

文章编号: 1673 - 9620 (2008) 04 - 0036 - 04

C₅/C₉ 共聚石油树脂的加氢工艺研究^{*}

马江权^{1,2}, 周 凯¹, 陆 敏¹, 黄荣荣¹, 陆路德²

(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. 南京理工大学 化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 为了得到优质的加氢石油树脂, 采用固定床加氢反应装置对 C₅/C₉ 共聚石油树脂进行了加氢研究。原料为色相 (Fe - Co 比色法) 11[#]、软化点 122 的 C₅/C₉ 共聚石油树脂, 采用镍基催化剂, 反应温度: 230 - 260 , 反应压力: 2.0 - 4.0 MPa, 空速: 0.5 h⁻¹, 氢油体积比: 600 1, 制备出色相 1[#], 软化点 98 的水白色加氢石油树脂, 考察了加氢过程中各种工艺条件的影响。

关键词: C₅/C₉; 共聚石油树脂; 加氢; 工艺

中图分类号: TQ 052.4

文献标识码: A

Study of C₅/C₉ Copolymerized Petroleum Resin Hydrogenation Process

MA Jiang - quan^{1,2}, ZHOU Kai¹, LU Min¹, HUANG Rong - rong¹, LU Lu - de²

(1. Jiangsu Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China; 2. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The hydrogenation processes to C₅/C₉ copolymerized petroleum resin by fixed - bed hydrogenation reactor were studied in order to obtain the hydrogenated petroleum resin with excellent heat stability. The C₅/C₉ copolymerized petroleum resins, which has a Gardner color of 11[#] (Fe - Co) and a softening point of 122 were used as raw material in the presence of nickel - based catalyst. The operation conditions are temperature of 230 - 260 ; pressure of 2.0 - 4.0 MPa; space velocity of 0.5 h⁻¹, and ratio of gas to oil of 600 1. Water white hydrogenated C₅/C₉ copolymerized petroleum resins were obtained with a Gardner color of 1[#] (Fe - Co) and a softening point of 98 . The operating parameters that influence the hydrogenation processes were also investigated in this paper.

Key words: C₅/C₉; copolymerized petroleum resin; hydrogenation; process

在石化工业中, 石油加工的副产物 C₅ 和 C₉ 等馏分量大、价格低廉, 以年产 30 万吨乙烯装置为例, 当采用轻柴油和石脑油为裂解原料时, 可副产

C₅ (30 - 70) 馏分和 C₉ (150 - 190) 馏分约 10 万吨。目前我国大部分 C₅ 和 C₉ 馏分被用作燃料烧掉, 浪费了大量的宝贵资源。如果合理利用

* 收稿日期: 2008 - 05 - 16

基金项目: 扬子石油化工股份有限公司资助项目 (03JSNJ YZ110032)

作者简介: 马江权 (1969 -), 男, 江苏南通人, 硕士, 副教授, 主要从事新型分离技术研究、精细石油化工产品开发研制和化工原理教学工作。

就可以变废为宝，石油树脂正是在此指导方针下开发生产出来的^[1,2]。

石油树脂是以裂解制乙烯生产中的副产物 C₅、C₉ 馏分为主要原料，在弗瑞德尔 - 克莱福茨 (Friedel - Crafts) 催化剂作用下进行聚合反应而制得的^[3]。根据原料的不同可分为 5 类：脂肪烃树脂，通常由 C₅ 馏分制得，又称 C₅ 石油树脂；芳香烃树脂，通常由 C₉ 馏分制得，又称 C₉ 石油树脂；芳香烃/脂肪烃树脂，又称 C₅/C₉ 共聚石油树脂；双环戊二烯树脂，由双环戊二烯或它的混合物制得又称 DCPD 树脂；加氢石油树脂^[4]。

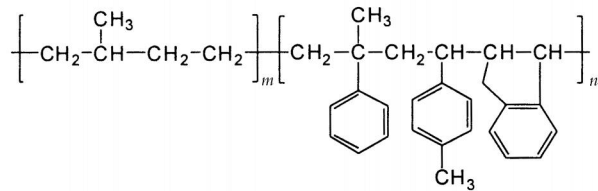
C₅ 石油树脂色泽较浅但软化点低，C₉ 石油树脂具有较高的软化点但色泽较深，将两者共聚可得到色泽较浅软化点高的 C₅/C₉ 共聚石油树脂^[5,6]，通常 C₅/C₉ 共聚石油树脂的色相 (Fe - Co 比色法，50 % 的甲苯溶液，下同) 为 6[#] - 13[#]。由于聚合原料和工艺不同，石油树脂呈浅黄色至红褐色多种色泽，带色的主要原因是聚合物链中含有不饱和双键，氧化稳定性不好^[7,8]。

