

复合液体催化剂在间戊二烯树脂合成中的应用

赵洪福^{1*}, 樊圆圆², 赵卿波¹

(1. 克拉玛依市天利恒华石化有限公司, 新疆 克拉玛依 833699;
2. 新疆寰球工程公司, 新疆 克拉玛依 833699)

摘要:探索不同聚合温度和不同比例的 TL/AlCl₃ 催化剂对间戊二烯树脂性能的影响,进而摸索出最佳聚合温度。通过实验结果和克拉玛依市天利恒华石化有限公司工业装置生产验证,采用 TL/AlCl₃ 液相复合催化体系可生产高档间戊二烯石油树脂,且装置运行更加稳定。

关键词:间戊二烯;树脂;复合催化剂;配比;温度

中图分类号:TQ316

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)12-0223-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.12.047

Application of composite liquid catalyst in synthesis of m-pentadiene resin

ZHAO Hong-fu^{1*}, FAN Yuan-yuan², ZHAO Qing-bo¹

(1. Karamay Tianli Henghua Petrochemical Co., Ltd., Karamay 833699, China;
2. Xinjiang Branch, China Huanqiu Contracting & Engineering Co., Ltd., Karamay 833699, China)

Abstract: TL/AlCl₃ liquid homogeneous catalyst system is finally determined through experimental research. On this basis, the influence of different polymerization temperature and different proportions of TL/AlCl₃ on the properties of m-pentadiene resin is further explored, and the optimum polymerization temperature is found out. Through verifying the experimental results with the industrial unit production in Karamay Tianli Henghua Petrochemical Co., Ltd., high-grade m-pentadiene resin can be produced by using TL/AlCl₃ liquid homogeneous catalyst system, and the unit operates more stably.

Key words: m-pentadiene; resin; composite catalyst; ratio; temperature

目前国内 C₅ 分离装置技术已相对成熟,大量 C₅ 分离装置相继建成投产,产品之一的间戊二烯是生产间戊二烯石油树脂的主要原料。间戊二烯石油树脂属于高级 C₅ 石油树脂,由于此类树脂具有广泛的用途,因此近年来国内出现了扩张式的发展^[1-3]。

目前,间戊二烯石油树脂聚合采用单一的 AlCl₃ 催化体系,工艺重复性差,数据不稳定,很难提高树脂的档次,也无法对树脂性能进行有效控制。针对此问题,国外有采用复合催化体系的报道,即采用某种助催化剂,通过调节 AlCl₃、助催化剂的配比和聚合反应温度来控制树脂的指标,进而生产多种牌号的石油树脂,拓宽石油树脂的应用领域^[4-7]。

本文中针对克拉玛依市天利恒华石化有限公司的间戊二烯原料,对复合催化体系进行研究,合成高品质间戊二烯树脂;通过对石油树脂的主要控制指标进行研究,发现软化点作为一项关键指标,是决定

石油树脂用途的重要物理性质。石油树脂的商品牌号大多由软化点来决定,改变软化点可以改变石油树脂的牌号,提高树脂的档次^[8-10]。

1 聚合原理

正离子型聚合反应中,作为 Lewis 酸的 AlCl₃ 的引发,需要在给质子体,即助催化剂,如水、醇、有机酸或给正离子体如卤代烷等存在下进行,或用它们来加速;微量水作为 AlCl₃ 引发的给质子体,提供质子,形成催化中心 H⁺[AlCl₃OH]⁻,与单体反应,生成增长离子对,从而诱发链增长反应。

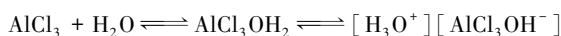
由于水普遍存在于单体、溶剂、试剂中,也可能存在于反应器壁上,水分含量极不稳定,从而使得树脂性能也不稳定,试验数据很难重复。

水一旦超过某一特定浓度时,就足以同单体争夺配合物,产生盐,因 C—C 双键的碱性远小于水,

收稿日期:2020-07-31;修回日期:2020-10-07

作者简介:赵洪福(1984-),男,本科,工程师,主要从事石油树脂方面的技术开发和应用研究,通讯联系人,1076753959@qq.com。

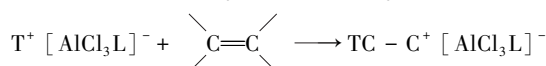
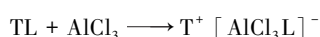
活性太低,从而不能使烯烃质子化,以至催化剂失活。



