

聚 α -烯烃对苯乙烯-马来酸酐共聚物的 改性及应用研究

孙蕊¹, 孙凡淇¹, 董宴华¹, 王常春¹, 丛玉凤^{1*}, 鲍金奇²

(1. 辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁抚顺 113001; 2. 中国石油抚顺分公司一厂, 辽宁抚顺 113004)

摘要:利用聚 α -烯烃(PAO)对苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)进行接枝改性得到改性产物(SMAP)。考察了SMA与PAO质量比、反应温度和反应时间对接枝率的影响,利用傅里叶红外光谱、核磁共振氢谱对产物的结构进行表征;并将SMAP作为脱蜡助滤剂应用在某厂轻脱馏分油的脱蜡脱油工艺中。结果表明,当SMA与PAO质量比为2.5:1.0、反应温度为120℃、反应时间为5h时,所得改性产物的接枝率最高为9.7%。在一段脱蜡两段脱油工艺条件下,当SMAP的加入质量分数为0.5%时,所得脱油蜡熔点由63.9℃提高至74.9℃,含油质量分数由17.3%降低为1.8%。通过偏光显微镜对脱油蜡进行分析发现,助滤剂的加入使石蜡晶体的尺寸增大并改善了其结晶形态。

关键词:聚 α -烯烃;助滤剂;接枝;酮苯脱蜡

中图分类号:TE624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)10-0139-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.10.026

Modification and application of styrene-maleic anhydride copolymer by poly- α -olefin

SUN Rui¹, SUN Fan-qi¹, DONG Yan-hua¹, WANG Chang-chun¹, CONG Yu-feng^{1*}, BAO Jin-qi²

(1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China;

2. The First Factory, PetroChina Fushun Petrochemical Company, Fushun 113004, China)

Abstract: Poly- α -olefin (PAO) is used to graft styrene maleic anhydride copolymer (SMA) to obtain SMAP, the modified product. The effects of the mass ratio of SMA to PAO, reaction temperature and reaction time on the grafting ratio are investigated. The structures of SMAP are characterized by means of Fourier infrared spectroscopy and hydrogen magnetic resonance spectroscopy. SMAP is applied as dewaxing filter aid in the dewaxing and de-oiling process for light distillate oil in a plant. The results show that the grafting yield of SMAP reaches 9.7%, the highest when the mass ratio of SMA to PAO is 2.5:1.0, the reaction temperature is at 120℃, and the reaction time is 5 h. Under the condition of one-stage dewaxing and two-stage dewaxing when the adding amount of SMAP is 0.5%, the melting point of dewaxing wax obtained increases from 63.9℃ to 74.9℃ and the oil content decreases from 17.3% to 1.8%. It is found through polarizing microscope analysis on de-oiled wax that the addition of filter aid increases the size of paraffin crystals and improves their crystal morphology.

Key words: poly- α -olefin; filter aid; grafting reaction; ketone-benzol dewaxing

润滑油广泛应用于食品医药、冶金、塑料、橡胶、建筑和机械等各个领域^[1-2]。随着社会经济水平的不断提高和石油工业的革新,润滑油市场的需求量逐年上升^[3],同时对润滑油的质量要求也越来越高^[4-5],导致我国高质量润滑油越来越供不应求。因此,不断改善润滑油基础油生产工艺、提高产品质量、满足市场需求具有重要意义^[6-7]。

生产高质量润滑油基础油的同时生产石蜡是针对我国部分地区原油中含蜡量较高的常用工艺,为了最大化地实现油蜡联产效益,酮苯-糠醛工艺成为重点研究方向^[8]。在得到产品石蜡的同时,又有

效地改善了润滑油的低温流动性能^[9-10]。在酮苯脱蜡工艺中,部分重质原油中蜡结晶细小,容易堵塞滤布导致过滤困难^[11]。在实际生产过程中引入高分子聚合物助滤剂^[12-13],不仅改变原料油中石蜡的结晶行为,增大石蜡的晶体尺寸,还加快过滤速度,降低蜡中的含油量^[14],提高酮苯脱蜡装置的经济效益^[15]。

SMA是一种常见的高分子材料,由于其主链中含有酸酐基团,可以与醇类、胺类等发生反应^[16],且具有价格低廉、应用广泛等特点^[17]。对SAM进行改性,促进特定功能性高分子材料的研发成为热点