色相和稳定性是石油树脂在热熔胶、胶粘剂中应用时需考虑的重要性能指标，石油树脂加氢后可以变成白色或透明，稳定性增强。此外加氢还可以改进粘合性、耐候性以及和 EVA 的相容性^[9,10]。为此，在实验室进行了 C₅/C₉ 共聚石油树脂加氢工艺研究，确定了最佳工艺条件，制得了软化点高、色相好的氢化 C₅/C₉ 共聚石油树脂。

1 试验部分

1.1 试验原料与溶剂

原料采用靖江市汇源化工有限公司生产的 C₅/C₉ 共聚石油树脂 (C₅/C₉ 配比为 30/70)，主要技术指标：色相为 11[#]，软化点为 122，溴价为 0.651 g/g。C₅/C₉ 共聚石油树脂的分子结构式为：



石油树脂需要由加氢溶剂溶解后再进行加氢反应。文献报道常用的石油树脂加氢溶剂为环己烷、n - 己烷、n - 庚烷和矿物油精等^[11,12]，这些溶剂对 C₅/C₉ 共聚石油树脂溶解度较小，不适合 C₅/C₉ 共聚石油树脂的加氢。本实验加氢溶剂为实验室自

制环烷油，主要成分为 1，2，4 - 三甲基环己烷，是以偏三甲苯为原料，在镍基催化剂作用下进行加氢反应后得到的产物，在常温下可将 C₅/C₉ 共聚石油树脂溶解为浓度 20 % 的溶液。该溶剂在加氢过程中不参加反应，且可控制加氢过程中的降解反应，使加氢后的树脂尽快地在催化剂上脱附，抑制了结焦，保证催化剂能长周期运转。

1.2 实验装置和工艺

实验分原料预处理、催化加氢和产品提取 3 个部分。将原料树脂溶于溶剂后，加入适量的活性白土去除树脂中的胶质，保持树脂溶液呈中性。C₅/C₉ 共聚石油树脂的催化加氢采用一套催化剂填装量为 40 mL 的小型气 - 液 - 固中压反应装置，在一定的条件下，对预处理后的原料液进行加氢，液相产品经减压蒸馏后得到氢化石油树脂，溶剂回收。工艺流程如图 1 所示。

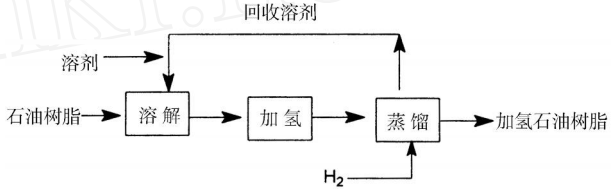


图 1 氢化 C₅/C₉ 共聚石油树脂的制备流程
Fig 1 The flowchart of preparing hydrogenated C₅/C₉ copolymerized petroleum resin

1.3 催化剂

催化剂在加氢过程中起核心作用，催化剂的活性、选择性和稳定性直接关系到产品的质量^[8]。国外一些公司在进行石油树脂加氢时常使用含镍、钨和铂等活性组分的负载型催化剂。镍基加氢催化剂价格低廉、活性较高、抗硫能力强，能有效地使油品中所含的硫、氮、氧等杂元素的有机化合物氢解，具有处理原料范围广、液体收率高、产品质量好等优点。因而为研究者们所青睐^[13 - 16]。

本实验使用的催化剂是实验室自制的载镍金属催化剂 (SZH - 2 催化剂)，w (Ni) 为 40 %，载体为 - Al₂O₃，比表面为 221.7 m²/g，孔容为 0.22 mL/g。

1.4 分析方法和计算

色相采用 Fe - Co 比色法测定，测量样品是 50 % 的树脂甲苯溶液；软化点采用环球法 (标准号 SY2806 - 65)，软化点仪为上海石油仪器厂生产的

SY4201 - 1 沥青软化点测定仪。石油树脂氢化率的计算方法表示如下：

$$\text{氢化率} = \frac{\text{原料树脂溴价} - \text{氢化树脂溴价}}{\text{原料树脂溴价}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

