



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102002131 B

(45) 授权公告日 2013.04.17

(21) 申请号 201010549195.7

(22) 申请日 2010.11.18

(73) 专利权人 中国海洋石油总公司

地址 100010 北京市东城区朝阳门北大街
25号

专利权人 中海油天津化工研究设计院

(72) 发明人 于海斌 南军 曲晓龙 张玉婷

刘新普 张景成 耿姗 石芳

刘红光

(51) Int. Cl.

C08F 240/00(2006.01)

C08F 8/04(2006.01)

(56) 对比文件

WO 2004018525 A1, 2004.03.04, 全文.

CN 1803871 A, 2006.07.19, 全文.

CN 101538350 A, 2009.09.23, 全文.

JP 58125703 A, 1983.07.26, 全文.

CN 101632934 A, 2010.01.27, 全文.

CN 101700990 A, 2010.05.05, 全文.

审查员 张雨竹

权利要求书 1 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

一种高品质氢化碳九石油树脂的制备方法

(57) 摘要

一种高品质氢化碳九石油树脂的制备方法,其特征于:粗碳九石油树脂采用溶剂溶解后,进行过滤分离,在固定床高压加氢装置上进行加氢处理,固定床高压加氢反应温度为 220 ~ 350℃,压力 8.0 ~ 20.0MPa,液体体积空速以新鲜进料计为 0.8 ~ 3h⁻¹,氢油体积比为 500 ~ 1200 : 1;高压加氢催化剂组成如下:0.8 ~ 1.2 重%的 Pd,1 ~ 8 重%的 ZnO,余量为氧化铝载体构成,其比表面积为 80 ~ 150m²/g,孔容为 0.6 ~ 1.2ml/g,>1000Å的孔容占总孔容的 12%以上;加氢产物循环量以控制新鲜进料与循环产物混合进料中硫、氮含量均小于 10μg/g 为要求;所说新鲜树脂溶液进料中粗碳九石油树脂与溶剂的重量比为 0.5 ~ 1 : 1;石油树脂经过加氢处理后最后再分离出树脂溶剂得到最终的氢化碳九石油树脂产品。

1. 一种高品质氢化碳九石油树脂的制备方法,该方法以乙烯裂解副产的碳九馏分聚合得到的粗碳九石油树脂为原料,经溶剂溶解、沉降、过滤分离、吸附、高压加氢处理,最后再分离出溶剂得到最终的氢化碳九石油树脂产品,其特征在于:

粗碳九石油树脂采用溶剂溶解后,进行过滤分离,在固定床高压加氢装置上进行加氢处理,固定床高压加氢反应温度为 $220 \sim 350^{\circ}\text{C}$,压力 $8.0 \sim 20.0\text{MPa}$,液体体积空速以新鲜进料计为 $0.8 \sim 3\text{h}^{-1}$,氢油体积比为 $500 \sim 1200 : 1$;高压加氢催化剂组成如下:0.8~1.2重%的Pd,1~8重%的ZnO,余量为氧化铝载体构成,其比表面积为 $80 \sim 150\text{m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.6 \sim 1.2\text{ml}/\text{g}$, $>1000\text{\AA}$ 的孔容占总孔容的12%以上;

加氢过程中加氢装置出来产物部分循环回进料系统与新鲜树脂溶液进料混合后进高压加氢装置,加氢产物循环量以控制新鲜进料与循环产物混合进料中硫、氮含量均小于 $10\mu\text{g}/\text{g}$ 为要求;所说新鲜树脂溶液进料中粗碳九石油树脂与溶剂的重量比为 $0.5 \sim 1 : 1$;石油树脂经过加氢处理后最后再分离出树脂溶剂得到最终的氢化碳九石油树脂产品;

采取沉降、过滤、吸附处理以除去新鲜树脂溶液进料中的不溶性凝胶和微量水份;

所说树脂溶剂选自链状或环状的饱和烃;所说吸附处理中采用的吸附剂为常用的氧化铝、5A分子筛或者二氧化硅多孔性无机材料。

2. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:

粗碳九石油树脂采用溶剂溶解后,进行过滤分离,在固定床高压加氢装置上进行加氢处理,固定床高压加氢反应温度为 $230 \sim 330^{\circ}\text{C}$,压力 $8.5 \sim 16.0\text{MPa}$,液体体积空速以新鲜进料计为 $0.9 \sim 2.8\text{h}^{-1}$,氢油体积比为 $600 \sim 1100 : 1$;高压加氢催化剂组成如下:0.9~1.1重%的Pd,2~7重%的ZnO,余量为氧化铝载体构成,其比表面积为 $90 \sim 140\text{m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.8 \sim 1.0\text{ml}/\text{g}$, $>1000\text{\AA}$ 的孔容占总孔容的12%以上;

加氢过程中加氢装置出来产物部分循环回进料系统与新鲜树脂溶液进料混合后进高压加氢装置,加氢产物循环量以控制新鲜进料与循环产物混合进料中硫、氮含量均小于 $10\mu\text{g}/\text{g}$ 为要求;所说新鲜树脂溶液进料中粗碳九石油树脂与溶剂的重量比为 $0.6 \sim 0.9 : 1$;石油树脂经过加氢处理后最后再分离出树脂溶剂得到最终的氢化碳九石油树脂产品;

所说树脂溶剂选自正庚烷、环己烷、矿物精油和重整抽余油;所说吸附处理中采用的吸附剂为氧化铝或二氧化硅多孔性无机材料。

一种高品质氢化碳九石油树脂的制备方法

[0001] 技术领域 本发明是关于一种高品质氢化碳九石油树脂的制备方法。具体地说，是关于使用粗碳九石油树脂为原料来进一步深加工生产高品质氢化碳九石油树脂的方法。

[0002] 背景技术 众所周知，粘合剂对于人类日常生活起着非常重要的作用，例如它们用于包装带、绷带、信封、便条纸及其它许多日常使用的物品中。而这些粘合剂的制备则需要用到树脂，并且要求树脂具有良好的性能，例如色浅、稳定、无异味等。在工业上，石油树脂即是上述用途树脂的重要来源。

[0003] 石油树脂是裂解制取乙烯时副产的碳五或碳九馏分经 AlCl_3 或 BF_3 络合催化聚合或者是采用热聚合后所得到的产品。但是这些产品颜色深、稳定性差，特别是对热和氧化不稳定，在受热时会产生难闻气味，严重地妨碍了它们在高端产品领域的应用。为了解决上述问题，人们采用加氢的方法将树脂中残余的双键和部分苯环予以饱和，以改善石油树脂的颜色和稳定性。

[0004] 美国专利 2,824,860 ;2,911,395 和 3,040,009 及英国专利 1,202,802 描述了使由热聚合蒸汽裂化的石油馏分（优选沸程为 $20 \sim 280^\circ\text{C}$ ）所得的树脂进行催化加氢来获得具有高软化点和浅色的树脂。其中所述石油馏分通常是分子中具有一个或多个不饱和环的化合物，例如环二烯、环烯及茚。

[0005] 英国专利 1,176,443 描述了将其中至少 50 重%为芳族烯烃、环状单烯烃或环状二烯烃的不饱和烃进行聚合，特别是催化聚合所得的树脂进行加氢的方法。

[0006] 上述这些专利中所用的加氢催化剂包括镍、还原镍、硫化钼，优选的是在预活化了的硅藻土载体上负载约 58% 镍的催化剂。该新鲜催化剂的比表面约为 $140\text{m}^2/\text{g}$ ，催化剂上还原镍与总镍的重量比为 $2 \sim 20\%$ ，最好为 $7 \sim 13\%$ 。进行加氢反应之前，最好将热聚合的树脂先溶于饱和烃溶剂，例如庚烷中，然后在 $200 \sim 260^\circ\text{C}$ ，优选 $210 \sim 230^\circ\text{C}$ 、 $20 \sim 120$ 大气压（ $2.0 \sim 12.1\text{MPa}$ ），优选 $30 \sim 90$ 大气压（ $3.0 \sim 9.1\text{MPa}$ ）下进行加氢反应 $5 \sim 7$ 小时，所得的加氢树脂产率为 $90 \sim 95\%$ （以原料热聚合树脂为基准计），赛波特比色值为 25 左右，软化点为 $150 \sim 180^\circ\text{C}$ ，溴值为 $1 \sim 3$ 。不足的是，用这种方法制备的加氢树脂的量很大程度上受到物料通过量和催化剂寿命的限制，而且产品颜色还待进一步改进。

