



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115893323 B

(45) 授权公告日 2025. 08. 05

(21) 申请号 202211452668.0

(56) 对比文件

(22) 申请日 2022.11.21

US 4359452 A, 1982.11.16

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 宋国英

申请公布号 CN 115893323 A

(43) 申请公布日 2023.04.04

(73) 专利权人 蔚林新材料科技股份有限公司

地址 457163 河南省濮阳市化工产业集聚区

(72) 发明人 窦明波 孙海超 李沉静 李宏宽

王飞 王志强 郭同新

(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇知识产权代理

有限公司 11463

专利代理师 王宏

(51) Int. Cl.

C01B 17/12 (2006.01)

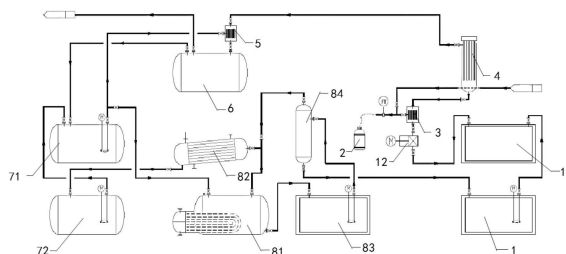
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种不溶性硫磺的制备方法和装置

(57) 摘要

本发明涉及不溶性硫磺生产技术领域,尤其是涉及一种不溶性硫磺的制备方法和装置。本发明的一种不溶性硫磺的制备方法,包括如下步骤:(A)液硫和硫化氢气体混合后,在500~550℃进行裂解反应;(B)所述裂解反应后,加入硫磺和二硫化碳的混合物进行冷却,得到不溶性硫磺粗品和溶硫液;(C)将所述溶硫液与所述不溶性硫磺粗品的混合物在75~85℃固化1~3h,经洗涤和干燥后得到所述不溶性硫磺。该制备方法有效提高了不溶性硫磺的转化率和产品的热稳定性;并且,可以对体系中未反应的硫磺等物质进行回收利用。



1. 一种不溶性硫磺的制备方法,其特征在于,采用不溶性硫磺的制备方法的装置;
所述装置包括依次连接的第一混合器、加热器、第二混合器和反应釜;
所述装置还包括蒸馏釜、液硫回收槽、冷凝器和汽提塔;所述蒸馏釜与所述反应釜相连接,所述蒸馏釜与所述冷凝器相连接,所述蒸馏釜与所述液硫回收槽相连接,所述液硫回收槽与所述汽提塔相连接,所述汽提塔与所述冷凝器相连接;
所述装置还包括原料槽,所述汽提塔与所述原料槽相连接;
所述不溶性硫磺的制备方法,包括如下步骤:
(A) 液硫和硫化氢气体混合后,在 $500 \sim 550^{\circ}\text{C}$ 进行裂解反应;
所述液硫和所述硫化氢气体的质量比为 $1:0.001$;
(B) 所述裂解反应后,加入硫磺和二硫化碳的混合物进行冷却,得到不溶性硫磺粗品和溶硫液;
步骤(B)中,所述硫磺和二硫化碳的混合物的温度为 $57 \sim 63^{\circ}\text{C}$;
步骤(B)中,所述硫磺和二硫化碳的混合物主要由温度为 $15 \sim 20^{\circ}\text{C}$ 的二硫化碳和温度为 $450 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 的硫磺混合得到;
(C) 将所述溶硫液与所述不溶性硫磺粗品的混合物在 $75 \sim 85^{\circ}\text{C}$ 固化 $2 \sim 3\text{h}$,洗涤后得到含有可溶性硫磺的二硫化碳液体和粉末状不溶性硫磺;所述含有可溶性硫磺的二硫化碳液体蒸馏后得到二硫化碳气体和蒸馏釜液;所述蒸馏釜液汽提后得到硫磺;
步骤(C)中,所述溶硫液与所述不溶性硫磺粗品的质量比为 $2:1$ 。
2. 根据权利要求1所述的不溶性硫磺的制备方法,其特征在于,所述装置还包括液硫槽和硫化氢注入装置;
所述原料槽与所述液硫槽相连接,所述液硫槽与所述第一混合器相连接;
所述硫化氢注入装置与所述第一混合器相连接。
3. 根据权利要求1所述的不溶性硫磺的制备方法,其特征在于,所述装置还包括母液存储罐,所述母液存储罐与所述反应釜相连接,所述母液存储罐与所述蒸馏釜相连接。

