

# 碳五石油树脂装置聚合工艺研究及优化

赵洪福<sup>1\*</sup>, 樊圆圆<sup>2</sup>, 赵卿波<sup>1</sup>

(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:**介绍了生产碳五石油树脂的主要原料来源, 结合小试、中试和工业装置的生产情况对以间戊二烯为主要原料生产石油树脂的聚合原理、工艺流程进行简要介绍; 通过对反应温度、催化剂投料量、溶剂比、间戊二烯原料组成和催化剂体系的考察, 总结出不同条件下对树脂性能的影响。为后续更好地设定聚合反应条件、提高产品品质、指导工业装置生产提供保障。

**关键词:**碳五石油树脂; 聚合反应; 产品性能; 间戊二烯; 聚合温度

中图分类号: TQ326.82

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)01-0224-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.01.045

## Study and optimization on polymerization process in C<sub>5</sub> petroleum resin plant

ZHAO Hong-fu<sup>1\*</sup>, FAN Yuan-yuan<sup>2</sup>, ZHAO Qing-bo<sup>1</sup>

(1. Karamay Tianli Henghua Petrochemical Co., Ltd., Karamay 833699, China;

2. Xinjiang Branch, China Huanqiu Contracting & Engineering Co., Ltd., Karamay 833699, China)

**Abstract:** Main raw material sources for C<sub>5</sub> petroleum resin are briefly described. The polymerization principle and process flow for production of petroleum resin with *m*-pentadiene as main raw material are briefly introduced in combination with the situation of pilot, pilot and industrial plants. Reaction temperature, catalyst dosage, solvent ratio, raw material composition and catalyst system for the polymerization of *m*-pentadiene are investigated. Effects of different conditions on the properties of the resin are summarized, aiming to provide guarantee for setting up polymerization reaction conditions, improving product quality and guiding industrial plant production.

**Key words:** C<sub>5</sub> petroleum resin; polymerization; product properties; *m*-pentadiene; polymerization temperature

2010 年以来, 乙烯产能快速提高, 按照国家对石油化工行业发展的整体规划, 乙烯产量将会继续增加, 其副产 C<sub>5</sub> 馏分的产能也会相应上升。就 130 万 t/a 乙烯装置而言, 年产 C<sub>5</sub> 馏分近 12 万 t。如此看来, 以 C<sub>5</sub> 馏分为原料生产下游化工产品, 对提升石油化工的整体效益影响深远<sup>[1-5]</sup>。

克拉玛依市天利恒华石化有限公司拥有 C<sub>5</sub> 分离装置, 可得到高纯度间戊二烯(质量分数 65%~78%)。参阅国内外文献, 以间戊二烯为原料, 主要生产高级石油树脂, 被广泛应用于胶黏带、涂料、马路漆、橡胶工业等方面。因此, 克拉玛依市天利恒华石化有限公司在小试和中试的基础上, 建成了 5 万 t/a 的碳五石油树脂工业装置, 现已开车投产, 运行正常。

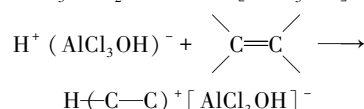
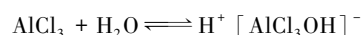
本装置采用连续釜式聚合反应器, 以 AlCl<sub>3</sub>/饱和碳五溶剂的催化体系进行聚合, 经中和洗涤、脱溶、汽提和造粒, 得到最终产品。聚合作为其中最关键的一环, 对树脂的质量起着关键的作用。

### 1 聚合原理

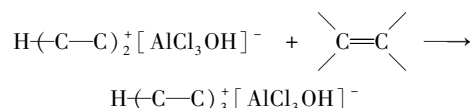
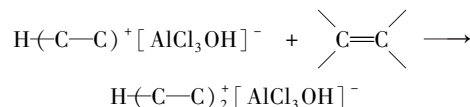
间戊二烯聚合采用催化剂 AlCl<sub>3</sub> 进行阳离子聚合反应, 以水作为助催化剂。AlCl<sub>3</sub> 先与水生成络合