[0007] 日本专利平 4-110,304、平 1-165,604、平 1-101,347 和平 2-6,791 也都描述了石油树脂的催化加氢方法，所用催化剂主要是单金属镍、单金属钯以及铂与碱金属元素复合而成的催化剂。这些催化剂的特点是活性高，但它们对石油树脂中的杂质较为敏感，尤其是在芳族石油树脂中应用，容易中毒失活。

[0008] 欧洲专利申请号 81303319.8 中描述了一种石油树脂催化加氢的方法，其中使用的硫化了的 $\text{Ni-W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ，催化剂的比表面为 $120 \sim 300\text{m}^2/\text{g}$ ，其中含 Ni $2 \sim 10$ 重%、W $10 \sim 25$ 重%。加氢反应条件为： $200 \sim 320^\circ\text{C}$ ， $20 \sim 300$ 大气压（ $2.0 \sim 30.4\text{MPa}$ ），优选 $30 \sim 50$ 大气压（ $3.0 \sim 5.1\text{MPa}$ ）。

[0009] 欧洲专利 82,726 中公开的石油树脂催化加氢方法中使用了含有硫化了的 $\text{Ni-W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的催化剂，其新鲜比表面积为 $120 \sim 300\text{m}^2/\text{g}$ 。该催化剂含 Ni $2 \sim 10$ 重%、W $10 \sim 25$ 重%。加氢条件为：温度为 $250 \sim 330^\circ\text{C}$ 、氢气压力为 $150 \sim 200$ 大气压（ $15.2 \sim 20.3\text{MPa}$ ）。

其中所用的原料石油树脂是由 C5/C9 烯烃和 / 或二烯烃的热聚合或催化聚合制得, 或由 C8/C9 芳族烯烃的催化聚合制得, 其软化点为 85 ~ 150°C。所得加氢石油树脂的赛波特比色值为 20 ~ 30[#], 软化点为 50 ~ 150°C, 溴值约为 0, 并且提高了热着色稳定性。

[0010] 中国专利 CN 1, 199, 742A 公开了一种 C5/C9 石油树脂的加氢方法, 是使石油树脂在树脂溶剂中的溶液在氢气压力为 2 ~ 15MPa、反应温度 220 ~ 350°C 的条件下与经预硫化了的 NiO-WO₃-MgO/Al₂O₃ 催化剂接触, 然后分离回收产物, 溶剂循环使用。该含 Ni 和 W 的负载型催化剂具有如下的组成: 1.0 ~ 10.0 重%、15.0 ~ 32.0 重% WO₃、0.2 ~ 3.5 重%的 MgO 以及余量的载体 Al₂O₃, 其比表面积为 120 ~ 250m²/g 范围之内, 孔容为 0.4 ~ 0.9ml/g, 其中直径 > 1000Å 的孔的孔容应占总孔容的 6% 以上。

[0011] 上述这些专利中所用的加氢催化剂使用硫化态含 Ni 和 W 的负载型催化剂, 采用单一反应器来进行粗碳九石油树脂的加氢处理制取氢化石油树脂。但由于目前随着碳九石油树脂聚合技术的发展, 粗碳九石油树脂产量有大幅度增长, 与此同时带来石油树脂中杂质含量高, 硫、氮含量高, 以及不溶性溶胶含量的增加, 导致上述专利不足之处的是, 用单一反应器制备的加氢树脂的量很大程度上受到物料通过量和催化剂寿命的限制, 而且产品颜色还待进一步改进。