一种不溶性硫磺的制备方法和装置

技术领域

[0001] 本发明涉及不溶性硫磺生产的技术领域,尤其是涉及一种不溶性硫磺的制备方法和装置。

背景技术

[0002] 不溶性硫磺(Insoluble Sulfur)简称IS,是普通硫磺在临界温度(159°C)以上开环聚合而生成的线性聚合物,又称为 μ 形硫(S_μ)。不溶性硫磺是一种无毒、可燃的黄色粉末,因其不溶于二硫化碳而得名。其分子表征为 S_n ,硫原子的个数 n 大于200,最高达 1×10^8 以上。由于其结构与高分子聚合物类似,故也称为聚合硫。

[0003] 不溶性硫磺,它主要作为一种橡胶工业的高级促进剂和硫化剂被广泛应用于轮胎及其它橡胶复合制品的生产制造中,诸如轮胎的胎体胶料、缓冲胶料、白胎侧胶及翻胎、胶管、胶带等橡胶与骨架材料粘合的胶料中,也可用于电缆、胶辊、油封、胶鞋等橡胶制品的胶料中。溶性硫磺是轮胎生产中必不可少的重要原料,随着轮胎子午线化,不溶性硫磺的需求增长迅速,因而,近年来对不溶性硫磺的研究也引起越来越多的重视。

[0004] 目前,传统的不溶性硫磺的生产方法存在一些品质稳定性、安全性、环境保护、转化率及成本高等方面的问题。为追求高品质不溶性硫磺,通常以牺牲收率来达到目的。不溶性硫磺转化率以原料硫磺计算,转化率较低,为了安全和品质保证,剩余硫磺以废硫形式进行处理。

[0005] 有鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0006] 本发明的第一目的在于提供一种不溶性硫磺的制备方法,提高了不溶性硫磺的转化率和产品的稳定性,并实现了对体系中未反应的物质的回收利用,降低了成本。

[0007] 本发明的第二目的在于提供一种实施如上所述的不溶性硫磺的制备方法的装置,可实现流水线作业,提高生产效率。

[0008] 为了实现本发明的上述目的,特采用以下技术方案:

[0009] 本发明提供了一种不溶性硫磺的制备方法,包括如下步骤:

[0010] (A) 液硫和硫化氢气体混合后,在500~550°C进行裂解反应;

[0011] (B) 所述裂解反应后,加入硫磺和二硫化碳的混合物进行冷却,得到不溶性硫磺粗品和溶硫液;

[0012] (C) 将所述溶硫液与所述不溶性硫磺粗品的混合物在75~85°C固化1~3h,经洗涤和干燥后得到所述不溶性硫磺。

[0013] 进一步地,步骤(A)中,所述液硫和所述硫化氢气体的质量比为1:0.0005~0.0015。

[0014] 进一步地,步骤(B)中,所述硫磺和二硫化碳的混合物的温度为57~63°C。

[0015] 进一步地,步骤(B)中,所述硫磺和二硫化碳的混合物主要由温度为15~20°C的二

硫化碳和温度为450~600°C的硫磺混合得到。

[0016] 进一步地,步骤(C)中,所述溶硫液与所述不溶性硫磺粗品的质量比为1.8~2.2:1。

[0017] 进一步地,所述不溶性硫磺的制备方法,步骤(C)中,将所述溶硫液与所述不溶性硫磺粗品的混合物在75~85°C固化1~3h,洗涤后得到含有可溶性硫磺的二硫化碳液体和粉末状不溶性硫磺;所述含有可溶性硫磺的二硫化碳液体蒸馏后得到二硫化碳气体和蒸馏釜液;所述蒸馏釜液汽提后得到硫磺。

[0018] 本发明还提供了实施如上所述的不溶性硫磺的制备方法的装置,包括依次连接的第一混合器、加热器、第二混合器和反应釜。

[0019] 进一步地,所述装置还包括蒸馏釜、冷凝器和汽提塔;所述蒸馏釜与所述反应釜相连接,所述蒸馏釜与所述冷凝器相连接,所述蒸馏釜与所述液硫回收槽相连接,所述液硫回收槽与所述汽提塔相连接,所述汽提塔与所述冷凝器相连接。

[0020] 进一步地,所述装置还包括原料槽、液硫槽和硫化氢注入装置;

[0021] 所述原料槽与所述液硫槽相连接,所述液硫槽与所述第一混合器相连接;