收稿日期:2022-12-13;修回日期:2023-07-30

基金项目:国家自然科学基金(21702087)

作者简介:孙蕊(1998-),女,硕士研究生,主要从事润滑油的生产工作,1716850242@qq.com;丛玉凤(1965-),女,博士,教授,主要从事石油产品的研究工作,通讯联系人,yufengcong02@163.com。

话题^[18]。因此,笔者采用聚 α -烯烃对 SMA 进行改性得到改性产物,并将其作为脱蜡助滤剂应用在轻脱馏分油的脱蜡工艺中,解决了某炼厂脱油蜡含量高的难题。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

实验原料为某厂轻脱馏分油,其性质如表 1 所示;试剂有甲苯(AR)、丁酮(AR)、过氧化物(AR)、苯乙烯-马来酸酐共聚物(工业品)、聚 α -烯烃(工业品)、丙酮(AR)、氢氧化钾(AR)、乙醇(无水)、盐酸(AR)、二甲苯(AR)等。脱蜡装置为菏泽市广胜仪器仪表有限公司生产的 CSDW-II 溶剂脱蜡实验装置。

表 1 轻脱馏分油性质

项目	轻脱馏分油
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	875.2
硫质量分数/%	0.939
初馏点/℃	343
终馏点/℃	549
色度(国标)	1.5
残炭质量分数/%	0.04
运动黏度(100℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	11.51
含油质量分数/%	33.1
滴熔点/℃	62.1

1.2 实验方法

将一定质量的 SMA 和溶剂加入到带有回流冷凝管和温度计的三口瓶中,加热,搅拌,待溶解后加入聚 α -烯烃和引发剂,升温至规定温度,反应至规定时间。SMA 与聚 α -烯烃在引发剂的作用下,通过链引发、链增长和链终止生成改性产物。

1.3 接枝率的测定

接枝率的测定采用化学滴定法。将产物放在索氏提取器中,用丙酮抽提至恒重,在真空烘箱中干燥得到纯化产物。将一定质量的纯化产物在二甲苯中加热回流,再加入过量的浓度为 C_1 (mol/L) 的氢氧化钾-乙醇溶液 V_1 (mL),加热一定时间,加入酚酞指示剂,用浓度为 C_2 (mol/L) 的盐酸-异丙醇溶液进行滴定,溶液由粉红色变为无色即为滴定终点,记下所用盐酸-异丙醇溶液的体积 V_2 (mL),接枝率(Gr)的计算式为:

$$Gr = \{[(C_1V_1 - C_2V_2) \times M] / 20N\} \times 100\% \quad (1)$$

式中: M 为苯乙烯-马来酸酐分子质量; N 为产物质量, g。

2 结果与讨论

2.1 SMA 与聚 α -烯烃接枝产物的制备

2.1.1 SMA 与聚 α -烯烃质量比对接枝率的影响

将 SMA 与聚 α -烯烃按照一定的质量比加入三口烧瓶中,并以二甲苯为溶剂,在反应温度和反应时间一定时,考察质量比对接枝率的影响,结果如图 1 所示。

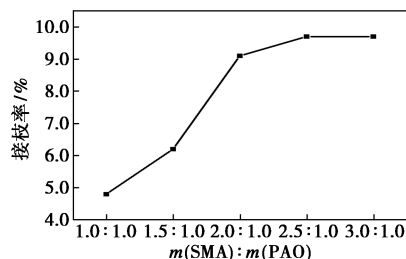


图 1 SMA 与聚 α -烯烃质量比对接枝率的影响

从图 1 中可以看出,随着 SMA 用量的增加,接枝率逐渐增大,当 SMA 与聚 α -烯烃质量比增至 2.5:1.0 时,接枝率达到最大值 9.7%;继续增大 SMA 的质量比例,接枝率不再增大。虽然 SMA 中的酸酐基团具有很强的衍生能力,但是聚 α -烯烃在引发剂作用下生成的自由基向 SMA 分子扩散时,受烯烃长链空间位阻的影响,最终导致接枝率不再增加,因此选择 SMA 与聚 α -烯烃的最佳质量比为 2.5:1.0。

2.1.2 反应温度对接枝率的影响

SMA 与聚 α -烯烃的接枝反应是在引发剂作用下的自由基型连锁反应,升高温度有利于自由基的引发和增长,在 SMA 与 PAO 质量比、反应时间一定时,考查反应温度对接枝率的影响,结果如图 2 所示。