离子, 再使间戊二烯引发, 生成碳正离子对, 然后单体在中间插入而增长<sup>[6-8]</sup>。

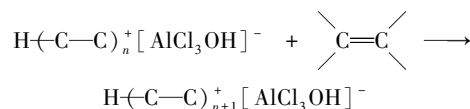
#### (1) 链的引发



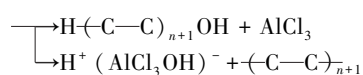
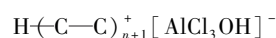
#### (2) 链的增长



...



#### (3) 链的终止



## 2 装置工艺过程

在釜式聚合反应器中投入溶剂 C<sub>5</sub> 饱和烷烃(预热至一定温度),投入定量催化剂,搅拌均匀,在规定温度滴加间戊二烯单体,反应器采用夹套冷却降温。由滴加速度控制反应温度,尽量保持匀速滴加。滴加完毕,升温至规定温度,恒温反应一段时间。然后,聚合液采出至中和反应釜。最后用 C<sub>5</sub> 饱和烷烃洗涤聚合釜,然后将液体放至中和反应釜,反应结束。

聚合液经过碱洗、水洗、常压汽提、减压汽提和造粒得到产品树脂。溶剂则通过脱除未聚 C<sub>5</sub>、水分和低聚物后,回收利用。具体工艺流程详见图 1。

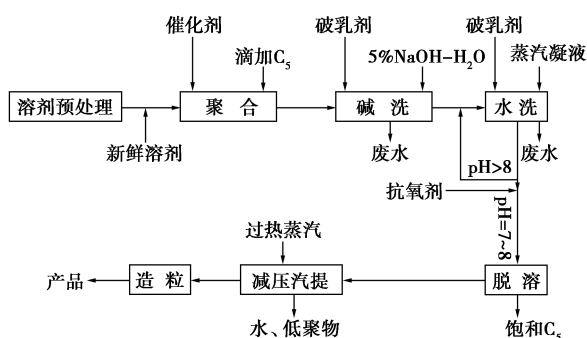


图 1 碳五树脂装置工艺流程

## 3 结果和讨论

装置开车至今已有一段时间,产品合格,运行正常。为了更好地销售,满足下游用户对不同牌号树脂产品的要求,运行期间对装置的工艺参数做了多次调整,以期获得不同规格的产品;聚合反应部分,对反应温度、催化剂投料量、溶剂比和间戊二烯原料组成分别进行考察,取得了多组数据,最终形成了一些规律性的数据成果。

初次开车聚合反应投料量(C<sub>5</sub>饱和烷烃/间戊二烯质量比=0.8:1),详见表 1。

表 1 原料用量及规格

原料名称	投料量/ (kg·h <sup>-1</sup> )	规格
C <sub>5</sub> 饱和烷烃	3200	工业级, H <sub>2</sub> O ≤ 200 × 10 <sup>-6</sup>
间戊二烯	4000	质量分数 ≥ 65%, CPD+DCPD ≤ 1% 异戊二烯 ≤ 2.0%, H <sub>2</sub> O ≤ 200 × 10 <sup>-6</sup>
无水 AlCl <sub>3</sub>	100	质量分数 ≥ 98.5%, 氯化铁 ≤ 0.05%

反应温度控制在 40~60℃,聚合时间一般在 3~

4 h。经过一段时间的考察,结果发现,在以固相催化剂体系生产碳五石油树脂过程中,原料中间戊二烯的含量对软化点的影响比较明显;其余条件的改变对产品软化点影响不显著。在以液相复合催化剂体系生产碳五石油树脂过程中,反应温度对软化的影响显著。

