

酰胺类离子液体催化 α -烯烃聚合制备 PAO 基础油的研究

张艳华, 钱建华, 李君华*, 张丹
(辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁抚顺 113001)

摘要:通过一步法合成了 AA- AlCl_3 、NMA- AlCl_3 、DMA- AlCl_3 类离子液体催化剂。利用拉曼光谱仪、紫外-可见光谱仪、红外光谱仪、核磁共振仪、凝胶色谱仪、高温气相色谱仪等对类离子液体催化剂及其合成的聚 α -烯烃基础油 (PAO) 进行表征分析。结果表明, 双齿配位的 NMA- AlCl_3 具有适宜的酸性, 其催化聚合的较优条件为 $n(\text{NMA}) : n(\text{AlCl}_3) = 1 : 2$ 、催化剂质量分数为 1%、反应温度为 120°C、反应时间为 60 min, 可得到产率为 87%、色度为 0、凝点低于 -60°C、黏度指数为 135、多分散指数 (PDI) = 1.3、100°C 运动黏度为 4.3 mm^2/s 的低黏度基础油。与市售 PAO4 基础油进行摩擦性能对比发现, 聚合产品磨斑直径比市售 PAO4 降低了 13%, 说明其除具有优异的理化性能外, 还具有良好的减摩抗磨性能。

关键词:类离子液体; 1-辛烯; 催化聚合; PAO 基础油

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)01-0156-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.01.028

Study on preparation of PAO base oil via catalytic polymerization of α -olefin by amide ionic liquid analogues

ZHANG Yan-hua, QIAN Jian-hua, LI Jun-hua*, ZHANG Dan

(School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China)

Abstract: Ionic liquid analogues catalysts such as AA- AlCl_3 , NMA- AlCl_3 and DMA- AlCl_3 are synthesized via one-step method. Raman spectroscopy, ultraviolet-visible spectroscopy, infrared spectroscopy, nuclear magnetic hydrogen spectroscopy, gel chromatography, and high-temperature gas chromatography are employed to characterize and analyze these ionic liquid catalysts and the synthesized polyalpha-olefin (PAO) base oil products over these catalysts. Results show that double-tooth coordinated NMA- AlCl_3 has a suitable acidity, over which the optimal conditions for catalytic polymerization are as follows: $n(\text{NMA}) : n(\text{AlCl}_3) = 1 : 2$, the catalyst dosage is 1wt%, the reaction temperature is 120°C, and the reaction time is 60 min. Under these conditions, the yield of PAO base oil prepared is around 87%, the chromaticity is 0, the freezing point is less than -60°C, the viscosity index is 135, the polydispersity index (PDI) is 1.3, and the kinematic viscosity is 4.3 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ at 100°C. Compared with the friction properties of commercial PAO4 base oil, it is found that the grinding spot diameter of the prepared PAO is 13% lower than that of commercial PAO4, indicating that it has good anti-wear properties in addition to excellent physical and chemical properties.

Key words: ionic liquid analogues; 1-octene; catalytic polymerization; PAO base oil

传统矿物基础油已不能满足生产生活的需求, 而具有良好理化性能的合成润滑油基础油被广泛使用^[1-2]。聚 α -烯烃基础油具有良好的低温流动性、温度范围宽、低倾点、高闪点、高黏度指数、低挥发损失、热氧化安定性好以及生物降解性好等优点^[3-6]。PAO 当前市场供应量约为 60.5 万 t/a, 其中低黏度 PAO 占 75% 以上^[7-10]。

三氟化硼催化剂是目前生产低黏度 PAO 的主要催化剂, 也是唯一用于商业生产低黏度 PAOs

(Kv100=4 cSt 或 6 cSt) 的催化剂。但三氟化硼属于有毒物质, 接触或者吸入后会对皮肤和肺部产生剧烈的有害刺激, 除危害人体健康外, 还会严重污染环境。因此, 科学家提出使用环境友好型且对人体更安全的催化剂代替三氟化硼催化剂进行实验^[11-12]。类离子液体也被称为液体配位络合物 (LCC), 其原料多为廉价易得、毒性较小的羧酸、多元醇、酰胺等, 且制备简单、对水较为不敏感; 类离子液体催化剂不仅规避了离子液体存在的缺点, 而且