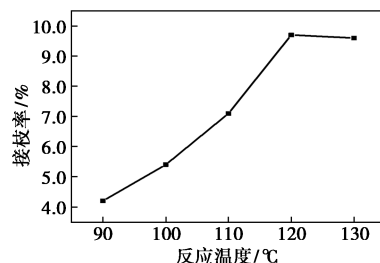


图 2 反应温度对接枝率的影响

从图 2 中可以看出,接枝率随着反应温度的增加迅速增加,当温度到达 120℃ 时,继续升温接枝率开始下降。按照过氧化物引发的自由基反应中异构学说,这是由于随着反应温度的提高,聚 α -烯烃上的 β -H 转移速率增大,自由基数目增加,接枝率增大,当反应温度超过 120℃,链增长反应结束,继续

升高温度反而会加速副反应的发生,因此反应温度选择 120℃。

2.1.3 反应时间对接枝率的影响

自由基型的接枝反应经历链引发、链增长和链终止 3 个阶段,反应时间短,链增长不完全;反应时间长,反应效率低。在 SMA 与 PAO 质量比、反应温度一定时,考察反应时间对接枝率的影响,结果如图 3 所示。

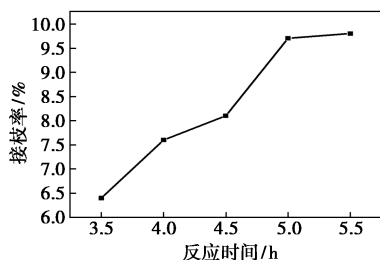


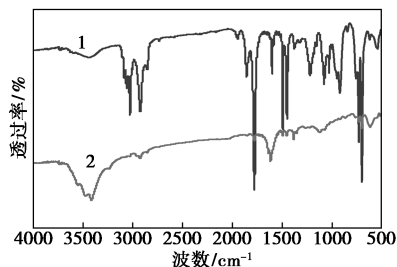
图 3 反应时间对接枝率的影响

从图 3 中可以看出,接枝率随着反应时间的增加而增大,反应时间为 5 h 时,接枝率达到 9.7%,继续增加反应时间,接枝率增加较为缓慢。随着反应时间的延长,体系中自由基浓度逐渐增大,链增长开始,但反应时间过长,链反应逐渐终止,所以接枝率变化不大,考虑经济效益,选择反应时间为 5 h。

2.2 产物 SMAP 的表征

2.2.1 傅里叶变换红外光谱分析

利用傅里叶红外光谱对产物结构进行表征,结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,在 1779 cm^{-1} 和 1856 cm^{-1} 处酸酐的特征吸收峰明显减弱,而在 1287 cm^{-1} 处出现了羰基吸收峰,728 cm^{-1} 处出现烷烃的甲基(超过 4 个)振动吸收峰,说明聚 α -烯烃与 SMA 发生了接枝反应。



1—SMA; 2—SMAP

图 4 SMA 与 SMAP 红外光谱图

2.2.2 核磁共振氢谱分析

产物的核磁共振氢谱如图 5 所示。从图 5 中可以看出,峰 a 代表聚 α -烯烃中 $-\text{CH}_3-$ 的氢,峰 b 代表聚 α -烯烃中 $-\text{CH}_2-$ 的氢,峰 c 代表 R_3CH 上的氢,峰 d 代表 $\text{RO}-\text{CO}-\text{C}-\text{H}$,峰 e 代表 $\text{R}-\text{CO}-$

$\text{C}-\text{H}$ 上的氢,峰 f 代表苯环上的氢。表明 SMAP 已经成功合成。

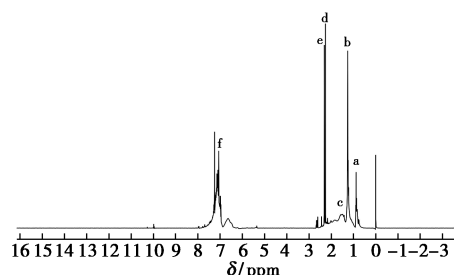


图 5 SMAP 的核磁共振氢谱图

2.3 SMAP 脱蜡助滤剂的应用

2.3.1 助滤剂种类对脱油蜡性质的影响

在原料油脱蜡脱油过程中引入脱蜡助滤剂可以有效改善石蜡的结晶状态,从而提高脱蜡效率,降低脱油蜡中含油量。将氯乙烯-马来酸酐共聚物(A)、SMA 和 SMAP 3 种高分子聚合物作为脱蜡助滤剂(加注量为 0.5%)加入到轻脱馏分油脱蜡脱油工艺中,考察几种助滤剂的助滤效果,脱油蜡性质如表 2 所示。