[0022] 所述汽提塔与所述原料槽相连接;

[0023] 所述硫化氢注入装置与所述第一混合器相连接。

[0024] 进一步地,所述装置还包括母液存储罐,所述母液存储罐与所述反应釜相连接,所述母液存储罐与所述蒸馏釜相连接。

[0025] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0026] 本发明提供的不溶性硫磺的制备方法,包括采用液硫和硫化氢气体混合、加热裂解、急冷、固化、洗涤、干燥、蒸馏、汽提、硫磺回用等步骤;有效提高了不溶性硫磺的转化率和产品的热稳定性,一次转化率可达55%~58%,制得的不溶性硫磺在120°C的热稳定性为64%~68%;同时,由于硫化氢以气态的形式存在,整个制备过程未添加其他稳定剂,剩余未转化成产品的硫磺经蒸馏和汽提后即可实现回收利用,节能环保,降低了生产成本。

附图说明

[0027] 为了更清楚地说明本发明具体实施方式或现有技术中的技术方案,下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施方式,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0028] 图1为本发明的装置的示意图。

[0029] 附图标记

[0030] 1-原料槽; 11-液硫槽; 12-计量泵;

[0031] 2-硫化氢注入装置; 3-第一混合器; 4-加热器;

[0032] 5-第二混合器; 6-反应釜; 71-母液存储罐;

[0033] 72-新液存储罐; 81-蒸馏釜; 82-冷凝器;

[0034] 83-液硫回收槽; 84-汽提塔。

具体实施方式

[0035] 下面将结合附图和具体实施方式对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,但是本领域技术人员将会理解,下列所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例,仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0036] 下面对本发明实施例的一种不溶性硫磺的制备方法和装置进行具体说明。

[0037] 在本发明的一些实施方式中提供了一种不溶性硫磺的制备方法,包括如下步骤:

[0038] (A) 液硫和硫化氢气体混合后,在500~550°C进行裂解反应;

[0039] (B) 裂解反应后,加入硫磺和二硫化碳的混合物进行冷却,得到不溶性硫磺粗品和溶硫液;

[0040] (C) 将溶硫液与不溶性硫磺粗品的混合物在75~85°C固化1~3h,经洗涤和干燥后得到不溶性硫磺。

[0041] 本发明的不溶性硫磺的制备方法,包括液硫和硫化氢气体混合、加热裂解、急冷、固化、洗涤、干燥等步骤;有效提高了不溶性硫磺的转化率和产品的热稳定性,一次转化率可达55%~58%,制得的不溶性硫磺在120°C的热稳定性为65%~68%。

[0042] 本发明的裂解反应过程中,硫化氢裂解生成的活性自由基与硫磺裂解成单个硫原子高效混合,活性自由基和硫原子充分混合;冷却过程中,采用低温的二硫化碳高对温液气态的硫磺进行淬火,硫化氢产生的活性自由基与S-结合形成封端剂得到不溶性硫磺粗品。

[0043] 由于硫化氢作为前稳定剂高效,高温情况下形成自由基HS-和H-,与S-结合形成稳定结构H-[S]_n-H,高于目前所有后稳定剂生成的稳定结构CH₃-[S]_n-CH₃,而且在蒸馏过程中二硫化碳经气相冷凝后可回收利用,液相不含有有机物,经汽提塔闪蒸后可得到纯净的硫磺,可直接用于原料投料使用。

[0044] 在本发明的一些实施方式中,步骤(A)中,裂解反应的温度为450~600°C;典型但非限制性的,例如,裂解反应的温度为450°C、480°C、500°C、520°C、550°C、580°C或者600°C等等。

[0045] 在本发明的一些实施方式中,步骤(A)中,液硫和硫化氢气体的质量比为1:0.0005~0.0015;优选地,液硫和硫化氢气体的质量比为1:0.0009~0.0011;更优选地,液硫和硫化氢气体的质量比为1:0.001。液硫为液态硫磺。

[0046] 在本发明的一些实施方式中,步骤(B)中,硫磺和二硫化碳的混合物的温度为57~63°C;典型但非限制性的,例如,硫磺和二硫化碳的混合物的温度为57°C、58°C、59°C、60°C、61°C、62°C或者63°C等等。

