

研究简报

不溶性硫生产新工艺的研究

施 凯 陈秉铨 刘成岑

(太原工业大学化工系, 太原 030024)

关键词 不溶性硫 催化剂 混合溶剂 添加剂

引言

不溶性硫 (IS) 是一种新型高效的橡胶硫化剂, 具有在胶料中分布稳定性好、制品硫化交联点均匀, 能克服胶料表面“喷霜”、增进橡胶与钢丝或化纤帘子线的粘结等优点。

30年代, 美国 Stauffer 公司首先取得制备中品位(50%~60%)不溶性硫的专利, 40年代实现了工业化生产。70年代出现了高品位(90%以上)不溶性硫, 并进一步形成充油 IS 系列化产品, 目前国外只有少数几个国家生产。中国从70年代开始研究, 1988年实现了 IS 的工业化生产。

不溶性硫是单质硫开环聚合的产物(其中主要成分为聚硫), 不溶于二硫化碳等溶剂中。此外, IS 还含有未转化的单质硫, 因而称为中品位 IS。如果用二硫化碳等溶剂萃取出单质硫, 抽余物即为高品位 IS。因此, 不溶性硫的工业生产通常包括聚合和萃取两个过程。

目前国内外大多采用高温(570℃以上)、高压的气化聚合法生产中品位 IS, 进一步用二硫化碳萃取法生产高品位 IS^[1~3]。高温聚合耗电大, 设备腐蚀严重, 操作不安全, 成本高。二硫化碳萃取法则污染严重, 易燃易爆, 溶剂回收困难, 严重制约了正常生产和规模的扩大。这已成为国内外近年来关注并亟待解决和研究的课题^[4,5]。

针对上述问题, 本文着重研究低温常压聚合和混合溶剂萃取生产 IS 的新工艺, 以期克服传统工艺的严重缺点。

1 低温法生产不溶性硫

1.1 聚合反应机理

常温下单质硫一般以八元环(S_8)状态存在。当温度超过临界值(159℃)后, S_8 开始开环聚合, 形成线型聚硫大分子。温度降低至159℃以下, 聚硫又解聚成环状单质硫。这一临界温度实际上是硫开环聚合和聚硫大分子解聚的平衡温度, 特称之为最低聚合温度。

生产不溶性硫时, 为了使开环聚合正反应占主导地位并保持足够高的聚合速率, 要选择较高的温度。但温度过高, 又会使聚硫大分子连锁断链降解, 形成了聚合/降解的另一平衡。这就有必要采用添加稳定剂的方法来抑制降解反应。

硫开环聚合属于自由基机理^[6,7], 由链引发、链增长、链终止等基元反应组成。引发是最

1995-05-03收到初稿, 1995-12-20收到修改稿。

联系人及第一作者: 施凯, 男, 44岁, 副教授。

慢的一步,热引发活化能高达 $150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,是控制聚合总速率的关键步骤。高温气化聚合可采取单一热引发。若添加引发剂/助引发剂,与热同时作用,形成双重引发,可使聚合温度降低,这也就是低温法制备 IS 的理论依据。

硫开环聚合有一特性,就是链增长反应都带有平衡倾向,加之在低温时有开环聚合/解聚成环的平衡和高温时有聚合/降解的平衡,致使硫的聚合转化率不能太高,结果表明,只能生产中品位不溶性硫。若温度选择得当、添加剂加得适中,则可提高转化率。

1.2 聚合工艺过程

低温法生产中品位不溶性硫的工艺过程如图 1 所示。

1.3 主要工艺条件的确定

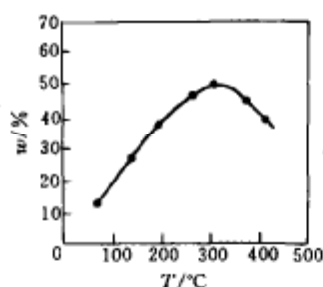


图 2 反应温度与 IS 含量的关系

Fig. 2 Influence of the reaction temperature on content of IS

入量的确定 通过试验从可能作为催化剂、助催化剂和稳定剂的多个品种中各筛选出有效的两种作为本文采用品种。有关加入量的试验结果如图 3 所示。

由图 3 可知,加入催化剂和助催化剂后,可以提高 IS 的含量,但达到一定值后提高效果甚微。适时补加稳定剂,效果明显提高。实践又一次证明,加入催化剂和助催化剂可以促进硫聚合反应的进行,而稳定剂可以抑制聚硫大分子的降解。但是,当稳定剂的用量超过 0.1% 时,IS 的含量反而下降。这是由于过量加入稳定剂或稳定剂的加入时间过早影响反应过程自