[0012] 发明内容 本发明的目的是在上述现有技术的基础上, 提供一种采用改进了的加工工艺和提高活性和选择性的新型催化剂进行碳九石油树脂加氢的方法, 该方法既可制得色度好、溴价低、热稳定性好的氢化石油树脂, 又能得到较高的产品收率。

[0013] 本发明为一种由粗碳九石油树脂生产高品质氢化碳九石油树脂的制备方法, 该方法以乙烯裂解副产的碳九馏分聚合得到的粗碳九石油树脂为原料, 经溶剂溶解、沉降、过滤分离、吸附、高压加氢处理, 最后再分离出溶剂得到最终的氢化碳九石油树脂产品, 其特征在于:

[0014] 粗碳九石油树脂采用溶剂溶解后, 进行过滤分离, 在固定床高压加氢装置上进行加氢处理, 固定床高压加氢反应温度为 220 ~ 350°C, 压力 8.0 ~ 20.0MPa, 液体体积空速以新鲜进料计为 0.8 ~ 3h⁻¹, 氢油体积比为 500 ~ 1200 : 1; 高压加氢催化剂组成如下: 0.8 ~ 1.2 重%的 Pd, 1 ~ 8 重%的 ZnO, 余量为氧化铝载体构成, 其比表面积为 80 ~ 150m²/g, 孔容为 0.6 ~ 1.2ml/g, >1000Å 的孔容占总孔容的 12% 以上;

[0015] 加氢过程中加氢装置出来产物部分循环回进料系统与新鲜树脂溶液进料混合后进高压加氢装置, 加氢产物循环量以控制新鲜进料与循环产物混合进料中硫、氮含量均小于 10 μg/g 为要求; 所说新鲜树脂溶液进料中粗碳九石油树脂与溶剂的重量比为 0.5 ~ 1 : 1; 石油树脂经过加氢处理后最后再分离出树脂溶剂得到最终的氢化碳九石油树脂产品;

[0016] 采取沉降、过滤、吸附处理以除去新鲜树脂溶液进料中的不溶性凝胶和微量水份;

[0017] 所说树脂溶剂选自链状或环状的饱和烃; 所说吸附处理中采用的吸附剂为常用的氧化铝、5A 分子筛或者二氧化硅多孔性无机材料。

[0018] 按照本发明所述的方法, 其特征在于:

[0019] 粗碳九石油树脂采用溶剂溶解后, 进行过滤分离, 在固定床高压加氢装置上进行加氢处理, 固定床高压加氢反应温度为 230 ~ 330°C, 压力 8.5 ~ 16.0MPa, 液体体积空速

以新鲜进料计为 $0.9 \sim 2.8 \text{ h}^{-1}$, 氢油体积比为 $600 \sim 1100 : 1$; 高压加氢催化剂组成如下: $0.9 \sim 1.1$ 重%的 Pd, $2 \sim 7$ 重%的 ZnO, 余量为氧化铝载体构成, 其比表面积为 $90 \sim 140 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容为 $0.8 \sim 1.0 \text{ ml/g}$, $>1000 \text{ \AA}$ 的孔容占总孔容的 12% 以上;

[0020] 加氢过程中加氢装置出来产物部分循环回进料系统与新鲜树脂溶液进料混合后进高压加氢装置, 加氢产物循环量以控制新鲜进料与循环产物混合进料中硫、氮含量均小于 $10 \mu \text{ g/g}$ 为要求; 所说新鲜树脂溶液进料中粗碳九石油树脂与溶剂的重量比为 $0.6 \sim 0.9 : 1$; 石油树脂经过加氢处理后最后再分离出树脂溶剂得到最终的氢化碳九石油树脂产品;