收稿日期: 2024-03-20; 修回日期: 2024-11-12

基金项目: 辽宁省科技厅揭榜挂帅 (科技攻关专项) (2021020845-JH1/104); 抚顺市“抚顺英才计划”项目 (FSYC202201001)

作者简介: 张艳华 (1998-), 女, 硕士生, 研究方向为催化 α -烯烃聚合制备润滑油基础油, yanhuazhang1226@163.com; 李君华 (1982-), 男, 博士, 教授, 研究方向为烯烃聚合、甲醇转化及润滑油助剂研究, 通讯联系人, lijunhua0521@163.com。

兼具离子液体的可灵活设计性、良好热稳定性和低挥发性等优点^[13-19],故类离子液体或可作为合成低黏度 PAO 基础油中 BF_3 的安全替代品。

笔者使用 AA-AlCl_3 、 NMA-AlCl_3 、 DMA-AlCl_3 3 种类离子液体催化剂催化 1-辛烯聚合制备低黏度聚 α -烯烃基础油。利用红外光谱分析仪、核磁共振氢谱仪、凝胶色谱仪、高温气相色谱仪和四球摩擦磨试验机对所合成基础油进行理化性能与摩擦学测试。并且将基础油产品与市售 PAO 基础油进行摩擦性能比较。

1 实验部分

1.1 药品及仪器

1-辛烯(AR),中国石油抚顺石化公司生产;无水三氯化铝(AR),安徽泽升科技有限公司生产;乙酰胺(AR)、*N*-甲基乙酰胺(AR)、*N,N*-二甲基乙酰胺(AR),安耐吉生产。

UV-26001 紫外分光光度计,岛津仪器有限公司生产;DF-101s 油浴锅,巩义市予华仪器有限公司生产;*N*-1300 旋转蒸发器,上海爱朗有限公司生产;Bruker 400 核磁共振氢谱仪、INVENIO S 红外光谱仪,布鲁克科技有限公司生产;8860 GC System 凝胶气相色谱,安捷伦科技有限公司生产。

1.2 酰胺类离子液体催化剂制备

采用一步合成法制备类离子液体催化剂^[20]。将三口烧瓶放在伴有磁力搅拌器的油浴锅中,在氮气的保护下将不同酰胺供体分子与 AlCl_3 以 1:2 的摩尔比置于三口烧瓶中,使两者迅速均匀混合,持续搅拌反应物(4~24 h, 70~100℃)直到反应完全。所有酰胺类离子液体在使用前都存放在手套箱中^[21-23]。分别是乙酰胺-三氯化铝(AA-AlCl_3)、*N*-甲基乙酰胺-三氯化铝(NMA-AlCl_3)、*N,N*-二甲基乙酰胺-三氯化铝(DMA-AlCl_3)。

1.3 1-辛烯聚合反应

将原料(1-辛烯)倒入三口烧瓶中,并在一定反应温度下搅拌,同时用氮气不断吹扫三口烧瓶,确保氮气氛围。然后将保存在手套箱中的催化剂注射到反应瓶中。反应一定时间后,加入去离子水,搅拌 5~15 min,使反应猝灭,离心使催化剂层和油层分层明显。移出上层油状液体,且对其进行水洗、白土精制和旋蒸等处理。

1.4 催化剂的表征以及齐聚产物的性能测试

利用拉曼光谱仪对催化剂进行结构表征。利用红外光谱分析特征吸收带的波长位置与吸收谱带强

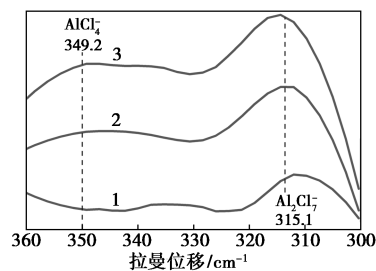
度,分析了 3 种不同酰胺催化剂的酸度。对齐聚产物 PAO 基础油先用红外光谱仪、核磁氢谱仪进行结构表征,然后对 PAO 分别进行运动黏度、色度、机械杂质和凝点等相关的理化性能测定,并利用凝胶色谱仪测定了其分子质量和分子质量分布系数。利用高温气相色谱测定了基础油的组分组成。利用四球摩擦磨损试验机进行了摩擦学性能测试。