[0047] 在本发明的一些实施方式中,步骤(B)中,硫磺和二硫化碳的混合物主要由温度为15~20°C的二硫化碳和温度为450~600°C的硫磺混合得到;优选地,硫磺和二硫化碳的混合物主要由温度为15~20°C的二硫化碳和温度为480~520°C的硫磺混合得到。

[0048] 在本发明的一些实施方式中,步骤(C)中,溶硫液与不溶性硫磺粗品的质量比为1.8~2.2:1;典型但非限制性的,例如,溶硫液与不溶性硫磺粗品的质量比为1.8:1、1.9:1、2:1、2.1:1或者2.2:1等等;优选地,溶硫液与不溶性硫磺粗品的质量比为2:1。

[0049] 本发明的不溶性硫磺的制备方法中,冷却后得到溶硫液和不溶性硫磺粗品,溶硫液与不溶性硫磺粗品按照质量比为1.8~2.2:1进行固化,多余的溶硫液进行蒸馏处理后回收利用。

[0050] 在本发明的一些实施方式中,步骤(C)中,固化后,经洗涤得到含有可溶性硫磺的二硫化碳液体和粉末状不溶性硫磺。

[0051] 在本发明的一些实施方式中,步骤(C)中,洗涤包括:打料二硫化碳后混合,固液分离后得到含有可溶性硫磺的二硫化碳和粉末状不溶性硫磺。

[0052] 在本发明的一些实施方式中,步骤(C)中,干燥的温度为80~90℃。

[0053] 在本发明的一些实施方式中,步骤(C)中,将溶硫液与不溶性硫磺粗品的混合物在75~85℃固化1~3h,经洗涤后得到含有可溶性硫磺的二硫化碳液体和粉末状不溶性硫磺;含有可溶性硫磺的二硫化碳液体蒸馏后得到二硫化碳气体和蒸馏釜液;蒸馏釜液汽提后得到硫磺;得到的硫磺可作为原料使用;优选地,二硫化碳气体冷凝后得到二硫化碳液体;二硫化碳液体可用于步骤(B)中的冷却萃取。

[0054] 本发明的制备方法中,由于硫化氢以气态存在,整个体系未添加其他稳定剂,蒸馏过程中,釜底硫磺可达到原料使用标准,但含有微量二硫化碳,需经过汽提,将残留二硫化碳汽提后,硫磺回原料储罐,可作为制备不溶性硫磺的原料使用,二硫化碳冷却后进入储罐回收利用,无需复杂苛刻的硫磺回收过程,降低了原料成本。

[0055] 参见图1,本发明还提供了实施如上所述的不溶性硫磺的制备方法的装置,包括依次连接的第一混合器3、加热器4、第二混合器5和反应釜6。

[0056] 在本发明的一些实施方式中,装置还包括蒸馏釜81、液硫回收槽83、冷凝器82和汽提塔84,蒸馏釜81与反应釜6相连接,蒸馏釜81与冷凝器82相连接,蒸馏釜81与液硫回收槽83相连接,液硫回收槽83与汽提塔84相连接,汽提塔84与冷凝器82相连接;优选地,液硫回收槽83内设置有液下泵。

[0057] 在本发明的一些实施方式中,装置还包括原料槽1、液硫槽11和硫化氢注入装置2;

[0058] 原料槽1与液硫槽11相连接液;液硫槽11与第一混合器3相连接;

[0059] 汽提塔84与原料槽1相连接;

[0060] 硫化氢注入装置2与第一混合器3相连接。

[0061] 在本发明的一些具体的实施方式中,液硫槽11与第一混合器3之间设置有流量泵12。

[0062] 在本发明的一些具体的实施方式中,原料槽1内设置有液下泵。

[0063] 在本发明的一些实施方式中,装置还包括母液存储罐71,母液存储罐71与第二混合器5相连接。

[0064] 在本发明的一些实施方式中,装置还包括新液存储罐72,新液存储罐72与母液存储罐71相连;新液存储罐72与冷凝器82相连;优选地,新液存储罐72和母液存储罐71内均设置有液下泵。

[0065] 在本发明的一些具体的实施方式中,采用上述装置制备不溶性硫磺的方法,包括如下步骤:

[0066] (1) 液硫槽11中的液硫通过计量泵12输送至第一混合器3中,硫化氢注入装置2中的硫化氢气体输送至第一混合器3中进行高效混合得到液气混合物,第一混合器3中,液硫

和硫化氢气体的质量比为1:0.0005~0.0015;

