

脱环碳五石油树脂的热氧老化性研究

Study on the thermal-oxygen aging

characteristics of the decyclized C₅ petroleum resin

万东玉 陈双喜 陈 政 涂元武 张 辉 (山东玉皇化工有限公司, 山东 菏泽 274000)

Wan Dongyu Chen Shuangxi Chen Zheng Tu Yuanwu Zhang Hui

(Shandong Yuhuang Chemical Co., Ltd., Shandong Heze 274000)

摘 要: 介绍了脱环碳五石油树脂的主要原料和工艺流程, 结合小试结果和工业装置生产情况, 考察了配料、聚合、中和水洗和汽提精制不同的工艺条件对树脂热氧老化的影响。为优化生产工艺、提高产品品质和工业装置科学生产提供建设性意见。

关键词: 脱环碳五石油树脂; 热氧老化; 配料; 工艺条件; 产品质量

Abstract: The main raw material and process flow of the decyclized C₅ petroleum resin are briefly introduced. Combine the laboratory test and the production of industrial plant, the effects of different conditions of the Ingredients, polymerization, neutralization washing and stripping refining on the thermal-oxygen aging of the resin are investigated. Constructive suggestions are put forward on optimizing the production process, improving the product quality and the scientific production of Industrial installations.

Key words: decyclized C₅ petroleum resin; thermal-oxygen aging; ingredient; technological conditions; quality

碳五石油树脂为数均分子量 300~3000 的玻璃态热塑性或粘稠液态树脂聚合物材料, 具有耐水、耐化学药品腐蚀、热稳定性好、混溶性好和可调节有机物黏性的作用, 在橡胶、涂料、油墨、造纸、胶黏剂和路标漆等领域广泛应用^[1-3]。脱环碳五石油树脂以碳五分离装置脱除环戊二烯、双环戊二烯和碳六及以上重组分的脱环碳五为原料, 经阳离子聚合反应得到一种碳五石油树脂, 具有原料廉价易得、工艺精简成熟和产品深受行业认可等优点^[4]。受各石油树脂生产企业不同的原料、工艺和生产条件的影响, 特别是用于加热条件下的热熔型路标漆的石油树脂, 其抗热氧老化性能直接关系着路标漆的使用寿命。然而未见系统地考察石油树脂热氧老化性的相关报道。本工作通过配料条件和各工艺过程控制条件系统地考察了脱环碳五石油树脂热氧老化性的影响因素, 为改性脱环石油树脂生产和产品品质提升提供指导。

1 脱环碳五石油树脂的原料

碳五石油树脂是由乙烯装置副产的裂解碳五中的多种不饱和烯烃聚合得到的。裂解碳五可以不经分离直接聚合得到混合碳五石油树脂, 也可以经过初步分离直接聚合得到混合碳五石油树脂, 还可以经过全分离成异戊二烯、间戊二烯、双环戊二烯和单烯烃等, 再分别聚合得到异戊二烯树脂、间戊二烯树脂和双环戊二烯树脂等。脱环碳五石油树脂是裂解碳五经过初步分离再聚合得到的一种混合碳五石油树脂。裂解碳五经二聚反应器、

脱轻塔和脱重塔处理, 即可得到控制环戊二烯、双环戊二烯和碳六及以上重组分等合格的脱环碳五。典型脱环碳五的主要组分与含量见表 1。

表 1 典型脱环碳五的主要组分与含量

序号	组分	含量 /%	序号	组分	含量 /%
1	C ₃ -C ₄	0.95	12	顺 -2- 戊烯	1.21
2	异戊烷	20.15	13	2- 甲基 -2- 丁烯	2.02
3	1,4- 戊二烯	3.11	14	反间戊二烯	5.55
4	2- 丁炔	1.16	15	环戊二烯	2.49
5	1- 戊烯	5.40	16	顺间戊二烯	2.97
6	2- 甲基 -1- 丁烯	6.96	17	环戊烯	2.43
7	正戊烷	20.20	18	环戊烷	0.78
8	异戊二烯	21.93	19	未知碳五	0.35
9	反 -2- 戊烯	2.17	20	C ₆	0.00
10	3- 戊烯 -1- 炔	0.07	21	双环戊二烯	0.02
11	1- 戊炔	0.08	22	多聚体	0.00

2 工艺流程

脱环碳五石油树脂的生产, 以脱环碳五为主原料, 间戊二烯为配料, 异戊烯和碳五烷烃分别作改性剂和溶剂, 固体三氯化铝为催化剂, 在聚合釜中经连续搅拌和温控反应得到聚合树脂液, 树脂液经碱洗、水洗和氨洗除去催化剂至中性, 经常压汽提脱溶剂、减压汽提脱低聚物和造粒机造粒得到树脂产品。具体工艺流程详见图 1。

3 产品热氧老化的工艺影响

热氧老化是石油树脂性能评价的重要指标。聚合得

到的脱环碳五石油树脂分子中含有的双键、三键或其他高级官能团,容易使树脂在热氧条件下发生老化增加色度和色差。脱环碳五石油树脂不同的生产工段对产品的热氧老化有着不同的影响。

