

文章编号: 1673- 9620 (2007) 02- 0015- 04

## 浅色 C<sub>9</sub> 芳烃石油树脂的合成与改性<sup>\*</sup>

张艳松<sup>1</sup>, 马江权<sup>1</sup>, 陆 敏<sup>1,2</sup>, 杨利民<sup>1</sup>, 黄荣荣<sup>1</sup>

(1. 江苏工业学院 江苏省精细石油化工重点实验室, 江苏 常州 213164; 2. 常州工程职业技术学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** C<sub>9</sub> 馏分经过预处理, 再以三氟化硼乙醚溶液 (BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O) 作聚合催化剂合成 C<sub>9</sub> 石油树脂, 考察了催化剂用量、反应温度、反应时间、抗氧化剂对产品质量的影响。合适的工艺条件是: 将 C<sub>9</sub> 馏份进行蒸馏, 收集 130~ 180 ℃ 之间的馏份, 用 0.3% ~ 0.5% BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O 在 2~ 10 ℃ 下反应 4 h, 用 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液中和并脱除催化剂, 水洗后减压蒸馏可得到色泽浅、软化点高的 C<sub>9</sub> 石油树脂。同时介绍了石油树脂的加氢改性和化学改性方法, 进一步改善了石油树脂的性能。

**关键词:** C<sub>9</sub> 石油树脂; 阳离子聚合; 改性

中图分类号: TQ 052. 4

文献标识码: A

## Research of Preparation and Modification of Light- Colored C<sub>9</sub> Aromatic Petroleum Resins

ZHANG Yan- song<sup>1</sup>, MA Jiang- quan<sup>1</sup>, LU Min<sup>1,2</sup>, YANG Li- min<sup>1</sup>, HUANG Rong- rong<sup>1</sup>

(1. Jiangsu Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China; 2. Changzhou Institute of Engineering Technology, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** C<sub>9</sub> petroleum resins have been prepared by pretreatment of C<sub>9</sub> petroleum fractions, in the presence of catalyst BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O. The quantity of catalyst, reaction temperature, reaction time and antioxidant on product quality were studied. The reasonable process conditions were described as follows: the distillates with a boiling range of 130- 180 ℃ obtained by distillation of C<sub>9</sub> fraction were polymerized 4 h at 2- 10 ℃ in the presence of 0.3% - 0.5% BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O. The product was neutralized with 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, washed and distilled in vacuum giving light- colored C<sub>9</sub> petroleum resins with high softening point. Hydrogenation modification and chemical modification of C<sub>9</sub> petroleum resins were studied, providing petroleum resins with a high quality.

**Key words:** C<sub>9</sub> petroleum resins; cationic polymerization; modification

C<sub>9</sub> 芳烃石油树脂是石脑油催化裂化制乙烯的副产——C<sub>9</sub> 馏分聚合反应制得的一种可塑性树脂。随着石化工业的蓬勃发展, 2010 年我国的乙烯装置生产能力将达到 1 000 万吨, 裂解 C<sub>9</sub> 将达到 150 万吨 (2000 年全国裂解 C<sub>9</sub> 的资源量为 51.7 万吨,

2005 年约 100 万吨), C<sub>9</sub> 馏分的一个重要用途是聚合生产 C<sub>9</sub> 芳烃石油树脂。目前我国 C<sub>9</sub> 石油树脂总生产能力在 30 万吨/年左右, 大部分装置生产规模小、工艺简单、品种单一、产品质量不高; 特别是产品色度差 (浅色的在 6~ 13 号, 深色的在 14~

\* 收稿日期: 2006- 11- 20

基金项目: 扬子石油化工股份有限公司资助项目 (03JSNJY Z110032)

作者简介: 张艳松 (1981- ), 女, 江苏射阳人, 硕士研究生; 联系人: 黄荣荣。

18 号)、软化点等主要质量指标不稳定、应用范围比较窄,目前只能在中低档油漆、油墨及橡胶制品中应用。国际市场上的优质石油树脂,其色度一般小于等于 5 号,软化点在 90 ℃以上,可用于胶粘剂、路标涂料及高档油漆、油墨、橡胶制品等方面。如何加快乙烯副产  $C_9$  馏分的综合利用,改进  $C_9$  芳烃石油树脂的生产工艺,是我国石油化工的一个重要课题。实验从研究原料预处理及合成工艺条件的优化、石油树脂的改性方面来获得低色度、高软化点的  $C_9$  芳烃石油树脂。

