高反应转化率。

由上可以得出,熔融法制备不溶性硫黄的适宜反应条件为:温度 250 ℃,时间 1 h,转速 300 r · min⁻¹。

2.3 稳定剂

为提高不溶性硫黄的热稳定性,一般在反应过程中添加稳定剂,将不溶性硫黄的双端硫自由基耦合,以抑制不溶性硫黄长链解聚速度。常用稳定剂包括卤素给予体、烯烃和氧化还原体系等,但传统卤素、卤化物等卤素给予体和烯烃类稳定剂添加到熔融反应中,稳定效果并不明显^[11-12]。

为了有效利用卤素给予体类稳定剂,本试验选取有代表性的卤素给予体碘单质和碘化钾进行试验,将其配制成质量分数为0.005的淬冷剂,试验结果见表3。试验发现,碘化钾在水中在不溶性硫黄稳定作用明显,而碘单质稳定作用相对较弱。这说明碘化钾在水中电离出的离子更容易与产物中的自由基耦合,起到稳定作用。

表3 卤素淬冷剂的稳定效果

项 目	转化率/%	热稳定性/%
IS-1(空白)	35.81	12.40
IS-2(加质量分数0.005的碘单质)	36.43	17.21
IS-3(加质量分数0.005的碘化钾)	35.10	28.47

将反应产物干燥萃取提纯后,进行DSC测试,结果如图2所示。由图2可见:未添加淬冷剂产物

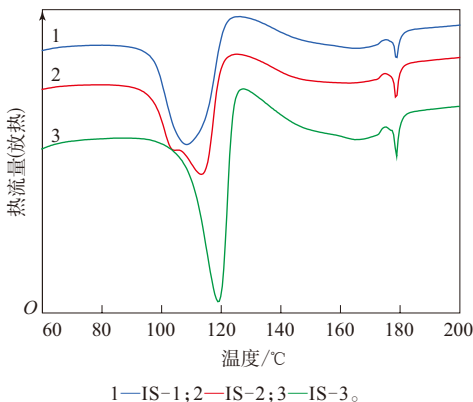


图2 不同淬冷剂产物的DSC曲线

的DSC峰峰型较宽,熔融温度较低;以碘单质作淬冷剂产物的DSC峰峰型较宽,熔融温度稍有提高;以碘化钾作淬冷剂产物的DSC峰峰型规则、分布较窄,熔融温度较高。DSC熔点与产品的热稳定性密切相关,与120 ℃ × 15 min的条件下的热稳定性尤为密切^[13]。试验结果说明碘化钾淬冷剂较好地实现了对不溶性硫黄产物的耦合封端,改善了产物的晶型结构,提高了产物的熔融温度和热稳定性。因此,在低温熔融法制备不溶性硫黄工艺中,碘化钾类稳定剂更适合应用于淬冷过程。

2.4 干燥固化条件

干燥固化对不溶性硫黄产物的稳定性有十分重要的作用^[14]。熔融法反应产物经淬冷后,呈现为一种无定型的胶状物质,能够结晶,经过干燥变为固体。试验选择不同干燥温度和时间对淬冷后不溶性硫黄产物进行处理,结果如图3所示。从图3可以看出,随着干燥温度的提高和干燥时间的延长,产物中不溶性硫黄含量呈现下降趋势,但热稳定性明显提高。

为进一步分析干燥固化对不溶性硫黄产物的影响,考察了不同干燥温度和时间下产物晶型的变化,结果如图4和5所示。

从图4可以看出,干燥温度的升高有利于提高产物的DSC熔融峰温,进而提升产物的热稳定性。而图5曲线表明:当干燥时间小于4 h时,产物的晶型不够完善;随着干燥时间的延长,产物的DSC峰峰型逐渐变得规则对称,晶型结构得以稳定,热稳定性提升。试验表明,适宜的干燥固化条件为:温度 70 ℃,时间 8 h。