表 2 助滤剂种类对脱油蜡性质的影响

助滤剂种类	空白	A	SMA	SMAP
含油量/%	15.3	8.7	4.2	1.8
熔点/℃	63.9	73.3	74.1	74.9

从表 2 中可以看出,加入 3 种助滤剂后,脱油蜡的性质均得到改善,其中 SMAP 的脱蜡效果最为明显,所得脱油蜡的含油量最低,熔点最高。利用聚 α -烯烃对 SMA 进行改性得到的接枝产物,不仅具有 SMA 的结构,又引入了长链结构。SMAP 中的长链结构可以更好地与石蜡分子产生共晶、成核和吸附作用,蜡晶在助滤剂分子上均匀生长,提高蜡晶粒度,有效加快过滤速度,蜡包油现象显著降低,降低蜡中含油量,提高蜡熔点。

2.3.2 助滤剂质量分数对脱油蜡性质的影响

在酮苯脱蜡过程中加入脱蜡助滤剂,不同的加注量会影响脱蜡效果及产品性质。考察了 SMAP 质量分数对脱油蜡含油量、熔点的影响,结果如图 6 所示。

由图 6 可知,不同的加注量会对脱油蜡的性质产生影响。当助滤剂质量分数由 0.1% 增加至 0.5% 时,脱油蜡的含油量随着质量分数的增加逐渐降低,熔点随着质量分数的增加有所提高。当助滤剂质量分数由 0.5% 增加至 0.9% 过程中,脱油蜡含油量增加,熔点有所降低。综合考虑,助滤剂最佳质

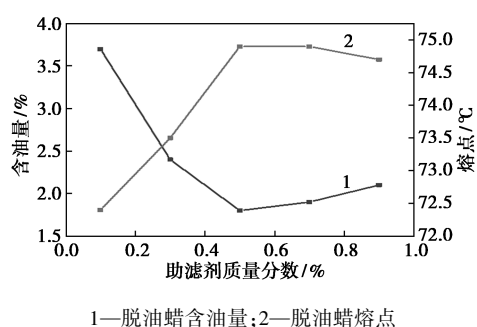
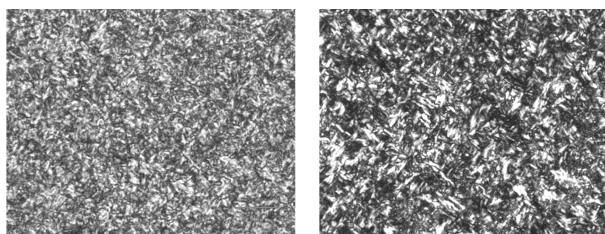


图 6 助滤剂质量分数对脱油蜡性质的影响

量分数为 0.5%, 此时所得脱油蜡含油量最低, 熔点最高。助滤剂分子中含有苯环和长链结构, 当加入量适当时有很好地助滤效果, 加入量过高助滤效果变差。这是因为助滤剂中的长链结构会与油中的石蜡分子作用, 而苯环结构会与油中的胶质相互作用, 当助滤剂质量分数过高时, 这种相互作用加强, 苯环含量高也会影响脱油蜡性质, 导致蜡难以从油中分离, 蜡中含油量增加, 应该严格控制助滤剂的质量分数。

2.3.3 脱油蜡的偏光显微镜

利用偏光显微镜对未加助滤剂的脱油蜡和加入助滤剂后的脱油蜡进行观察, 结果如图 7 所示。



(a) 未加助滤剂

(b) 加助滤剂

图 7 未加助滤剂和加助滤剂脱油蜡的显微图

从图 7 中可以看出, 未加助滤剂的蜡晶显微图中蜡晶细小、形状不规则, 细小的蜡晶在脱蜡过程中容易堵塞滤布, 导致过滤困难。而将自制助滤剂 SMAP 加入后, 石蜡的结晶形态发生了显著变化, 蜡晶生长均匀使得蜡更易成型, 这种蜡晶粒度较大。说明加入自制助滤剂可以有效改善蜡的结晶形态, 高分子助滤剂的长侧链结构经共晶-成核作用将游离的蜡晶聚集成大颗粒, 提高蜡晶规整度和聚集度, 而且一个助滤剂分子可以与多个蜡分子共晶, 从而形成较大的石蜡聚集体使蜡组分间不易形成三维网格的凝胶结构, 使蜡晶粒度增加。