## 1 实验部分

### 1.1 原料及预处理

乙烯装置原料的种类和组分经常变化,因此副产  $C_9$  馏分的性质也随之变化。 $C_9$  石油树脂的原料是沸点在 100~240 ℃之间的 150 多种芳烃组分的复杂混合物,一般含有大约 50% 的可聚性单体,这些可聚性单体构成共聚反应的主体反应物;其余为非聚合性的苯或茚的衍生物,在聚合时起到溶剂的作用。可聚性单体主要组成是  $\alpha$ -甲基苯乙烯、苯乙烯、乙炔基甲苯、茚、乙烯基甲苯、双环戊二烯。据文献 [1] 报道:茚、甲基茚及萘与环戊二烯和双环戊二烯共同参与聚合,形成超长共轭结构是主要的生色机制。因此,需将  $C_9$  原料进行预分馏切割,在实验中采取简单蒸馏的方法对扬子石化公司乙烯装置副产  $C_9$  馏分进行切割处理,取 130~180 ℃的馏分为聚合原料。

### 1.2 聚合

生产普通石油树脂的方法有 3 种:催化聚合法,热聚合法和引发聚合法。实验采用目前工业上应用最广的是阳离子聚合法<sup>[2,3]</sup>。

在配有电动搅拌的三口烧瓶中,放入处理后的  $C_9$  馏分,加入少量抗氧剂 330。在一定温度下,慢慢加入三氟化硼乙醚络合物进行阳离子聚合。反应条件:温度为 -5~20 ℃;时间为 2~8 h;三氟化硼乙醚络合物体积用量为:0.2%~0.6%。

### 1.3 催化剂的脱除

脱除催化剂在  $C_9$  石油树脂的合成工艺中是一个重要环节。目前国内外脱除催化剂的方法很多,有水洗、醇洗和白土、氢氧化钙干洗。醇洗和干洗成本较高,且增加后续回收处理。本文采用碱洗—

水洗交替进行,即聚合完毕后,在聚合液中按 1:1 (体积)量加入 10% 的  $Na_2CO_3$  水溶液,搅拌反应 0.5~1 h,重复洗涤一次;碱不宜过量,过量的碱会造成物料乳化混浊,并对后道工序分离操作带来困难;再用蒸馏水洗至中性。水洗的水温也是影响洗涤效果的因素,水温太低则分层太慢,不能将催化剂彻底洗脱,太高则易发生乳化,最佳水温在 65~75 ℃之间。

### 1.4 石油树脂的精制

树脂的软化点除与聚合条件有关外,与蒸馏条件也有着密切的联系,将低沸点物蒸出越多,树脂的软化点越高。水洗完毕的聚合液在 0.09~0.095 MPa 真空度下减压蒸馏,蒸出未反应物后得到浅黄色透明流体,冷却后即得产品,未反应的单体和二甲苯等溶剂呈白色透明状,可作为溶剂油出售。

### 1.5 石油树脂的性能指标

石油树脂的主要性能指标有:色相、软化点、溴价和酸值。色相采用 GB 12007.1-89 中规定的铁-钴比色法进行测定:将树脂溶解在甲苯中配成均匀溶液,试样与甲苯质量比为 1:1,测样品的外观颜色。软化点采用环球法(焦化固体类产品软化点测定方法 GB/T 2294-1997)。溴价指 100 g 试样所消耗的溴克数,采用 HG 2231-91 规定的分析方法测试。

## 2 石油树脂的改性

$C_9$  石油树脂的改性主要沿着两个方向发展:选择特殊的物料或改性物和  $C_9$  馏分进行共聚,即化学改性;树脂聚合后再对其加氢,即加氢改性<sup>[4-6]</sup>。

### 2.1 马来酸酐改性法

由于  $C_9$  馏分油中的主要可聚组分都含大共轭系统,易与马来酸酐等“电子受体”单体进行共聚,从而改善树脂的性能<sup>[7,8]</sup>。

在带有搅拌的反应器中,控制温度在 30 ℃以下,依次加入质量分数为 10.5% 的马来酸酐、89% 的  $C_9$  馏分和 0.5% 的三氟化硼乙醚络合物,在 70 ℃下反应 3~5 h,得到聚合液,再脱除催化剂,减压蒸馏得到改性的石油树脂。