[0021] 所说树脂溶剂选自正庚烷、环己烷、矿物精油和重整抽余油; 所说吸附处理中采用的吸附剂为氧化铝或二氧化硅多孔性无机材料。

[0022] 本发明中使用固定床连续流动反应器时, 本发明的实施方法为: 在装填有氧化态贵金属催化剂反应器内, 预先通入氢气对催化剂进行还原处理, 待还原完全后, 通入氢气加压至预定值, 在加热升温至所需反应温度的同时通入溶剂, 逐步采用新鲜树脂溶液进料, 测定以控制进料中硫、氮含量均小于 $10 \mu \text{ g/g}$ 为要求, 待加氢产物流出后, 部分循环回进料系统与新鲜树脂进料混合再进入反应系统, 产物循环量始终以新鲜进料与循环产物混合进料中硫、氮含量均小于 $10 \mu \text{ g/g}$ 为要求进行控制。总所周知对于贵金属催化剂, 树脂中的硫氮杂质对于树脂加氢催化剂有毒害作用, 因此控制原料中的杂质含量是十分必须, 采用加氢产物循环加氢一方面可以降低进料中的硫氮含量, 另一方面利于最终产品的颜色改善。

[0023] 本发明中使用的用于固定床高压加氢的催化剂是按本领域所公知的方法, 采用分步浸渍法制备得到, 首先制得氧化铝载体, 再采用等体积浸渍法负载上硝酸锌, 经干燥、焙烧, 再负载上活性金属 Pd, 经干燥、焙烧后制备得到最终的成品贵金属催化剂。

[0024] 上述加氢催化剂中的载体 Al_2O_3 应选用高比表面的过度相氧化铝, 如 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 以使由该载体制得的催化剂比表面积在 $80 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 范围之内。由于石油树脂的高分子量以及其分子中具有大量不饱和的双键, 因此载体 Al_2O_3 的孔结构对催化剂性能的影响是至关重要的, 本发明使用的新型催化剂应具有要求的孔容, 其中孔直径应足够大, 但避免对催化剂的强度有影响。此外活性金属 Pd 在氧化铝载体中的分布呈蛋壳型, 以有效提高活性金属的利用率, ZnO 的存在在于提高催化剂的抗硫性能, 以延长催化剂的使用寿命。对于制备的加氢催化剂中活性金属通常以氧化态形式存在, 在装填入反应器后进行在线还原, 还原条件适宜温度为 $120 \sim 280^\circ\text{C}$, 避免超过 300°C , 还原时间保证活性金属充分还原完全即可, 一般为 $4 \sim 20$ 小时。

[0025] 产物的分离回收是通过将加氢后产物经蒸馏或汽提将溶剂回收而达到的。要特别指出的是, 回收溶剂对石油树脂溶液的温度不得超过 320°C , 以免造成石油树脂的裂解缩合, 进而导致石油树脂颜色回升。与溶剂分离后的加氢石油树脂冷却后经破碎或切片即得成品氢化石油树脂。

[0026] 本发明提供的方法中由于使用了溶解石油树脂溶液沉降、过滤、吸附、高压加氢处理系列工序, 提高了反应活性和选择性及抗杂质能力, 因而具有如下优点:

[0027] 1. 本发明方法对于粗碳九石油树脂原料的适应性广, 采用热聚合或者是催化聚合得到的粗碳九石油树脂, 无论树脂溶液中杂质含量高低, 均可采用本发明提供的方法进行系列工序处理得高性能的氢化碳九石油树脂。

[0028] 2. 在相同原料、相同反应条件下,本发明方法制得的加氢石油树脂的色度、溴价、热稳定性以及双键饱和率等各项指标和产品收率均优于现有技术,尤其是氢化碳九石油树脂产品可实现色相为< 1#,这从表 1 至表 4 的数据中可明显看出。

具体实施方式

[0029] 下面的实施例将对本发明予以进一步的说明,但并不因此而限制本发明。

[0030] 软化点的测定方法:环球法,参照国标 GB4507-84。

[0031] 加德纳(Gardner)色度的测定方法:比色法,参照国标 GB4317-84。

[0032] 实施例中所用的碳九石油树脂为市售石油树脂产品,原料的性质列于下表:

[0033]

碳九石油树脂	C9-I	C9-II
软化点, °C		
色度, Gardner	115	110
溴价, g 溴/100g 油	10	10
热稳定性	30.5	38.5
不溶性溶胶, 重%	>18	>18
硫含量, μ g/g	2	3
氮含量, μ g/g	38.1	40.2
	10.2	8.4