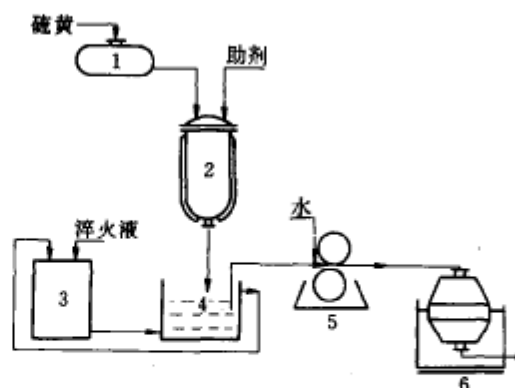


图 1 聚合工艺流程图

Fig. 1 Technical process of the polymerization

1—熔化釜;2—反应釜;3—淬灭液贮槽;

4—淬灭罐;5—水洗机;6—真空干燥机

1.3.1 反应温度的影响 试验结果如图 2 所示。由图可见,硫处于液态时反应温度升高,产品中 IS 含量增加。这是由于热、催化剂和助催化剂促进了硫的聚合反应,而稳定剂抑制了聚硫大分子的降解所致。当温度高于 300°C 时,由于热降解速率的加快,致使产物中 IS 的含量降低。

1.3.2 催化剂、助催化剂、稳定剂品种及其加

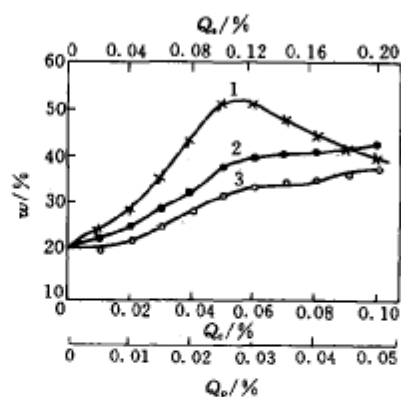


图 3 催化剂、助催化剂和稳定剂对 IS 含量的影响

Fig. 3 Influence of catalyst, promoter and stabilizer on content of IS

1—催化剂+助催化剂+稳定剂;

2—催化剂+助催化剂;3—催化剂

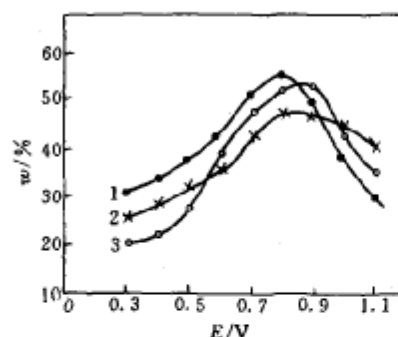


图 4 淬火液氧化还原电势对 IS 含量的影响

Fig. 4 Influence of the oxidation-reduction potential on content of IS

1—3[#]淬火液; 2—1[#]淬火液; 3—2[#]淬火液

由基的活性从而起了阻聚作用之故。

1.3.3 淬火液的氧化还原电势与不溶性硫含量的关系 如图 4 所示, 淬火液的氧化还原电势在 0.7~0.8V 之间最佳, 与文献^[8]值完全一致。

1.3.4 其他工艺条件 作者在实验中发现, 升温速度的快慢、助剂加入的方式和反应时间都对产品中 IS 的含量有影响, 但反应时间在超过 2h 以后, 影响甚微。另外, 出料时冷却速度必须足够的快, 即淬火液的温度必须维持在 45℃ 以下。这可能与聚硫大分子链的冻结或者是自由基活性的突然消失有关。