### 3.1 采用固相催化剂,原料组成对树脂指标的影响

如表 2 所示,改变原料组成可以较好地控制树脂软化点的高低,即可以控制在一定的范围之内。

表 2 原料组成对软化点的影响

名称	一组	二组	三组
原料组成/%			
间戊二烯	69.0~70.0	73.0~75.0	76.0~79.0
DCPD+CPD	<1.0	<1.0	<1.0
异戊二烯	<1.0	<1.0	<1.0
总碳六	2.0~5.0	2.0	<1.0
水分	<200 × 10 <sup>-4</sup>	<200 × 10 <sup>-4</sup>	<200 × 10 <sup>-4</sup>
树脂指标			
软化点/℃	87.0~92.0	99.0~104.0	107.0~113.0
色相/号	4~5	4~5	4~5 <sup>+</sup>

### 3.2 采用固相催化剂,温度、催化剂和溶剂对树脂指标的影响

反应温度升高(50~55℃→55~60℃)树脂的软化点略有升高(2~4℃),色相、转化率无明显变化。固定催化剂用量,调节溶剂的加入量(溶剂/单体质量比=0.5~0.8),对树脂的软化点、色相无明显影响,且溶剂减少易引起凝胶。催化剂用量减少(单体 1.0%→0.5%),相当于催化剂浓度降低,树脂的软化点相应下降,实际生产中,软化点下降 3~5℃,但催化剂浓度不能太低,否则活性降低,收率也会大幅度下降。

### 3.3 采用复合催化剂体系,反应温度对树脂指标的影响

用 AlCl<sub>3</sub>/C<sub>5</sub> 烷烃单一催化体系生产碳五石油树脂,较难控制其指标,产品质量经常波动。主要原因在于:微量水在本反应体系中属于助催化剂,但由于杂质水普遍存在于单体、溶剂、管道中和反应器壁上,含量极不稳定,导致树脂产品质量不稳定<sup>[9-11]</sup>。

据文献报道,国外各大公司多采用催化剂/助催化剂体系来控制树脂的各项指标,即采用某种有机物,如有机酸、卤代烷等代替水作为助催化剂,利用加入的助催化剂可以排斥水,而且可以控制加入量

来调节树脂性能。

结合文献资料,克拉玛依市天利恒华石化有限公司经过小试实验和工业装置验证,最终确定以二甲苯为溶剂的 TL 助催化剂/ $\text{AlCl}_3$  催化剂体系进行聚合反应,通过控制反应温度,可有效调整树脂的软化点。

由表 3 可知,采用以上催化体系及投料比,在不同的反应温度可以制备不同软化点的树脂,而且收率较高,色相 $\leq 4$ 。

表 3 不同反应温度下软化点变化

聚合温度/ $^{\circ}\text{C}$	收率/%	软化点/ $^{\circ}\text{C}$	色相(加氏色标)
45~50	88.6	92.0	3 <sup>-</sup>
45~50	88.0	93.5	2 <sup>+</sup>
50~55	86.4	101.0	3 <sup>-</sup>
50~55	88.2	106.0	4

注:间戊二烯 746 mL(500 g),二甲苯 575 mL(500 g), $\text{AlCl}_3$ /间戊二烯 0.5%(质量分数),TL/ $\text{AlCl}_3$  0.1 mol;聚合时间 3 h;常压聚合。

