

# 关于 1-癸烯聚合制备高黏度聚 $\alpha$ -烯烃合成油的研究

张雪飞 (山西潞安碳一化工有限公司, 山西 长治 046100)

**摘要:** 在我国工业生产和石油化工领域, 各类先进的生产技艺因素广泛应用, 特别是在石油化工领域中, 各类新型材料和质量优良的产品层出不穷, 其中聚  $\alpha$ -烯烃合成油为品质更加优良的润滑油, 在应用过程中有较强的氧化安定性和高低温性能, 与此同时聚  $\alpha$ -烯烃合成油黏度指数更高, 挥发性更低, 应用范围更加广泛, 能够与其他类型的油品进一步调制出合成汽油机油、军用润滑油等多种类型的油品, 在聚  $\alpha$ -烯烃合成油的相关制备过程中, 同样也要不断提高工艺条件和工艺水平, 因此本文从 1-癸烯聚合制备高黏度合成油开展深入的研究与分析, 希望能够对当前的聚  $\alpha$ -烯烃合成油制备研究与化工水平的提高提供必要的参考。

**关键词:** 1-癸烯; 聚合; 制备; 高黏度; 聚  $\alpha$ -烯烃合成油

## 0 引言

与其他类型的合成油相比, 聚  $\alpha$ -烯烃合成油分子结构相对规整且匀称, 在黏温性能、低温性能等方面优势明显, 因此此类聚  $\alpha$ -烯烃合成油能够针对高寒地区的寒冷条件和高压环境进行应用。聚  $\alpha$ -烯烃合成油的应用范围广泛, 不仅仅在汽车行业中, 同样也在我国的航空航天以及军事发展等领域中进行更加广泛的应用, 应用价值明显。也正因如此, 需要进一步提高聚  $\alpha$ -烯烃合成油的相关制备水平, 本文从 1-癸烯聚合制备高黏度聚  $\alpha$ -烯烃合成油的角度进行深入的研究与分析有较强的实验意义和应用价值。

## 1 聚 $\alpha$ -烯烃合成油的应用价值与应用现状

在我国当前的石油化工市场中, 润滑油的类型主要为石油基润滑油, 近年来我国各类石油化工的加工工艺和水准越发优化和改进, 特别是在添加剂和调和工艺等相关方面实现了巨大的进步, 但是为了满足不同条件下的发动机运作情况, 如果单纯依靠石油基润滑油, 始终无法充分解决机械设备的润滑问题, 因此需要进一步保证润滑油的化学安定性和综合性能。所以聚  $\alpha$ -烯烃合成油进一步体现出较强的应用优势, 能够有效改善发动机的清洁性效果, 在具体的汽车使用过程中, 应用合成油的汽车在运行到一定公里数之后, 与其他类型的汽车相比, 发动机更加清洁, 燃料用量更加节约, 润滑油的年消耗量相比以往降低了近一半。

除此之外, 聚  $\alpha$ -烯烃合成油有较好的冷启动性能够在最低 30℃ 的温度状态下进行启动, 在低温状态下流动性也更强, 在换油和油滤方面的更换周期较长, 综合性能更加明显。当前我国合成油体系主要可以分为传统溶剂矿物油、加氢裂解矿物油、高度加氢裂解或加氢异构化蜡、聚  $\alpha$ -烯烃合成油以及其他类型的合成油<sup>[1]</sup>。相比于其他合成油而言, 聚  $\alpha$ -烯烃合成油在应用过程中相容性更好, 与其他矿物油之间的融合性更强, 应用价位更低, 在不同行业领域中应用聚  $\alpha$ -烯烃合成油有其独特的优势所在。