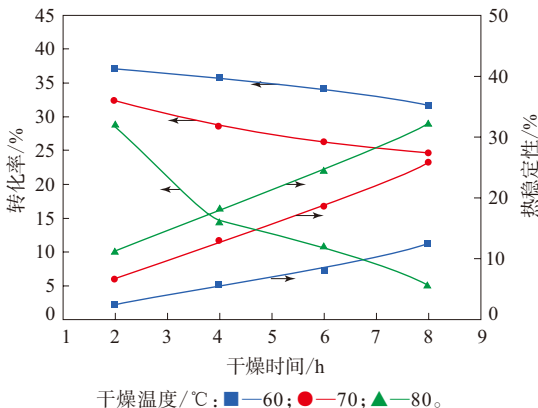
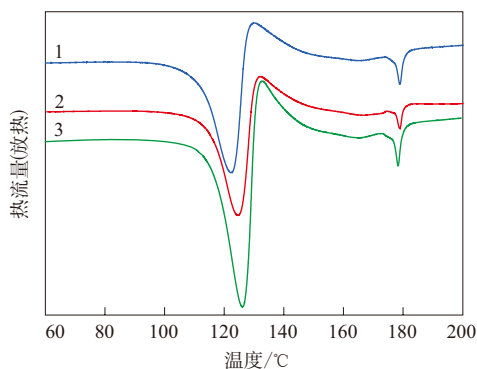
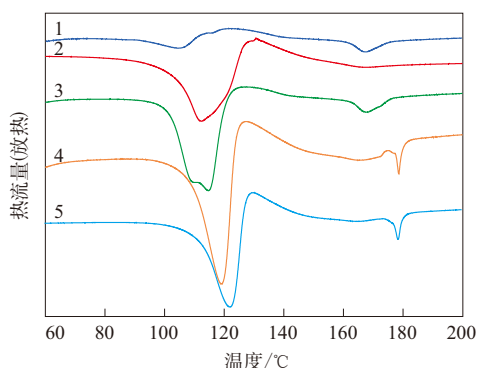


图3 干燥固化处理条件的影响



干燥温度/°C: 1—60; 2—70; 3—80。干燥时间为8 h。

图4 不同干燥固化温度的DSC曲线



干燥时间/h: 1—0; 2—2; 3—3; 4—4; 5—6; 6—5; 7—8。干燥温度为60 °C。

图5 不同干燥固化时间产物的DSC曲线

2.5 充油处理

充油处理可使不溶性硫黄粉末的分散性得到有效改善,并可提高其在胶料中的分散性,选择合适的油品还可以提高不溶性硫黄的热稳定性。考虑环保因素,选择环烷油制备充油型样品IS-3 OT,充油量为20%。为进一步提升产品的热稳定性,将在熔融反应中应用不佳的烯烃类稳定剂HY, MD和CZ掺入环烷油中对不溶性硫黄产品进行后处理,制得样品IS-3 OT-HY, IS-3 OT-MD和IS-3 OT-CZ,充油量均为20%。对充油样品热稳定性测试结果表明:环烷油对样品的热稳定性有一定的提升作用,但效果不显著;而烯烃类稳定剂在充油过程中对样品热稳定性的改善作用明显,以MD稳定效果最佳。IS-3, IS-3 OT, IS-3 OT-HY, IS-3 OT-MD和IS-3 OT-CZ的热稳定性分别为28.47%, 30.29%, 36.24%, 41.46%和35.10%。烯烃类稳定剂HY, MD和CZ在环烷油中能够溶解分散均匀,在样品受热分解产生自由基时,能够及时激发提供电子使硫黄分子两端得到电子形成稳