3 结论

(1) 当 SMA 与聚 α -烯炔质量比为 2.5:1.0、反应温度为 120°C、反应时间为 5 h 时, 所得改性产物

的接枝率最高, 为 9.7%。利用傅里叶红外光谱、核磁共振氢谱对产物的结构进行了表征, 证明产物改性成功。

(2) SMAP 的最佳质量分数为 0.5%, 所得脱油蜡熔点由 63.9°C 提高至 74.9°C, 含油量由 17.3% 降低为 1.8%。采用偏光显微镜对脱油蜡进行分析, 结果表明, 助滤剂可以与石蜡分子作用, 改善石蜡结晶状态。

参考文献

- [1] Hu C, You G, Liu J, *et al.* Study on the mechanisms of the lubricating oil antioxidants: Experimental and molecular simulation [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 324: 1-45.
- [2] 孙凤龙. 国内润滑油基础油生产技术进展 [J]. *能源化工*, 2018, 39(3): 41-45.
- [3] 田婷婷, 刘继涛. 精制工艺在润滑油基础油生产中的作用分析 [J]. *润滑油*, 2021, 36(4): 50-54.
- [4] 吴铮, 周干堂. 我国润滑油基础油市场现状及发展趋势 [J]. *石油商技*, 2015, 33(6): 48-55.
- [5] 宁召宽, 孔珊珊. 润滑油基础油的生产工艺及发展趋势 [J]. *炼油与化工*, 2018, 29(4): 5-7.
- [6] Antonov S A, Bartko R V, Matveeva A I, *et al.* Use of modifying additives in solvent dewaxing [J]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2020, 56(4): 535-549.
- [7] 陈东立. 我国润滑油生产存在的问题及发展战略 [J]. *石化技术*, 2020, 27(3): 181+184.
- [8] 王林, 邓新宇. 重质润滑油基础油和微晶蜡生产工艺研究 [J]. *当代化工*, 2018, 47(1): 174-177.
- [9] 邵义智, 沈宇松, 李少萍. 酮苯脱蜡溶剂回收系统节能优化研究 [J]. *石油炼制与化工*, 2020, 51(6): 114-119.
- [10] Tripathy A, Nath G, Sahoo G, *et al.* Solvent treatment on cloud point for dewaxing in crude oil industries [J]. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 2021, 80(2): 115-121.
- [11] 岳元, 王钰佳, 王海彦, 等. 酮苯脱蜡脱油技术发展现状 [J]. *炼油与化工*, 2020, 31(1): 1-4.
- [12] Zhang H, Zou R, Chen X, *et al.* Effect of comb-type copolymer on crystallization of paraffin from waxy oils and methyl ethyl ketone (MEK)-toluene dewaxing [J]. *Petroleum Science and Technology*, 2019, 37(11): 1323-1330.
- [13] 何佳航, 丛玉凤, 曹轩铭, 等. 溶剂脱蜡助滤剂的研究进展 [J]. *当代化工*, 2021, 50(12): 2970-2973.
- [14] 张海涛. 酮苯脱蜡助滤剂的研究与应用 [D]. 上海: 华东理工大学, 2019.
- [15] Belinskaya N S, Frantsina E V, Ivanchina E D. Unsteady-state mathematical model of diesel fuels catalytic dewaxing process [J]. *Catalysis Today*, 2019, 329: 214-220.
- [16] Chen C, Xu C, Zhai J, *et al.* Solvent-free preparation of uniform styrene/maleimide copolymer microspheres from solid poly(styrene-alt-maleic anhydride) microspheres [J]. *Polymer Chemistry*, 2022, 13: 684-692.
- [17] 高晨曦. 苯乙烯-马来酸酐(SMA)共聚物合成方法及应用研究进展 [J]. *化工与医药工程*, 2021, 42(4): 21-26.
- [18] 梁立嘉, 龚光碧, 宋绍富, 等. 苯乙烯-丙烯腈-马来酸酐共聚物的合成及表征 [J]. *化工技术与开发*, 2021, 50(11): 17-20. ■