## 4 结论

根据实验研究和生产验证,在生产以间戊二烯为主要原料的碳五石油树脂过程中,在采用固相催化剂中,可通过改变原料组成,调节原料配比的方

式,达到控制碳五石油树脂指标的目的。当采用复合催化剂体系时,可通过调整反应温度来达到控制碳五石油树脂指标的目的。

## 参考文献

- [1] 聂鑫垚,姚鸿儒,李政,等. $\text{C}_9$  石油树脂对高黏度改性沥青性能的影响[J].石油学报:石油加工,2019,35(1):176-182.
  - [2] 柳彩霞,陈鸣鸣,毛兵. $\text{C}_5$  石油树脂的合成研究[J].石化技术与应用,2008,26(1):27-30.
  - [3] 崔译戈,浅析  $\text{C}_5$  石油树脂合成及改性研究[J].化学工程与装备,2017,(12):250-251.
  - [4] 韩丹丹.石油树脂的官能化改性工艺及性能研究[D].北京:北京化工大学,2016.
  - [5] 林浩. $\text{C}_5$  石油树脂的研究及应用[J].合成树脂及塑料,2006,23(2):81-84.
  - [6] 胡银磊.石油树脂的改性及合成技术[J].生物化工,2016,2(1):35-37.
  - [7] 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.
  - [8] 杜新胜,张建平,柳彩霞,等.影响  $\text{C}_5$  石油树脂性能的因素[J].上海涂料,2012,50(8):40-43.
  - [9] 何伟连,龙雪梅. $\text{C}_5$  石油树脂的研究与应用[J].化工管理,2018,(19):50-53.
  - [10] 王军.石油树脂的生产与应用进展[J].化学与粘合,2003,(5):34-37.
  - [11] 林浩. $\text{C}_5$  石油树脂的研究及应用[J].合成树脂及塑料,2006,23(2):81-84.■
- (上接第 223 页)
- (2) RSV 流程中,由于  $\text{CO}_2$  和乙烷具有接近的沸点, $\text{CO}_2$  主要集中在脱甲烷塔下部和流程的高温段,故控制凝液产品中  $\text{CO}_2$  摩尔分数的基本思路是设法将脱甲烷塔下部的  $\text{CO}_2$  气化,并使其进入脱甲烷塔中上部。
  - (3) 将原 RSV 流程中的精馏段与提馏段分离,设置为双塔 RSVC 流程,RSVC 流程可根据需求实现与 RSV 流程的切换。脱甲烷塔顶气相可对吸收塔底部液相中  $\text{CO}_2$  进行汽提,提高吸收塔中的  $\text{CO}_2$  浓度,降低脱甲烷塔底部及凝液产品中  $\text{CO}_2$  摩尔分数。RSV 和 RSVC 流程对比结果表明,RSVC 流程在几乎不影响乙烷收率和能耗情况下,凝液产品中的  $\text{CO}_2$  摩尔分数能降低约 2.4%。
- ## 参考文献
- [1] 蒋洪,杨雨林,陈小榆,等.RSV 乙烷回收影响  $\text{CO}_2$  固体形成因素分析[J].低温工程,2019,(4):59-65.
  - [2] 杨雨林,陈小榆,何光芒,等.RSV 乙烷回收控制  $\text{CO}_2$  冻堵工艺改进[J].现代化工,2019,39(7):189-193.
  - [3] Pitman R, Hudson H, Wilkinson J, et al. Next Generation processes for NGL/LPG recovery[C]. Dallas, Texas: GPA, 1998.
  - [4] 蒋洪,何愈歆,杨波,等.天然气凝液回收工艺 RSV 流程的模拟与分析[J].天然气化工: C1 化学与化工,2012,37(2):65-6,78.
  - [5] Roy E, John D, Hank M. Hydrocarbon gas processing: US, 5568737 [P]. 1996-10-29.
  - [6] 王宇,陈小榆,蒋洪,等.RSV 乙烷回收工艺技术研究[J].现代化工,2018,38(2):181-184.
  - [7] Huebel R R, Malsam M G. New NGL-recovery process provides viable alternative[J]. Oil & Gas Journal, 2012, 110(2): 88-95.
  - [8] 周璇.我国首套大型化天然气乙烷回收工艺包面世[J].天然气与石油,2019,37(2):14.
  - [9] Gas Processors Suppliers Association. Engineering data book [M]. 12th Ed. Gas Processors Suppliers Association, 2004: 433-439.
  - [10] 蒋洪,汤林.天然气凝液回收技术 [M]. 北京:石油工业出版社,2019.
  - [11] 杨婉玉,李越,李亚军.天然气轻烃回收工艺设计及操作参数的优化[J].化工进展,2015,34(10):3589-3594.■