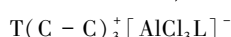
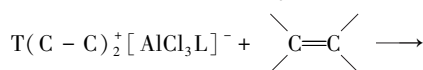
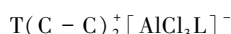
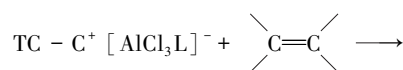
选用助催化剂 TL 与 AlCl_3 形成配合物 $Z^+[\text{AlCl}_3\text{Y}]^-$, 由于 $[\text{AlCl}_3\text{Y}]^-$ 的亲核性比与水形成的 $[\text{AlCl}_3\text{OH}]^-$ 小, 这样就延长了增长碳正离子的寿命, 增加了活性, 进而反应速率增加。

TL/ AlCl_3 的催化机理如下。

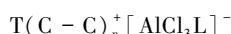
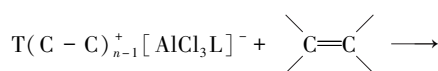
链的引发:



链的增长:



...



链的终止:



2 实验

2.1 原料及配比

以间戊二烯为原料,二甲苯为溶剂,按照 1:1 比例混合,加入配置好的复合液体催化剂进行聚合反应,反应结束后加入 NaOH 和蒸馏水进行催化剂脱离。主要原料占比和规格见表 1。

表 1 主要原料占比及规格

原料名称	质量比	规格
间戊二烯	1.0	天利产 纯度 65%~75%, $\text{H}_2\text{O} \leq 200 \times 10^{-6}$, CPD+DCPD $\leq 1\%$
二甲苯	1.0	工业级 $\text{H}_2\text{O} \leq 200 \times 10^{-6}$
无水 AlCl_3	0.05	工业级 $\text{AlCl}_3 \geq 98.5\%$, $\text{FeCl}_3 \leq 0.05\%$
NaOH	0.024	工业级 纯度 98%
蒸馏水	1.00	自制
助催化剂 TL	可调	C. P.

2.2 工艺过程

将溶剂和单体加入复合催化剂中进行聚合反应,经过中和、洗涤、蒸馏和减压汽提,最终得到固体

间戊二烯石油树脂。具体工艺流程如图 1。

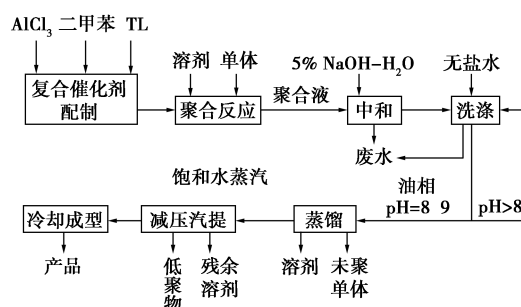


图 1 间戊二烯树脂制备工艺物料流程

2.2.1 复合催化剂的配制

在装有搅拌器、恒压滴加漏斗、温度计和回流冷凝管的四口烧瓶(2.0 L)中,投入无水 AlCl_3 再加入二甲苯,打开搅拌器,控制搅拌器转速 80 r/min,慢慢滴入助催化剂 TL,升温至 40°C ,使 AlCl_3 全部溶解。

2.2.2 聚合反应

向装有配置完成复合催化剂的四口烧瓶中加入溶剂,升温至 $38 \sim 40^\circ\text{C}$,开始滴加间戊二烯,恒温水浴控制反应温度在 $50 \sim 55^\circ\text{C}$,1.5 h 加完,加完后保温反应 30 min。

2.2.3 中和水洗

在聚合烧瓶中滴加 5% NaOH 溶液,升温至 80°C 左右,进行搅拌反应 30 min 后,在静置 30 min,脱除水分。然后,对树脂液继续滴加蒸馏水,升温至 80°C 左右,搅拌 30 min,静置 30 min,脱除水分,测 pH 在 8~9。

重复上一步操作,如水相 $\text{pH} = 7 \sim 8$,则水洗结束,否则重复水洗至 $\text{pH} = 7 \sim 8$ 。

2.2.4 脱溶汽提

中和水洗后的聚合液转移至脱溶汽提烧瓶(带温度计、蒸汽导入管、冷凝管)中,先蒸出未聚 C_5 和溶剂,至 200°C 左右通入饱和水蒸汽,温度保持在 $210 \sim 220^\circ\text{C}$,减压,真空度控制在 $0.07 \sim 0.08 \text{ MPa}$,至油相不再增加为止,停止通入蒸汽,树脂倒入产品盘冷却即得树脂。