## 2 现阶段聚 $\alpha$ -烯烃合成油的主要制备方法分析及发展概况

在聚  $\alpha$ -烯烃合成油的发展进程中所应用的主要制备和生产方法为乙烯齐聚法和蜡裂解烯烃合成法的主要合成方式, 其中乙烯齐聚法在应用过程中所制成的聚  $\alpha$ -烯烃合成油品质更好, 相关工艺水平更高, 也是国内外所广泛采用的手法之一。应用此种合成制备方式, 能够有效生产质量水平更高的润滑油产品, 而在我国现阶段的生产过程中, 同样也对裂解烯烃的合成方法应用较多, 主要是由于此种合成方法相关成本更低, 而乙烯齐聚法在应用过程中需要消耗的原料在我国相对紧缺, 价格更加昂贵<sup>[2]</sup>。除此之外, 因为我国有相对丰富的石蜡资源, 因此应用蜡裂解烯烃的方式进行聚  $\alpha$ -烯烃合成油的制备更加符合我国当前使用化工生产领域的基本发展形势。

聚  $\alpha$ -烯烃合成油的发展进程主要从 1877 年左右开始, 由化学家查尔斯等人首次生产了合成烃油, 开创了石油化工领域的润滑剂历史。直至 1929 年, 美国的美孚公司率先应用石蜡裂解的形式进行聚  $\alpha$ -烯烃合成润滑油的制备, 同时会应用三氯化铝作为聚  $\alpha$ -烯烃合成油加工过程中的催化剂, 此种生产形式使得该公司所生产的合成润滑油质量水平更高, 为当时品质最好的润滑油类型之一。除此之外, 随着各个国家润滑油加工技术的优化和发展, 聚  $\alpha$ -烯烃合成润滑油相关加工工艺和加工技术水平实现了进一步的革新和进步, 直至今天, 美国、日本等多个国家和石油化工企业针对聚  $\alpha$ -烯烃合成油进行了有针对性的研究, 积极应用各类新型材料, 并着力开拓合成油的应用与研究探讨范围<sup>[3]</sup>。

聚  $\alpha$ -烯烃合成油在其他各类合成油中性能更加全面, 品质更加优良, 同时与相同黏度的矿物油类进行比较, 聚  $\alpha$ -烯烃合成油黏温性能更好, 倾点更低, 蒸发损失相对较小, 同时高温氧化性能方面更加安定, 应用过程中并没有过多的毒性物质散发, 与其他矿物油有更好的相容性, 能够进一步研发多种类型的合成油,

因此聚  $\alpha$ - 烯烃合成油因其综合性能和优良品质受到了越来越多人的关注。时至今日, 我国针对聚  $\alpha$ - 烯烃合成油的制备进行深入研究与分析, 对当前我国石油化工生产领域的进步有重要的意义和价值。

### 3 1- 癸烯聚合制备高黏度聚 $\alpha$ - 烯烃合成油实验分析

#### 3.1 聚 $\alpha$ - 烯烃合成油性能的主要影响因素

在应用 1- 癸烯制备高黏度聚  $\alpha$ - 烯烃合成油的过程中, 影响聚  $\alpha$ - 烯烃合成油整体性能的因素很多, 大多数情况下反应温度是最主要的因素之一。反应实验过程中反应温度的变化直接影响聚合变化的反应速率, 同时也会对聚  $\alpha$ - 烯烃合成油的黏温特性造成影响。在低温状态下高聚合物的生产更加顺利, 但是一旦温度逐渐升高并超出原有的设计标准, 同样也会导致聚  $\alpha$ - 烯烃合成油产物聚合度不断降低, 使得黏温性能同样也会有所降低<sup>[4]</sup>。例如相关学者在进行 1- 癸烯制备高黏度聚  $\alpha$ - 烯烃合成油的实验期间, 设置的反应温度为 35℃, 应用的三氯化铝催化剂用量为 3.5%, 所制备的聚  $\alpha$ - 烯烃合成油在温度变化下黏度指数显示为 153, 而其他研究人员将反应温度从 40℃ 逐渐升高至 110℃ 左右时, 发现聚  $\alpha$ - 烯烃合成油产物中聚合度的聚合含量也会逐渐增加, 并产生更大的变化, 使得产物的黏度指数迅速降低。