使用镍基催化剂，在原料浓度为 20 % 时，分别考察了温度、压力、空速、氢油比对 C₅/C₉ 共聚石油树脂加氢的影响，确定了最佳工艺条件。

2.1 反应温度的影响

提高温度可以加快反应速度，促进加氢反应，降低杂质含量；但是温度过高会引起降解副反应，加快催化剂上的积碳，降低催化剂的使用寿命。在压力：3.0 MPa，空速：0.5 h⁻¹，氢油体积比为 600 : 1 的条件下，反应温度与色相、软化点的关系如表 1 所示。

表 1 反应温度对 C₅/C₉ 共聚石油树脂加氢的影响

Table 1 The effect of temperature on C₅/C₉ copolymerized petroleum resin hydrogenation

反应温度/	色相/ #	软化点/	氢化率/ %
190	5	100	95.2
220	3	98	97.9
230	1	98	98.6
250	1	96	98.6
260	1	92	98.8
280	1 - 1)	82	98.9
300	1 -	70	99.0

说明：1) 色相号 < 1，下同。

从表 1 看出，随着温度的升高，加氢后树脂的色相号逐渐减小，温度提高到一定程度后，色相号降低非常缓慢；树脂的软化点随着温度的升高逐渐下降，这是由于温度的提高增加了降解反应，使一些大分子变成小分子，从而降低了软化点。温度在 230 - 260 范围内，制得的树脂色相号和软化点指标都比较好，所以选择适宜的温度为 230 - 260 。

2.2 压 力

提高压力可以加快反应速度，有利于原料向催化剂上扩散，并脱除杂质，抑制催化剂上积炭的沉积。在反应温度：250 ，空速：0.5 h⁻¹，氢油体积比：600 : 1 的条件下，反应压力与色相、软化点的关系如表 2 所示。

从表 2 看出，随着压力的升高，加氢树脂软化点逐渐升高，色相号降低，氢化率升高，加氢效果

变好。压力越大，加氢效果越好，但提高压力会增加设备投资和能耗，综合考虑，选定适宜反应压力为 2.0 - 4.0 MPa。

表 2 反应压力对 C₅/C₉ 共聚石油树脂加氢的影响

Table 2 The effect of pressure on C₅/C₉ copolymerized petroleum resin in hydrogenation

反应压力/ MPa	色相/ #	软化点/	氢化率/ %
1.0	5	82	96.1
2.0	2	95	98.4
3.0	1	98	98.6
4.0	1	98	98.6
6.0	1 -	100	98.8

2.3 空 速

实验中采用的液相空速 (LHSV) 为体积空速，即单位时间内单位体积催化剂上所通过的原料的体积数。在反应温度：250 ，压力：3.0 MPa，氢油体积比：600 : 1 的条件下，空速与色相、软化点的关系如表 3 所示。

表 3 空速对 C₅/C₉ 共聚石油树脂加氢的影响

Table 3 The effect of LHSV on C₅/C₉ copolymerized petroleum resin hydrogenation

空速/ h ⁻¹	色相/ #	软化点/	氢化率/ %
0.25	1 -	98	98.9
0.38	1	97	98.9
0.50	1	98	98.6
0.75	2	95	98.3
1.00	3	89	97.5

从表 3 看出，随着空速的增大，树脂色相号升高、软化点降低，氢化率降低，加氢效果越来越差。降低空速意味着增加原料同催化剂的接触时间，增加了加氢深度，有利于脱除杂质；但是空速过低，会导致装置的处理量降低，同时原料油在反应器内的停留时间延长，焦炭的生成量增加，从而会缩短催化剂的使用寿命。为了提高催化加氢的处理量，根据试验结果，选用最佳液相空速为 0.5 h⁻¹。

2.4 氢油比

氢油比是指单位时间内通过催化剂床层的氢气与原料的体积比，即流量比。当温度、压力、空速一定时，氢油比影响反应系统的液体气化率、氢分压（相对于油气分压而言）。提高氢油比可以提高氢分压，对加氢脱色有利。在反应温度：250 ，压力：3.0 MPa，空速：0.5 h⁻¹，氢油比与色相、软化点的关系如表 4 所示。

从表 4 中看出，随着氢油比的提高，色相号逐

渐降低, 氢化率升高, 软化点升高, 加氢效果越来越好, 这是由于提高氢油比有利于加氢反应的缘故。但氢油比过大会影响处理量和能耗, 不利于提高经济效益。根据试验结果, 选择最佳氢油体积比为 600 1。