定结构,减少样品的分解速度,提高不溶性硫黄的热稳定性。因此,烯烃类稳定剂不宜应用在聚合反应过程中,而在充油处理中应用效果更加明显。

3 结论

(1) 低温熔融法制备不溶性硫黄过程中,硫黄原料对产品质量有较大影响。生产过程中应对原料硫黄进行筛选。

(2) 反应温度和时间是影响熔融反应转化率最重要的因素。适宜的熔融反应条件为:温度 250 °C, 时间 1 h, 转速 300 r · min⁻¹。

(3) 干燥固化处理可改善不溶性硫黄的晶型结构,显著提高产物的热稳定性。较合适的干燥固化温度为70 °C、干燥固化时间为8 h。

(4) 在淬冷过程中添加稳定剂碘化钾、充油过程中添加烯烃类稳定剂MD,可明显提升产品的热稳定性。

参考文献:

- [1] 李和平, 岳敏. 不溶性硫黄的研究现状及微胶囊硫黄的研究构想[J]. 橡胶工业, 2008, 55(1): 59-63.
- [2] 于清溪. 子午线轮胎用不溶性硫黄的开发与应用(二)[J]. 世界橡胶工业, 2012, 39(6): 1-4.
- [3] 杜孟成, 王维民. 不溶性硫黄的发展现状及评价方法[J]. 橡胶工业, 2015, 62(5): 312-317.
- [4] 黄凯, 黄黔. 国产不溶性硫黄在全钢载重子午线轮胎过渡层胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2016, 36(8): 472-474.
- [5] 李玉芳, 伍小明. 我国不溶性硫黄的研究开发现状及进展[J]. 精细化工原料及中间体, 2012(4): 25-27.
- [6] 李双文. 不溶性硫黄的研究和开发进展[J]. 精细化工原料及中间体, 2010(3): 19-23.
- [7] 陈国强, 产圣, 李辉. 不溶性硫黄稳定剂的选择及效果研究[J]. 石油炼制与化工, 2011, 42(3): 61-65.
- [8] Dodgson K, Heath R E, Semlyen J A. Equilibrium Ring Concentrations and the Statistical Conformations of Polymer Chains[J]. Polymer, 1999, 40: 3995-3999.
- [9] 常宏岗. 不溶硫的生产和应用[J]. 石油炼制与化工, 1994, 25(7): 24-26.
- [10] 李雅彬, 李云庆, 甄闻远, 等. 不溶性硫黄热稳定性测试分析[J]. 橡胶工业, 2008, 55(11): 685-688.
- [11] 由文颖, 赫玉欣, 宋文生, 等. 不溶性硫黄稳定性研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2005, 3(5): 14-16.
- [12] 欧阳福, 顾艳哲, 郝涛远. 不溶性硫黄的热稳定性研究[J]. 精细石油化工, 2015, 32(6): 41-46.
- [13] 杜孟成, 王维民. 不溶性硫黄热稳定性和分散性及其评价方法[J].

橡胶科技, 2015, 13 (6) : 45-50.

展, 2015, 34 (5) : 1389-1394.

[14] 欧阳福生, 郝涛远, 李跃, 等. 不溶性硫黄的制备技术[J]. 化工进

收稿日期: 2016-08-11

Experimental Research on Preparation of Insoluble Sulfur with Low-Temperature Melting Method

WU Libao

(R&D Department of Sinopec Refinery Product Sales Company Limited, Shanghai 200050, China)

Abstract: The effects of various factors on the reaction process and product properties during the preparation of insoluble sulfur by low-temperature melting method were studied. The results showed that the different raw sulfur had little effect on the conversion rate, but had obviously influence on the thermal stability of the product. The reaction temperature and time were the most important effect factors on the conversion rate, the optimum melting temperature was 250 °C and the reaction time was 1 h. The conventional halogen donors and olefin stabilizers showed low activity during the melt reaction. Adding stabilizer KI into the quench process could improve the crystal degree of the product. The best drying temperature was 70 °C, and the drying time was 8 h. In oil-treated process, olefin stabilizer MD could inhibit the thermal decomposition of the product and improving its thermal stability. .

Key words: low-temperature melting method; insoluble sulfur; preparation; thermal stability; conversion rate