由此可见, 在制备聚  $\alpha$ - 烯烃合成油的过程中, 反应温度变化以及三氯化铝催化剂的使用含量反应时间等, 都在不同程度对聚  $\alpha$ - 烯烃合成油的综合性能以及黏温特性造成影响, 特别是反应温度的变化成为了影响其黏度因素的最主要原因之一。因此在进行 1- 癸烯制备高黏度聚  $\alpha$ - 烯烃合成油的实验过程中, 尽量在低于 10℃ 的低温条件下应用三氯化铝催化剂进行聚  $\alpha$ - 烯烃合成油的制备, 确保能够有效排除低温状态下的反应时间以及高温、催化剂用量等不同影响因素对于聚  $\alpha$ - 烯烃合成油综合性能的负面影响。

#### 3.2 1- 癸烯聚合制备高黏度聚 $\alpha$ - 烯烃合成油实验仪器与方法

应用 1- 癸烯聚合制备高黏度聚  $\alpha$ - 烯烃合成油的实验中, 主要应用无水三氯化铝、氮、1- 癸烯、正辛烷以及氢氧化钠等试剂, 实验器材主要有电子天平、电动搅拌器、恒温器、倾点测定器、运动黏度测定器以及高温气相色谱等专业仪器, 在实验方法方面, 主要采取溶液聚合的形式, 具体的反应系统构成主要由电动搅拌器、三口烧瓶、恒压滴液漏斗、出气管以及进气管等五部分共同组成, 其中三口烧瓶在进行实验之前需要提前干燥 5h, 随后应用高纯度的氮气进行置换, 置换次数可以控制在 3-5 次左右。

在实验反应过程, 需要用干燥的氮气进行吹扫, 以进一步减少整体反应系统和反应器内部的水分含量。在

反应温度方面, 可以应用低温循环反应器进行有效的控制, 实验正式开始之前需要提前向三口烧瓶中加入正辛烷, 随后依次加入无水三氯化铝以及引发剂, 在充分搅拌之后, 让各类试剂能够均匀分散在正辛烷之中, 随后可以滴加原材料, 其中可以应用恒压滴液漏斗进行进料速率的有效控制。反应温度要控制在零下 10℃ 的低温条件下, 随后可以进行升温开展高聚合反应, 整体实验反应时间为 2 个小时, 反应过程中要保证匀速的搅拌速率。整体反应结束之后需要加入氢氧化钠溶液, 以终止化学反应, 随后静置一段时间, 实现试剂溶液的分层, 应用分离催化剂, 随后提取上层的齐聚物, 应用白土精制以及水洗的方式去除残余的少量催化剂; 最后应用旋转蒸馏的方法去除试剂中含有的正辛烷试剂残留, 去除没有反应的单体或低聚合物, 最后生成聚  $\alpha$ - 烯烃合成油的粗产品<sup>[5]</sup>。

### 3.3 1- 癸烯聚合制备高黏度聚 $\alpha$ - 烯烃合成油的结果讨论分析

#### 3.3.1 低温状态下的反应时间

首先在低温反应时间方面, 由于此次应用 1- 癸烯制备高黏度聚  $\alpha$ - 烯烃合成油的实验, 整体温度控制在 10℃ 以下, 催化剂三氯化铝的用量为 3%, 而在高聚合反应时温度控制在 80℃ 的条件, 所以可以深入分析低温反应时间对聚  $\alpha$ - 烯烃合成油整体性能的影响。在此类次实验条件下, 如果整体的反应时间小于 10 个小时, 那么聚  $\alpha$ - 烯烃合成油的收率以及相关指数也会随着反应时间的增加而进一步增大。但是一旦达到 10 个小时的范围, 聚  $\alpha$ - 烯烃合成油的收率也会达到 91%, 运动黏度和运动指数变化程度趋于平稳; 如果持续延长实验反应时间, 那么也不会进一步促进聚  $\alpha$ - 烯烃合成油的收率或运动黏度、黏度指数等相关参数的变化影响。