表 4 氢油比对 C₅/C₉ 共聚石油树脂加氢的影响

Table 4 The effect of H₂/Oil on C₅/C₉ copolymerized petroleum resin hydrogenation

氢油体积比	色相/ #	软化点/	氢化率/ %
150 1	5	83	96.7
300 1	2	94	97.9
600 1	1	98	98.6
900 1	1 -	99	99.0
1 200 1	1 -	100	99.2

3 小 结

(1) 以色相为 11[#]、软化点为 122 的 C₅/C₉ 共聚石油树脂为原料, 使用实验室自制的 SZH - 2 镍基催化剂, 采用固定床反应装置进行加氢, 确定最佳工艺条件为: 温度: 230 - 260 , 压力: 2.0 - 4.0 MPa, 空速: 0.5 h⁻¹, 氢油体积比: 600 1。制备了色相为 1[#], 软化点为 98 的水白色加氢石油树脂, 且重复性好。

(2) 制备的氢化 C₅/C₉ 共聚石油树脂色浅、无味, 稳定性好, 特别适用于生产颜色纯正, 光热稳定性好的热熔型路标漆以及食品包装用品、压敏胶带等生产用的特种粘合剂。

参考文献:

[1] Du Yeol Ryu, Jin Kon Kim. The aromatic hydrocarbon resins with various hydrogenation degrees [J]. Polymer, 2000, 41 (14): 5 207 - 5 218.
[2] 张艳松, 马江权, 陆敏, 等. 浅色 C₉ 芳烃石油树脂的合成与

改性 [J]. 江苏工业学院学报, 2007, 19 (2): 15 - 18.
[3] 王金红, 涂伟萍, 廖东亮, 等. C₉ 石油树脂的研究进展 [J]. 涂料工业, 2002, 10: 29 - 32.
[4] 吕文君. 石油树脂的生产技术及发展现状 [J]. 西北民族大学学报, 2003, 24 (50): 29 - 31.
[5] 刘进锋. C₅ - C₉ 共聚石油树脂的合成研究 [J]. 贵州化工, 2002, 27 (5): 14 - 15.
[6] 黄荣荣, 马江权, 周 凯, 等. 一种氢化 C₅/C₉ 共聚石油树脂的制备方法: 中国, 200610097805.8 [P]. 2006 - 11 - 14.
[7] Carlos A Islas - Flores, Eduardo Buenrostro - Gonzalez, Carlos Lira - Galeana. Fractionation of petroleum resins by normal and reverse phase liquid chromatography [J]. Fuel, 2006 (85): 1 842 - 1 850.
[8] Haluska. Hydrogenation Process for Hydrocarbon Resins: US, 6755963 [P]. 2004 - 06 - 29.
[9] Andersen S I, Speight J G. Petroleum resins: Separation, character, and role in petroleum [J]. Petroleum Science and Technology, 2001, 19 (1 - 2): 1 - 34.
[10] 孙学红, 吕锡元, 赵菲, 等. 热溶型路标涂料的研制 [J]. 青岛化工学院学报, 2002, 22 (1): 94 - 95.
[11] Carnahan N F, Salager J L, Ant  R, et al. Properties of resins extracted from Boscan crude oil and their effect on the stability of asphaltenes in Boscan and Hamaca crude oils [J]. Energy and Fuels, 1999, 13 (2): 309 - 314.
[12] Li S, Liu C, Que G, et al. A study of the interactions responsible for colloidal structures in petroleum residua [J]. Fuel, 1997 (76): 1 459 - 1 463.
[13] 崔建明, 郭俊玲, 胡婉英. 柴油加氢精制装备的技术制造 [J]. 炼油设计, 1999, 29: 25 - 26.
[14] 张玉红, 熊国兴, 盛世喜. NiO/ - Al₂O₃ 催化剂中的 NiO 和 - Al₂O₃ 间的相互作用 [J]. 物理化学学报, 1999, 15 (8), 735 - 741.
[15] Soled. Hydro Processing Using Bulk Group / Group VIB Catalysts: US, 6162350 [P]. 2000 - 11 - 19.
[16] Minomiya, Katsumi. Hydrogenated Petroleum Resin and Process for Preparing the Same: US, 4952639 [P]. 1990 - 08 - 28.