[0034] 表中 C9-I 石油树脂为催化聚合得碳九石油树脂,C9-II 石油树脂为热聚法得到的碳九石油树脂。

[0035] 实施例所用的催化剂样品的制备如下:

[0036] 1) 固定床高压加氢催化剂:以拟薄水铝石为氧化铝原料,与一定重量氧化锌经混捏后,挤压成型为外径 1.2mm 的三叶草型条,在 1000°C 焙烧 4 小时制得催化剂载体。用预定量的硝酸锌溶液为浸渍液对载体进行浸渍,然后经 120°C 干燥 12 小时,450°C 焙烧 4 小时,再采用等体积浸渍或喷浸的方法负载上活性金属 Pd,经 120°C 烘干、450°C 焙烧即活化得到本发明的加氢催化剂样品。下表中列出的催化剂样品 P-1 与 P-2 的化学组成及物化参数。

[0037]

催化剂样品	P-1	P-2
组成, 重%		
Pd	0.8	1.0
ZnO	4	6
比表面积, m ² /g	99	102
孔容, ml/g	0.95	1.07
孔分布, %		
<100Å	40.0	40.1
100~500Å	32.8	32.2
500~1000Å	12.8	14.8
>1000Å	14.4	12.9

[0038] 实施例 1

[0039] 本实例说明以催化聚合的粗碳九石油树脂 C9-I 为原料时, 树脂原料经一系列工序处理时本发明方法的实施。

[0040] 在一容器中加入 5000g 粗碳九石油树脂, 加入 7500g 矿物精油, 在 50℃ 下搅拌溶解后, 静置沉降 4 小时, 采用滤纸进行过滤处理除去不溶物, 然后采用固定床吸附装置进行吸附处理, 吸附条件为氮气气氛下, 吸附压力为 0.2MPa, 吸附温度为 60℃, 经过吸附后的反应原料去 200ml 高压加氢固定床反应装置上进行高压加氢反应。高压加氢反应装置中催化剂装填量为 200ml, 预先在 120℃ 氢气气氛下还原 8 小时, 调反应压力至 16MPa, 降低反应温度为 60℃, 氢油体积比设定为 1000 : 1, 开始进矿物精油, 以每小时 20℃ 速度逐步提温至反应温度 260℃, 依次按照体积比为 10%、20%、30%、50%、80%、100% (新鲜碳九树脂溶液 : 矿物精油) 的比例切换进吸附处理后的新鲜粗碳九树脂溶液, 分析加氢后产物硫氮含量, 在切换过程中, 部分加氢产物循环回进料系统以控制进料硫氮含量低于 10 μg/g, 最终建立循环量与新鲜进料量达平衡, 开始稳定新鲜碳九树脂进料量与加氢产物循环量, 本实施例中平衡后, 加氢产物循环量与新鲜进料量重量比为 2.5 : 1, 进入反应器的物料中硫含量为 4.5 μg/g、氮含量为 2.3 μg/g。

[0041] 加氢后产物采用闪蒸、减压蒸馏分离出溶剂, 所得树脂产物的性能分析结果列于表 1。

[0042] 表 1

	实施例 1
催化剂	P-1
氢化树脂性质	
软化点, °C	105
[0043] 色度, Gardner	<1#
溴价, mg 溴/100g 油	3.9
不溶性溶胶, 重%	<0.005
产品收率, %	96.4
双键饱和度, %	99.4

[0044] 对比例 1

[0045] 使用 P-1 作加氢催化剂, 采用高压加氢固定床反应装置进行加氢处理, 粗碳九石油树脂溶液经过沉降、过滤、吸附处理后, 进入高压加氢固定床反应装置, 但是反应原料采用一次通过的方式, 反应产物不进行循环处理, 对于进料的硫氮不作硫氮控制, 在与实施例 1 中催化加氢相同反应条件下来处理粗碳九石油树脂溶液, 所得结果列于表 2。

[0046] 表 2

	对比例 1
催化剂	P-1
氢化树脂性质	
[0047] 软化点, °C	108
色度, Gardner	11#
溴价, mg 溴/100g 油	19
不溶性溶胶, 重%	<0.005