出现此类问题的最主要原因在于现有实验反应体系中 1- 癸烯原材料浓度与反应时间存在着反比的关系, 反应时间逐渐增加, 原料的浓度会适当减小, 而在整体的实验反应初期, 整体反应体系中原料 1- 癸烯的含量最多, 同时也可以与催化剂三氯化铝进行分子反应, 明显提升聚  $\alpha$ - 烯烃合成油的收率, 造成运动黏度和黏度指数的增加; 但是直至反应后期, 原料 1- 癸烯已经全部参与化学反应, 这也使得聚  $\alpha$ - 烯烃合成油的体系黏度已经达到预定的指数, 而无法发生更大程度的变化, 因此在反应时间控制方面可以尽量控制在 10 个小时的范围内。

#### 3.3.2 加氢精制分析

应用 1- 癸烯制备高黏度聚  $\alpha$ - 烯烃合成油的实验中所制成的聚  $\alpha$ - 烯烃合成油粗产品往往存在大量的不饱和 C=C 键, 这种问题会导致芳烃类的不饱和物质直接影响聚  $\alpha$ - 烯烃合成油油品的氧化安定性。在长时间储存状态下, 聚  $\alpha$ - 烯烃合成油容易发生氧化、变质等问

题,整体颜色加深,因此为了进一步提高聚 $\alpha$ -烯烃合成油的氧化安定效果,可以对实验终止之后所获得的聚 $\alpha$ -烯烃合成油产品进行加氢精制处理,可以将反应温度控制在 $230^{\circ}\text{C}$ ,反应压力维持在 $4.0\text{MPa}$ ,同时应用催化剂对聚 $\alpha$ -烯烃合成油的粗产品进行加氢精制。

通过加氢精制,聚 $\alpha$ -烯烃合成油的运动黏度明显提升,黏度指数出现了一定下降趋势,但是在色度方面优势更加明显。在整个加氢精制过程中会发生烯烃饱和反应,使得聚 $\alpha$ -烯烃合成油的加氢产品溴值为0,因此可以应用相关实验方法,通过紫外吸光度间接表征对聚 $\alpha$ -烯烃合成油的粗产品以及加氢精制后的产品进行环芳烃含量多分析与测量实验。整体结果可以得知,聚 $\alpha$ -烯烃合成油加氢精制之后,对于紫外吸光度相对较小,也就是产品中所含有的环芳烃相关含量相应较低,因此对聚 $\alpha$ -烯烃合成油的产品进行加氢精制能够获得更好的氧化安定性,虽然在一定程度上会导致运动黏度、黏度指数等出现一定的降低问题,但是整体变化并不大,不会直接对聚 $\alpha$ -烯烃合成油造成严重的性能影响,所以可以通过加氢精制的过程提升聚 $\alpha$ -烯烃合成油的综合黏度指数,提高实验的有效性和精准度。

### 3.3.3 催化剂用量分析

开展1-癸烯制备高黏度聚 $\alpha$ -烯烃合成油实验的过程中,反应温度为 $10^{\circ}\text{C}$ 以下,具体的反应时间为10个小时,高聚合温度控制在 $80^{\circ}\text{C}$ ,在该条件下同样也可以深入观察三氯化铝催化剂的用量对聚 $\alpha$ -烯烃合成油性能质量的影响。特别是在运动黏度以及黏度指数等方面可以进行深入探讨,如果在实验过程中,在原有的基础上增加催化剂,三氯化铝的用量则会导致聚 $\alpha$ -烯烃合成油的收率不断增加,但是增加幅度也会随着催化剂增加而逐渐缩小;当三氯化铝的用量大于3%的维度时,聚 $\alpha$ -烯烃合成油的收率会逐渐趋于稳定,同时运动黏度以及黏度指数的具体变化形式也与收率的变化趋势保持一致。因此可以进一步分析得知,当在实验过程中,催化剂三氯化铝的用量小于3%的程度时,催化剂用量的增加也会导致实验期间各类阳离子的活性中心增加,促进的质子化烯烃和质子化多聚体数量的提升,使得聚 $\alpha$ -烯烃合成油的运动黏度、运动指数的同步增大。由此可见,在现有的实验反应体系中,1-癸烯单体与催化剂以及引发剂的用量是一定的,因此可以将催化剂的用量控制在3%的范围内,以进一步保证运动黏度和黏度指数的正常范围。