3 结果及讨论

3.1 不同的 TL/ AlCl_3 对比对树脂性能的影响

在一定的工艺条件下(具体工艺条件见表 2),通过改变引发剂 TL 的投料量,考察不同的 TL/ AlCl_3 对比对树脂性能的影响。

表2 聚合工艺条件

名称	指标
间戊二烯/mL	746
二甲苯/mL	575
AlCl ₃ /间戊二烯(质量分数)/%	0.5
聚合温度/℃	50~55
聚合时间/h	3.0
聚合压力	常压

由表3可见不同 TL/AlCl₃ 配比对树脂软化点的影响,随着 TL/AlCl₃ 摩尔比的减小,软化点提高,且 TL/AlCl₃ 的配比对树脂的收率和色相没有明显的影响,因此,调节 TL/AlCl₃ 的配比可制备不同软化点的树脂。

表3 不同催化剂配比对软化点影响

TL/AlCl ₃ (摩尔比)	收率/%	软化点/℃	色相(加氏色标)
1.0	87.4	83.0	4+
1.0	83.8	87.3	4+
0.75	84.6	89.0	4-
0.75	84.8	93.3	3+
0.5	83.2	92.8	4+
0.5	84.6	91.5	4-
0.25	84.6	98.3	4-
0.25	88.0	97.6	4-
0.125	87.6	104.5	3+
0.125	87.0	101.5	3+
0.1	86.4	101.0	3-
0.1	83.0	103.5	3+
0	88.0	91.5	4
0	87.0	86.5	4

3.2 温度对树脂性能的影响

为了考察温度对树脂性能的影响,在表4聚合工艺条件下进行试验研究。

表4 聚合工艺条件

名称	指标
间戊二烯/mL	746
二甲苯/mL	575
AlCl ₃ /间戊二烯(质量分数)/%	0.5
TL/AlCl ₃ (摩尔比)	0.1
聚合时间/h	3.0
聚合压力	常压

由表5可见,在50~60℃聚合反应,能得到软化点100℃左右,色相≤4的树脂,而且在55~60℃反

应时收率较高;在45~50℃反应得到的树脂软化点较低,但是树脂颜色更浅。因此,采用 TL/AlCl₃ = 0.1的复合催化体系在不同温度进行聚合反应,可制备不同软化点的树脂。

表5 不同聚合温度对树脂性能的影响

聚合温度/℃	收率/%	软化点/℃	色相(加氏色标)
45~50	88.6	92.0	3-
45~50	88.0	93.5	2+
50~55	86.4	101.0	3-
50~55	88.2	106.0	4
55~60	91.4	102.0	3
55~60	91.2	98.5	3+

4 结论

碳五石油树脂生产中,采用复合催化体系,可实现催化剂的连续加入,通过调节 TL/AlCl₃ 的加入比例或调节聚合反应温度可得到不同软化点的树脂,且产品收率和树脂产品档次均得到明显提高。

根据实验结果和克拉玛依市天利恒华石化有限公司工业装置生产验证,采用液相复合催化体系生产高档间戊二烯石油树脂,最佳聚合工艺条件:聚合温度50~60℃,聚合时间3.0h,二甲苯/溶剂(质量比)1.0, AlCl₃/间戊二烯(质量分数)0.5%, TL/AlCl₃(摩尔比)0.1,聚合压力常压。

参考文献

- [1] 沙裕,葛春芳.碳五分离技术先进工艺的开发研究[J].炼油技术与工程,2010,40(7):5-8.
- [2] 祁颖,李峰.间戊二烯石油树脂改性研究[J].化工时刊,2013,27(7):39-42.
- [3] 杜新胜,张建平,柳彩霞,等.影响 C₅ 石油树脂性能的因素[J].上海涂料,2012,50(8):40-43.
- [4] 柳彩霞,陈明鸣,毛兵.C₅ 石油树脂的合成研究[J].石化技术与应用,2008,26(1):27-30.
- [5] 王国强,张万喜,梁继才,等.浅色高软化点 C₅ 树脂的合成[J].高分子材料科学与工程,2013,29(10):1-4.
- [6] 何伟连,龙雪梅.C₅ 石油树脂的研究与应用[J].化工管理,2018,(19):50-53.
- [7] 王军.石油树脂的生产与应用进展[J].化学与粘合,2003,(5):34-37.
- [8] 林浩.C₅ 石油树脂的研究及应用[J].合成树脂及塑料,2006,23(2):81-84.
- [9] 于涛,丁伟,张荣明.采用络合催化剂研制浅色 C₅ 石油树脂[J].化工进展,2003,22(5):503-505.
- [10] 胡海霞.复合催化体系在间戊二烯树脂合成中的应用[J].金山油纤维,2002,21(2):11-15.■