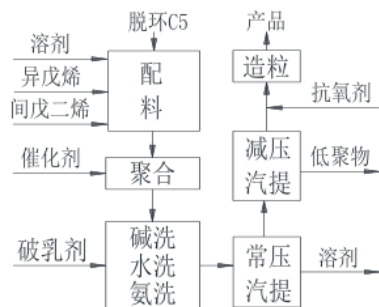


图1 脱环碳五石油树脂工艺流程图

3.1 配料对热氧老化的影响

通过脱环碳五、间戊二烯、异戊烯和溶剂配制的配料中,间戊二烯与异戊二烯的质量分数一般为22%~28%,异戊烯的质量分数一般为8%~18%,总单烯的质量分数一般为16%~30%,杂质炔烃的质量分数控制不大于1%,环戊二烯的质量分数控制不大于1.5%,水的含量控制不大于100ppm。经过大量实验和生产装置实践,满足产品软化点与熔融粘度合格条件下,汇总配料对产品热氧老化的影响见表2。优选的配料条件内典型的产品色号和色差分别为3~4和3。

表2 配料对产品热氧老化的影响

项目	异戊二烯, %	间戊二烯, %	异戊烯, %	环戊二烯, %	炔烃, %	水, ppm
—	增加	增加	增加	增加	增加	增加
色号	增加	降低	降低	增加	增加	增加
色差	增加	降低	降低	增加	增加	增加
优选	8~12	15~18	8~15	≥ 1	≥ 0.5	≥ 50

由表2可以发现,为改善产品的热氧老化性,可考虑适当增加间戊二烯与异戊烯的含量,减小异戊二烯的含量,并应严格控制配料中环戊二烯、炔烃和水的含量。

3.2 聚合工艺对热氧老化的影响

连续聚合过程反应温度、反应时间和催化剂添加量直接影响树脂产品的抗热氧老化性能。聚合反应时间和催化剂添加量可分别由聚合釜物料的液位与催化剂浓度表征。反应温度、聚合釜液位与催化剂浓度对产品热氧老化的影响见图2。优选的聚合工艺条件中反应温度75℃、聚合釜液位60%和催化剂浓度0.5%时,树脂产品的色号为3。

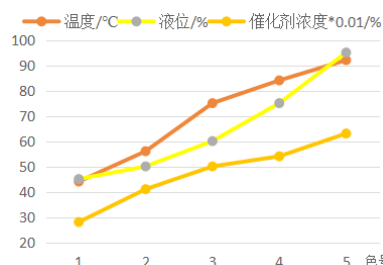


图2 反应温度、液位与催化剂浓度对产品热氧老化的影响

由图2可以发现,树脂产品的抗热氧老化性能,随反应温度、反应时间和催化剂浓度的增加均会变差,并且受反应温度与催化剂浓度比反应时间的影响较为明显。

3.3 中和水洗工艺对热氧老化的影响

聚合反应过程生成的树脂液特别是异常凝胶会夹带未反应的催化剂,中和水洗不充分时会加大产品的热氧老化色号。为发挥中和水洗工段的水洗和破乳效果,应保证碱洗过程足够的碱液用量、碱液浓度、碱洗温度和破乳剂用量等。碱洗用的碱液为5%~10%的氢氧化钠溶液。若碱洗后的树脂液偏弱酸性时,可适当增加碱液浓度和碱液用量,但过多的碱液用量会增加污水的处理成本。碱洗温度为略低于聚合反应温度5℃内的温度,过高的温差会降低凝胶的分散水洗效果。碱液中破乳剂的含量为150ppm~300ppm。破乳剂的用量比碱液用量、碱洗温度和碱液浓度更能发挥破乳中和树脂液的作用,可依据加快调整产品的热氧老化色号和老化色差。

3.4 汽提精制工艺对热氧老化的影响

树脂液中的低聚物和水容易使树脂高温氧化并增加色度。对热敏性的石油树脂,高温停留时间越长,发生氧化碳化的可能性越大,老化色度越高。所以真空汽提塔的操作,要在最大真空度的条件下,适当降低操作温度和液位,保证最大脱除低聚物和水,并降低树脂在塔釜高温区的停留时间。优选的真空汽提塔操作条件为塔顶压力-80kPaG、塔顶温度190℃~200℃和塔釜液位45%~50%。真空汽提塔塔釜采出的树脂中添加抗氧剂能降低树脂的热氧老化色度。固体抗氧剂虽廉价有效,但添加过程容易引入空气,造成树脂造粒时高温氧化。采用高温氮封条件下的高效复合液体抗氧剂,可有效降低产品的高温老化色度和色差。

4 结论

结合实验研究和生产经验,以脱环碳五为主原料的脱环碳五石油树脂生产过程中,可通过调整原料的配方,控制聚合工段、中和水洗工段和汽提精制工段的工艺操作条件,达到脱环碳五石油树脂热氧老化性色号和色差的有效控制,为产品热氧老化性有严格要求的同类装置提供调整参考。

参考文献:

- [1] 赵洪福,樊圆圆,赵卿波.碳五石油树脂装置聚合工艺研究及优化[J].现代化工,2020,41(1):224-226.
- [2] 李明玉.C₅石油树脂及其生产工艺现状[J].合成树脂及塑料,2016,33(5):73-78.
- [3] 熊立群.配方组份及改性工艺对碳五石油树脂性能的影响[J].宁波大学学报(理工版),2019,32(5):73-78.
- [4] 徐文华,卜群,王志远.浅谈碳五石油树脂的生产工艺[J].山东化工,2018(47):130-135.

作者简介:

万东玉(1987-),男,山东菏泽人,硕士,中级工程师,现主要从事脱环碳五石油树脂工艺技术的研究与管理。