2 混合溶剂萃取生产高品位不溶性硫

2.1 萃取工艺过程

采用混合溶剂萃取生产高品位 IS 的工艺过程如图 5 所示。

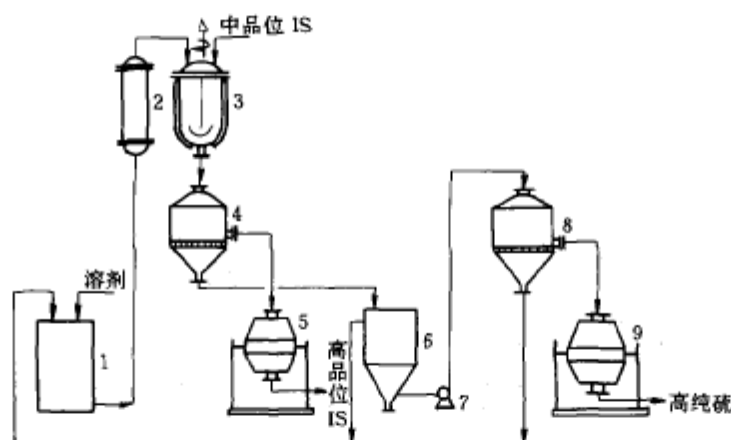


图 5 高品位 IS 生产工艺流程图

Fig. 5 Technical process of producing high grade IS

1—混合溶剂贮槽; 2—预热器; 3—萃取釜; 4, 8—过滤器;
5, 9—真空干燥器; 6—冷却沉析槽; 7—泥浆泵

2.2 混合溶剂法的优点

采用混合溶剂萃取较 CS_2 溶剂法具有以下优点: 混合溶剂的沸点是 CS_2 沸点 (46℃) 的 2 倍以上; 其闪点比 CS_2 的闪点 (-30℃) 高 60℃; 燃烧温度是 CS_2 燃烧温度 (100℃) 的 6 倍; 易燃范围比 CS_2 (1%~50%) 缩小近 5 倍; 安全限量是 CS_2 的 20 倍; 大鼠致死量是 CS_2 的 8 倍。显见, 混合溶剂法的操作危险性小, 毒性低、溶剂易于回收, 工艺过程中省去了充氮保护、冷冻设施和蒸馏设备, 从而降低了生产成本。另外还可副产价值较高的高纯硫, 提高了经济效益。

益。

2.3 专用添加剂

为了抑制聚合硫大分子在萃取过程的热转移降解,通过试验筛选出了专用添加剂的品种,其加入量与收率的关系如图 6 所示。由图可见,其最佳用量为 0.005% 至 0.006% 之间。该添加剂可随混合溶剂循环使用。

2.4 滤液的综合处理

采取混合溶剂萃取,经过滤后,其滤液只需在室温静置冷却,溶质就会结晶析出。再经过滤,滤液可直接打回混合溶剂贮槽回用。析出的晶体经干燥即为高纯硫。

3 结论

(1) 低温常压熔融聚合法生产中品位 IS, 电能消耗显著降低,设备造价低、腐蚀性减轻、使用寿命延长,操作安全,优于高温高压气化合法。

(2) 采用混合溶剂萃取生产高品位 IS, 安全,毒性小,操作简便,克服了 CS_2 溶剂工艺的致命弱点。

(3) 该工艺副产高纯硫,提高了经济效益。

(4) 该工艺无废渣、废液和废气排出。

(5) 该工艺也适用于传统工艺(CS_2 路线)的改造,设备改动小,投资少。

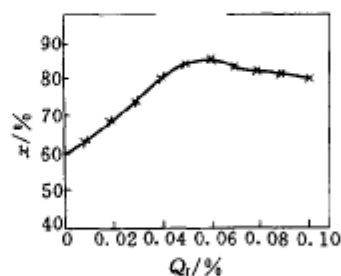


图 6 添加剂用量与 IS 收率的关系

Fig. 6 Influence of the additive on content of IS

符 号 说 明

E ——淬火液的氧化还原电势, V

Q_c ——催化剂用量(质量百分含量), %

Q_i ——添加剂用量(质量百分含量), %

Q_p ——助催化剂用量(质量百分含量), %

Q_s ——稳定剂用量(质量百分含量), %

T ——反应温度, $^{\circ}\text{C}$

w ——不溶性硫的质量百分含量, %

x ——不溶性硫的收率(质量百分含量), %

参 考 文 献

- 1 化工部北京橡胶研究院. 橡胶工业, 1977, 4: 32~35
- 2 常宏岗. 石油炼制与化工, 1994, 25(7): 24~26
- 3 Malgorzata W. PL, 117510. 1982
- 4 Miklos D. RO, 92799. 1987
- 5 Datsko R P. SU 998330. 1983
- 6 Gimblett F G R. Inorganic Polymer Chemistry. London: Butterworths, 1963. 214~219
- 7 潘祖仁主编. 高分子化学. 北京: 化学工业出版社, 1986. 26~32
- 8 Schallis A. US, 2513524. 1950

INVESTIGATION ON NEW TECHNOLOGY OF INSOLUBLE SULPHUR PRODUCTION

Shi Kai, Chen Bingquan and Liu Chengcen

(Department of Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract Two new processes for the production of insoluble sulfur (IS) were studied in this paper. One is low temperature polymerization process of sulfur at temperature less than 350℃ and under atmospheric pressure in the presence of catalyst promotor system, aiming at producing medium grade IS. Another is mixed solvent extraction process with a small amount of additive for the production of higher grade IS. In comparison with the old high temperature polymerization and single solvent (carbon disulfide) extraction processes respectively, these two new processes are lower in first cost and operation/maintenance cost, less energy consumption and safe in operation.

Keywords insoluble sulfur, catalyst, mixed solvent, additive