[0067] (2) 第一混合器3中的液气混合物进入加热器4,升温至500~550°C,在加热器4中进行裂解反应得到活性自由基和硫原子;

[0068] (3) 裂解反应后,将加热器4中的物料经第二混合器5输送至反应釜6中,然后将由温度为500~550°C的硫磺和温度为15~20°C的二硫化碳混合得到的混合物(混合物的温度控制在57~63°C)经第二混合器5喷入反应釜6中,得到不溶性硫磺粗品和溶硫液;

[0069] (4) 将溶硫液与不溶性硫磺粗品按照质量为1.8~2.2:1留在反应釜6中,在75~85°C固化1~3h后,进行洗涤,得到的含可溶性硫磺的二硫化碳液体通过滤网从反应釜6的液体出口排出进入母液存储罐71,留下粉末状不溶性硫磺;粉末状不溶性硫磺在反应釜6的加热夹套中不断通入80~90°C的热水对粉末状不溶性硫磺进行干燥;

[0070] (5) 母液存储罐71中含有二硫化碳的二硫化碳液体经液下泵输送至蒸馏釜81,蒸馏釜81使用130~160°C蒸汽盘管进行加热,蒸馏釜81气相出口与冷凝器82进口相连接,气相经冷凝成液体二硫化碳进入新液二硫化碳储罐72循环使用,蒸馏釜81液相出口经高度差自流与液硫回收槽83,液硫回收槽83经液下泵输送至汽提塔84,温度控制在160~180°C闪蒸后,汽提塔84液相自流至原料槽1,汽提塔84气相经冷凝器82冷却至20~30°C液体二硫化碳自流进入新液储罐72循环使用。

[0071] 实施例1

[0072] 本实施例提供的不溶性硫磺的制备方法,包括如下步骤:

[0073] (1) 液硫槽11中的液硫通过计量泵12输送至第一混合器3中,硫化氢注入装置2中的硫化氢气体输送至第一混合器3中进行高效混合得到液气混合物,第一混合器3中,液硫和硫化氢气体的质量比为1:0.001;

[0074] (2) 第一混合器3中的液气混合物进入加热器4,升温至500~550°C,在加热器4中进行裂解反应得到活性自由基和硫原子;

[0075] (3) 裂解反应后,将加热器4中的物料经第二混合器5输送至反应釜6中,然后将由温度为500~550°C的硫磺和温度为15~20°C的二硫化碳混合得到的混合物(混合物的温度控制在57~63°C)经第二混合器5喷入反应釜6中,得到不溶性硫磺粗品和溶硫液;

[0076] (4) 将溶硫液与不溶性硫磺粗品按照质量为2:1留在反应釜6中,在75~85°C固化2~3h后,进行洗涤,得到的含可溶性硫磺的二硫化碳液体通过滤网从反应釜6的液体出口排出进入母液存储罐71,留下粉末状不溶性硫磺;粉末状不溶性硫磺在反应釜6的加热夹套中不断通入80~90°C的热水对粉末状不溶性硫磺进行干燥;

[0077] (5) 母液存储罐71中含有二硫化碳的二硫化碳液体经液下泵输送至蒸馏釜81,蒸馏釜81使用130~160°C蒸汽盘管进行加热,蒸馏釜81气相出口与冷凝器82进口相连接,气相经冷凝成液体二硫化碳进入新液二硫化碳储罐72循环使用,蒸馏釜81液相出口经高度差自流与液硫回收槽83,液硫回收槽83经液下泵输送至汽提塔84,温度控制在160~180°C闪蒸后,汽提塔84液相自流至原料槽1,汽提塔84气相经冷凝器82冷却至20~30°C液体二硫化碳自流进入新液储罐72循环使用。

[0078] 实施例2

[0079] 本实施例提供的不溶性硫磺的制备方法参考实施例1,不同之处仅在于,步骤(2)中,升温至550~600°C。

[0080] 对比例1

[0081] 本对比例提供的不溶性硫磺的制备方法参考实施例1,不同之处仅在于,步骤(3)中,裂解反应后,将加热器中的物料经第二混合器5输送至反应釜6中,然后将烯烃、烷烃与二硫化碳($20 \pm 5^\circ\text{C}$)混合得到的混合物(混合物的温度控制在 $57 \sim 63^\circ\text{C}$)经第二混合器5喷入反应釜6中,得到不溶性硫磺粗品和溶硫液。