2.2 加氢改性法

加氢主要是使树脂中保留的双键和部分苯环饱和, 并且脱除催化剂残留在树脂中的卤元素, 来解决树脂颜色及稳定性问题。将树脂溶解于溶剂中, 选用实验室自制的 Ni 基多金属催化剂, 在小型气-液-固中压固定床反应装置上对优化条件下自制的 C<sub>9</sub> 石油树脂进行加氢反应, 加氢后的物料经蒸馏除去溶剂即得水白色加氢石油树脂。

3 结果与讨论

3.1 催化剂用量对产品指标的影响

在聚合温度及聚合时间一定的情况下, 考察了催化剂 (BF<sub>3</sub>•Et<sub>2</sub>O) 用量对产品色泽, 软化点及收率的影响, 结果见表 1。

表 1 催化剂用量对产品指标的影响

Table 1 Influence of the quantity of catalyst on product index			
φ (BF <sub>3</sub> ) / %	色相 (Fe- Co 法)	软化点/ °C	收率/ %
	m (试样): m (甲苯) = 1: 1		
0. 2	4	102	19. 3
0. 3	4	104	32. 2
0. 4	4+	108	39. 8
0. 5	5	118	51. 8
0. 6	6	100	49. 5

说明: 聚合条件为温度 2 °C, 时间 4 h, 催化剂 BF<sub>3</sub>•Et<sub>2</sub>O。

由表 1 可知, 随着催化剂用量的增加, 产品的收率增加, 但催化剂用量过多, 则低分子聚合物生成量增多, 收率反而降低。考虑色泽和收率两方面因素, 催化剂用量以 0. 3% ~ 0. 5% 为宜。

3.2 聚合温度对产品指标的影响

在催化剂 (BF<sub>3</sub>•Et<sub>2</sub>O) 用量及聚合时间一定的情况下, 考察了聚合温度对产品色泽、软化点及收率的影响, 结果见表 2。

表 2 聚合温度对产品指标的影响

Table 2 Influence of polymerization temperature on product index			
温度/ °C	色相 (Fe- Co 法)	软化点/ °C	收率/ %
	m (试样): m (甲苯) = 1: 1		
- 5	4	118	24. 1
2	4	104	32. 2
5	5	150	33. 5
10	5	102	34. 7
20	9	125	49. 8

说明: 聚合条件为 φ (BF<sub>3</sub>•Et<sub>2</sub>O) 0. 3%, 时间 4 h。

从表 2 可知, 当温度低于 0 °C, 虽然树脂的色泽较小, 但聚合速度太慢, 反应收率太低; 随着聚

合温度增高, 收率增加, 色泽逐渐加深; 当温度达到 20 °C, 树脂的色泽已经达不到浅色石油树脂的质量要求, 因此采用在 2~ 10 °C 左右的低温聚合方式可以防止烷基苯乙烯及其衍生物在聚合过程中发生歧化反应而产生茛满残基, 使产品的色相得到明显改善。

3.3 聚合时间对产品指标的影响

在聚合温度及催化剂 (BF<sub>3</sub>•Et<sub>2</sub>O) 用量一定的条件下, 考察了反应时间对产品的色泽, 软化点及收率的影响, 结果见表 3。

表 3 聚合时间对产品指标的影响

Table 3 Influence of polymerization time on product index			
时间/ h	色相 (Fe- Co 法)	软化点/ °C	收率/ %
	m (试样): m (甲苯) = 1: 1		
2	4	110	12. 5
3	4	120	21. 1
4	4	120	32. 2
5	6	120	35. 4
6	6+	100	35. 6
8	11	104	35. 8

说明: 聚合条件为温度 2 °C, φ (BF<sub>3</sub>•Et<sub>2</sub>O) 0. 3%。

从表 3 可知, 随着聚合时间的增加, 树脂的收率增加, 但是 4 h 以后, 收率增加幅度变小; 随着聚合时间的增加, 树脂色泽加深; 软化点先随时间的增加而略有升高, 超过 5 h 随着低相对分子质量聚合物生成量的增多, 软化点又有所下降。因此, 聚合时间在 4 h 最为适宜。