### 3.3.4 高聚合温度分析

1-癸烯制备高黏度聚 $\alpha$ -烯烃合成油实验过程中,高聚合温度对运动黏度等相关指数变化的影响更加明显,相关指数会随着高聚合温度的增加而逐渐增大,当温度升至 $70^{\circ}\text{C}$ 左右时,聚 $\alpha$ -烯烃合成油的运动黏度以及收率的影响更加明显,如果在此温度的基础上持续增

加高聚合温度 $80^{\circ}\text{C}$ ,会逐渐导致聚 $\alpha$ -烯烃合成油的运动黏度、黏度指数以及收率变化并不明显。当具体的反应时间小于10个小时时,聚 $\alpha$ -烯烃合成油的运动黏度和黏度指数等都会随着反应时间的逐渐增强而缓慢上升,但是一旦反应时间达到临界点的10个小时,聚 $\alpha$ -烯烃合成油的温度、黏度指数等特征并不会发生过多的变化。因此在进行1-癸烯制备高黏度聚 $\alpha$ -烯烃合成油的实验过程中,最佳的高聚合温度可以控制在 $80^{\circ}\text{C}$ ,而此时聚 $\alpha$ -烯烃合成油的具体收入可以体现为90%以上。

## 4 结论

总而言之,通过1-癸烯制备高黏度聚 $\alpha$ -烯烃合成油实验分析在 $10^{\circ}\text{C}$ 的低温条件下,更加容易生成高聚合物,这也促使聚 $\alpha$ -烯烃合成油的粘温性能更好的低温性能更具优势,此外在进行聚合反应时,可以将反应的时间控制在10个小时,催化剂为三氯化铝,催化剂的用量控制在3%,高聚合温度控制在 $80^{\circ}\text{C}$ 的范围。在此种实验反应条件之下,可以保证1-癸烯聚合制备高黏度聚 $\alpha$ -烯烃合成油的收率、运动黏度、黏度指数、倾点、加氢精制后的相关指数参数更加优良,综合性能比更好。除此之外,在实验反应过程中进一步分析出了低温状态下的反应时间、加氢精制过程以及催化剂用量、高聚合温度等,对具体的实验过程造成的影响。因此本文针对现如今聚 $\alpha$ -烯烃合成油的主要应用价值和现状,主要制备方法及发展状况以及1-癸烯聚合制备高黏度聚 $\alpha$ -烯烃合成油的相关实验,进行深入的分析与讨论,特别是分析实验过程中的主要影响因素、实验仪器与方法以及实验的结果等等,能够对我国当前聚 $\alpha$ -烯烃合成油的应用以及新型制备方法水平提高有重要的参考作用和价值。

### 参考文献:

- [1] 李洪梅,曹祖宾,石薇薇,等.1-癸烯聚合制备高黏度聚 $\alpha$ -烯烃合成油[J].石油炼制与化工,2019,50(9):81-85.
- [2] 王若飞.1-癸烯齐聚制润滑油基础油的合成研究[D].天津:天津科技大学,2019.
- [3] 谷霞,王若飞,邵怀启,等. $\text{AlCl}_3$ /促进剂协同催化1-癸烯齐聚制备聚 $\alpha$ -烯烃合成油[J].化工进展,2020,39(11):4497-4502.
- [4] 赵益霏,苏碧云,陈刚,焦龙,张新强.聚 $\alpha$ -烯烃催化剂的研究进展[J].工业催化,2020,28(11):25-30.
- [5] 李欢,刘依农.离子液体催化 $\alpha$ -烯烃聚合的研究进展[J].化工进展,2020,39(02):513-520.

### 作者简介:

张雪飞(1987-),男,汉族,籍贯:山西汾阳人,学历:本科,现有职称:二级技师/助理工程师,研究方向:煤制烯烃聚合PAO油。