[0082] 本对比例蒸馏后的液相硫磺中含有有机物,不可以重复使用,作为固废进行处理,极大影响不溶性硫磺成本。

[0083] 试验例1

[0084] 采用实施例1的不溶性硫磺的制备方法连续生产10批不溶性硫磺,其结果如表1所示;采用对比例1的不溶性硫磺的制备方法连续生产10批不溶性硫磺,其结果如表2所示。

[0085] 加热减量:称量瓶在取样前事先在 80°C (或 105°C)恒重2h(必须时刻准备好),带盖称量重量,记录数据(W0),取样后称量记录数据(W1),将盖错开,于 80°C 干燥30分钟后,取出稍冷却,在电子天平上放置隔热板,去皮后再对称量瓶进行称量,记录数据为W2,计算即得。

[0086] IS含量:称量5g样品,准确至 0.0001g ,放入200ml具塞锥形瓶中,加入50ml二硫化碳,盖住锥形瓶,用电磁搅拌器在 $25^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 下搅拌 $5\text{min} \pm 1\text{min}$,在 $80^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥G4烧结玻璃漏斗1h,将漏斗放入干燥器中冷至 $25^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$,称量,准确至 0.0001g ,用漏斗过滤,用20ml二硫化碳洗涤烧瓶及漏斗,共洗5次,最后一次尽可能将漏斗抽干。在 $80^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 的烘箱中将漏斗干燥1h,将漏斗放入干燥器中冷至 $25^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$,称量,准确至 0.0001g 。

[0087] $105^\circ\text{C}/15\text{min}$ 稳定性:在玻璃管中装入30ml矿物油和电磁搅拌子将玻璃管放入 $105^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$ 的油浴中,浸入最少10cm,中心应在电磁搅拌器的上方,并开始搅拌。将称量匙加样品的重量,称准至 0.0001g 。将玻璃管放入油浴中 $15\text{min} \pm 5\text{s}$ 之后,迅速的,将硫磺样品倒入油中再称重称量匙,称准至 0.0001g 。样品倒入 $15\text{min} \pm 5\text{s}$ 之后,将玻璃管从油浴中取出立即放入冰水混合浴中,并搅拌大约1min加入50ml二硫化碳,将玻璃管放在电磁搅拌器上搅拌3min,G4烧结玻璃漏斗在 $80^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘至少1h。将漏斗在干燥器中冷却到 $25^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ (大约30min)称量,准确至 0.0001g 。将玻璃管中混合物在漏斗上吸滤,用20ml二硫化碳洗涤玻璃管,搅棒和漏斗,反复5次,最后一次洗涤漏斗尽可能吸干,在 $80^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 烘箱中,干燥1h,在干燥器中冷却至 $25^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ (大约30min)称量,准确至 0.0001g 。

[0088] $120^\circ\text{C}/15\text{min}$ 稳定性:在玻璃管中装入30ml矿物油和电磁搅拌子将玻璃管放入 $120^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$ 的油浴中,浸入最少10cm,中心应在电磁搅拌器的上方,并开始搅拌。将称量匙加样品的重量,称准至 0.0001g 。将玻璃管放入油浴中 $15\text{min} \pm 5\text{s}$ 之后,迅速的,将硫磺样品倒入油中再称重称量匙,称准至 0.0001g 。样品倒入 $15\text{min} \pm 5\text{s}$ 之后,将玻璃管从油浴中取出立即放入冰水混合浴中,并搅拌大约1min加入50ml二硫化碳,将玻璃管放在电磁搅拌器上搅拌3min,G4烧结玻璃漏斗在 $80^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘至少1h。将漏斗在干燥器中冷却到 $25^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ (大约30min)称量,准确至 0.0001g 。将玻璃管中混合物在漏斗上吸滤,用20ml二硫化碳洗涤玻璃管,搅棒和漏斗,反复5次,最后一次洗涤漏斗尽可能吸干,在 $80^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 烘箱中,干燥1h,在干燥器中冷却至 $25^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ (大约30min)称量,准确至 0.0001g 。

[0089] 酸度:用溴麝香草酚蓝指示剂判定终点(HG/T2525-2011:指示剂指示终点法):称取10g样品(准确至 0.001g),加到500ml玻璃烧杯中用15ml无水乙醇,搅匀使试料充分润湿,再加入200ml水,充分搅拌2~3min,放置5min后,加入10滴溴百里香酚蓝指示液(取 0.1g 溴