[0048] 由表 1 与表 2 数据可见: 使用本发明提供方法制得的氢化碳九石油树脂具有较低的溴价和改善的色度和热稳定性, 而且产品的收率有显著的提高, 尤其是氢化碳九石油树脂产品加氢后其色度达到 < 1#, 分离后氢化树脂为水白色, 且具有高的软化点、低的不饱和度。而对比例中由于不控制进料的硫氮含量, 催化剂很快即失去加氢活性, 所得产品色度高于原料。

[0049] 实施例 2

[0050] 本实例说明以热聚合的粗碳九石油树脂 C9-II 为原料时, 树脂原料经一系列工序处理时本发明方法的实施。

[0051] 采用与实施例 1 相同的实施方法进行加氢处理, 加氢催化剂选用 P-2, 本实施例中平衡后, 加氢产物循环量与新鲜进料量重量比为 2.8 : 1, 进入反应器的物料中硫含量为 5.5 μ g/g、氮含量为 1.2 μ g/g。

[0052] 加氢后产物采用闪蒸、减压蒸馏分离出溶剂, 所得树脂产物的性能分析结果列于表 3。

[0053] 表 3

		实施例 2
[0054]	催化剂	P-2
	氢化树脂性质	
	软化点, °C	106
	色度, Gardner	<1#
	溴价, mg 溴/100g 油	3.2
[0055]	不溶性溶胶, 重%	<0.005
	产品收率, %	96.8
	双键饱和率, %	99.5

[0056] 对比例 2

[0057] 以热聚合的粗碳九石油树脂 C9-II 为原料, 使用 P-2 作加氢催化剂, 采用高压加氢固定床反应装置进行加氢处理, 粗碳九石油树脂溶液经过沉降、过滤、吸附处理后, 进入高压加氢固定床反应装置, 但是反应原料采用一次通过的方式, 反应产物不进行循环处理, 对于进料的硫氮不作硫氮控制, 在与实施例 1 中催化加氢相同反应条件下来处理粗碳九石油树脂溶液, 所得结果列于表 4。

[0058] 表 4

		对比例 2
	催化剂	P-2
	氢化树脂性质	
[0059]	软化点, °C	109
	色度, Gardner	11#
	溴价, mg 溴/100g 油	18
	不溶性溶胶, 重%	<0.005

[0060] 实施例 3 ~ 10

[0061] 采用类似与实施例 1 的步骤, 具体的反应条件见表 5, 产品的主要指标见表 6。

[0062] 表 5

[0063]

	粗碳九树脂原料	吸附条件		高压加氢条件					
		吸附剂	吸附温度, °C	催化剂	反应压力, MPa	反应温度, °C	氢油体积比	进料配比*1	液时体积空速*2, h ⁻¹
实施例 3	C9-I	氧化铝	60	P-1	10	320	1000	2.5	0.5
实施例 4	C9-I	氧化铝	50	P-1	12	300	800	2.2	1
实施例 5	C9-I	5A 分子筛	45	P-2	16	280	900	3	0.8
实施例 6	C9-I	5A 分子筛	55	P-2	18	240	600	2.8	2
实施例 7	C9-II	氧化铝	60	P-1	10	320	1000	2.5	0.5
实施例 8	C9-II	氧化铝	50	P-1	12	300	800	2.4	1
实施例 9	C9-II	5A 分子筛	45	P-2	16	280	900	2.8	0.8
实施例 10	C9-II	5A 分子筛	55	P-2	18	240	600	2.1	2

[0064] 注:*1:进料配比指加氢产物与新鲜树脂溶液的重量比;

[0065] *2:液时体积空速以新鲜碳九树脂溶液计算。

[0066] 表 6

[0067]

	收率, wt%	软化点, °C	Gardner 色度, #
实施例 3	96.8	105	< 1
实施例 4	96.2	104	< 1
实施例 5	96.3	106	< 1
实施例 6	96.4	102	< 1
实施例 7	96.1	104	< 1
实施例 8	96.6	105	< 1
实施例 9	96.8	106	< 1
实施例 10	96.7	104	< 1