3.4 抗氧剂 330 对产品指标的影响

上述实验在聚合时均加入了少量抗氧剂 330, 防止了聚合过程中及减压蒸馏时聚合液因被氧化而引起的色度加深, 加入抗氧剂 330 的量一般为聚合液质量的 0. 05% ~ 0. 1%。在同样的反应条件下加入抗氧剂 330 的聚合液比没有加抗氧剂的聚合液蒸馏所得的 C<sub>9</sub> 芳烃石油树脂的色度少 1~ 2 号, 抗氧剂 330 的加入对降低 C<sub>9</sub> 石油树脂的色度非常有效。

3.5 改性 C<sub>9</sub> 石油树脂的性能

3.5.1 C<sub>9</sub>- MA 石油树脂的性能

通过马来酸酐共聚改性合成的 C<sub>9</sub>- MA 石油树脂是一种水溶性 C<sub>9</sub> 石油树脂, 其色相为 3 号, 软化点为 100 °C。可用作钻井泥浆添加剂、管路阻垢剂、油田水处理剂、水泥浆缓凝剂、分散剂等。

3.5.2 加氢石油树脂的性能

加氢后的石油树脂色浅、溴价低且耐老化, 大

大提高了石油树脂的用途和附加值。石油树脂加氢前后的性能指标见表 4 所示。

表 4 C<sub>9</sub> 芳烃石油树脂加氢前后比较

Table 4 Comparison of the C<sub>9</sub> aromatic petroleum resins and hydrogenated C<sub>9</sub> aromatic petroleum resins

分析项目	分析方法	未加氢	加氢
软化点/℃	GB2294- 1997	118	105
溴价/ (0. 01 g/g)	HG2231- 91	69. 0	1. 3
色相 (Fe- Co 法)	GB12007. 1- 89	4	≤1
灰分/%	GB2295	0. 04	0. 04
颜色	目测	浅黄色	水白色

加氢改性解决了 C<sub>9</sub> 石油树脂色相高的问题, 是 C<sub>9</sub> 石油树脂改性的有效手段。

4 结 论

①从 C<sub>9</sub> 芳烃石油树脂的生色机制出发切割 C<sub>9</sub> 馏分, 采用三氟化硼乙醚溶液作聚合催化剂合成色泽浅、软化点高的 C<sub>9</sub> 石油树脂是可行的。聚合过程中加入抗氧化剂 330 以及低温聚合, C<sub>9</sub> 芳烃石油树脂的色相在 4~ 5 号, 优化了 C<sub>9</sub> 芳烃石油树脂的生产工艺。②对石油树脂进行了化学改性及加氢改性研究。通过马来酸酐共聚改性合成的 C<sub>9</sub>- MA 石油树脂色相为 3 号, 是一种水溶性石油树脂。对合成的 C<sub>9</sub> 芳烃石油树脂加氢后得到色相 ≤1 号的

水白色加氢石油树脂, 溴价低, 耐老化。加氢改性是提高 C<sub>9</sub> 石油树脂用途和附加值的重要手段。

参考文献:

[ 1 ] 彭高聪, 路宝田, 向绍基, 等. 浅色度 C<sub>9</sub> 石油树脂研究 I . 树脂合成与生色机制 [ J ] . 涂料工业, 1997, ( 2 ): 15- 17.

[ 2 ] Takahashi A, Ochiai F, Ikeda Y, et al. Process for manufacturing petroleum resin [ P ] . US: 5206358, 1993- 04- 27.

[ 3 ] Small Augustus Baily, Evans Morris Less. Aromatic softening high point petroleum resin and process for its preparation [ P ] . EP: 0225945, 1987- 06- 24.

[ 4 ] Zohuriaan- Mehr M J, Omidian H. Petroleum resins overview [ J ] . Journal of Macromolecular Science, 2000, 1: 23- 45.

[ 5 ] Okazaki T, Nahahara E, Keshi H, et al. Process for producing hydrogenated C<sub>9</sub> petroleum resin and hydrogenated C<sub>9</sub> petroleum resin obtained by the process [ P ] . US: 6458902, 2002- 10- 01.

[ 6 ] Yamane, Hideki. Method for producing petroleum resin and hydrogenated petroleum resin [ P ] . US: 20060063892, 2006- 03- 23.

[ 7 ] 李春生, 寿崇琦, 顾尧. C<sub>9</sub> 石油树脂的改性 [ J ] . 石油化工, 1999, 28 ( 2 ): 104- 106.

[ 8 ] 闫卫东, 肖翠玲. C<sub>9</sub> 石油树脂改性研究状况 [ J ] . 齐齐哈尔大学学报, 1995, 11 ( 4 ): 76- 78.