麝香草酚蓝,加入100ml无水乙醇使溶解,摇匀,即得),用氢氧化钠滴定液(0.02ml/L)滴定至溶液为蓝绿色为终点。

[0090] 表1

批号	投料量 (T)	产出量 (T)	收率 (%)	加热减 量(%)	IS 含 量(%)	105°C/15min 稳定性	120°C/15min 稳定性	酸度 (%)
1	15.57	8.87	56.97	0.19	95.26	85.31	65.68	0.05
2	15.95	8.9	55.80	0.24	94.29	85.64	64.34	0.04
3	16.04	9.1	56.73	0.30	95.50	85.92	62.26	0.05
4	15.86	9.01	56.81	0.23	94.31	86.48	65.05	0.04
5	15.87	8.9	56.08	0.26	96.61	86.61	66.28	0.04
6	16.05	9.2	57.32	0.24	95.58	85.77	64.05	0.03
7	15.87	8.98	56.58	0.28	97.05	87.87	65.10	0.04
8	15.69	8.68	55.32	0.25	96.58	86.67	66.67	0.02
9	16.34	9.2	56.30	0.26	96.29	87.70	67.03	0.03
10	11.98	6.9	57.60	0.23	95.89	88.92	68.96	0.03

[0093] 表2

批号	投料量 (T)	产出量 (T)	收率 (%)	加热减 量(%)	IS 含 量(%)	105°C/15min 稳定性	120°C/15min 稳定性	酸度 (%)
1	15.06	6.75	44.82	0.63	92.86	81.24	44.28	0.04
2	16.47	7.32	44.44	0.36	92.73	80.30	50.39	0.03
3	15.87	7.14	44.99	0.56	93.71	81.99	52.12	0.04
4	15.15	6.75	44.55	0.71	92.27	82.62	52.93	0.03
5	15.65	6.82	43.58	0.71	94.01	83.78	51.48	0.05
6	16.24	7.15	44.03	0.47	91.27	81.99	50.09	0.05
7	16.23	7.38	45.47	0.68	92.09	82.27	51.01	0.03
8	16.23	7.36	45.35	0.60	92.64	84.92	52.09	0.03
9	16.59	7.56	45.57	0.57	92.41	82.61	50.20	0.02
10	15.87	7.31	46.06	0.42	91.81	80.57	46.14	0.03

[0094]

[0095] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

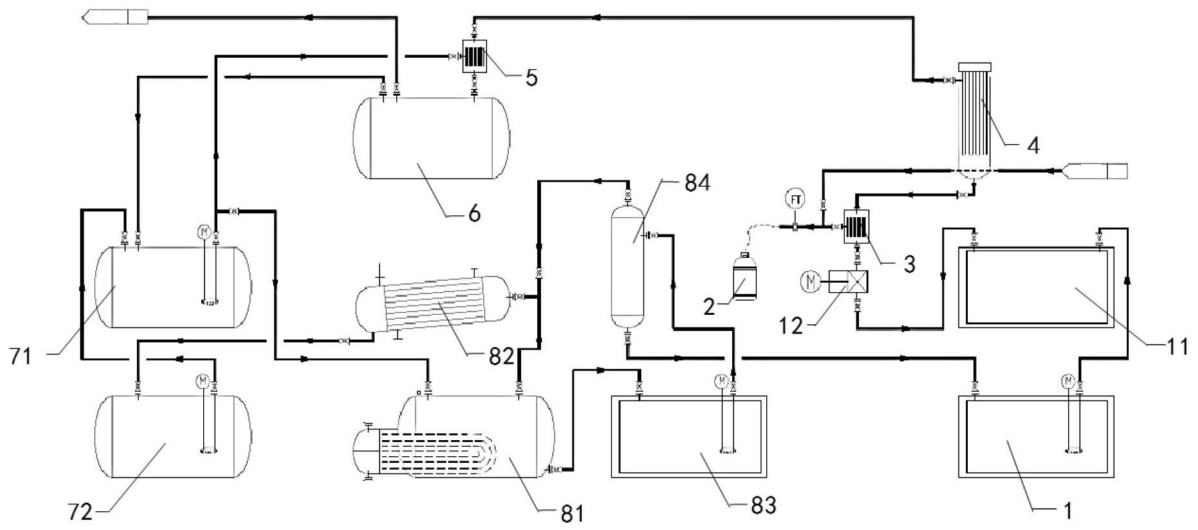


图1