2 结果和讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 催化剂的拉曼光谱表征

对 3 种不同酰胺- AlCl_3 类离子液体催化剂进行 Raman 分析,结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,315.1 cm^{-1} 处的特征峰归属于 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$,349.2 cm^{-1} 处的特征峰归属于 $[\text{AlCl}_4]^-$ ^[24]。 AlCl_3 :酰胺摩尔比为 2:1 时, AA-AlCl_3 、 NMA-AlCl_3 和 DMA-AlCl_3 3 种类离子液体催化剂的 $[\text{AlCl}_4]^-$ 特征峰已经消失,既 $[\text{AlCl}_4]^-$ 全部转化为 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$,3 种催化剂均具有强酸性及较强的催化活性^[25]。

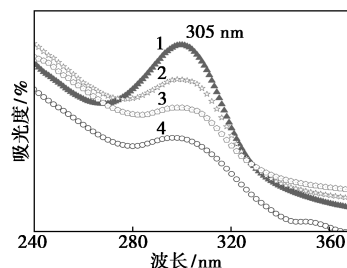


1— AA-AlCl_3 ; 2— NMA-AlCl_3 ; 3— DMA-AlCl_3

图 1 AA-AlCl_3 、 NMA-AlCl_3 和 DMA-AlCl_3 的 Raman 谱图

2.1.2 催化剂的紫外-可见光谱表征

利用 UV-26001 型紫外分光光度计对催化剂进行表征,催化剂和二氯甲烷以一定比例混合,扫描范围为 240~450 nm,狭缝宽度为 2.0。酰胺- AlCl_3 的 UV-Vis 如图 2 所示。



1— AA-AlCl_3 :DCM=1:4; 2— AA-AlCl_3 :DCM=1:6; 3— AA-AlCl_3 :DCM=1:8; 4— AA-AlCl_3 :DCM=1:10

(a) AA-AlCl_3 和不同含量 DCM

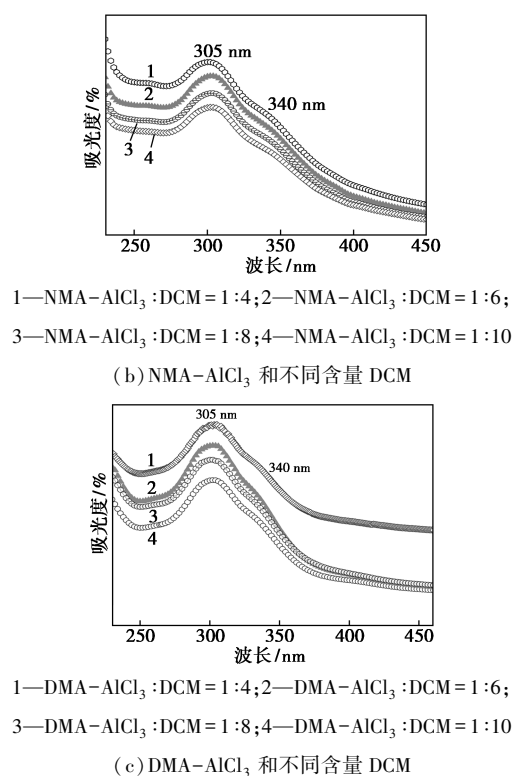
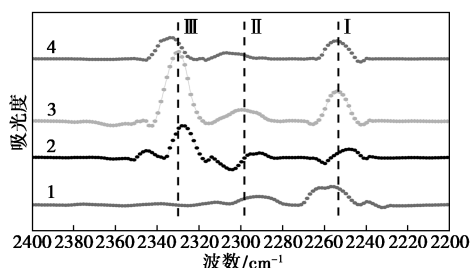


图 2 不同酰胺-AlCl₃ 类离子液体催化剂的紫外-可见光谱图

从图 2 中可以看出,由于 O 原子与 Al 原子间的配位导致金属电荷转移吸收^[26-27],所以在 305 nm 处出现紫外吸收峰,表明 3 种酰胺均与 AlCl₃ 通过 O 原子与 Al 原子配位结合,进而生成类离子液体。结合文献[21]与类离子液体的拉曼及 UV-Vis 光谱分析表明,已成功合成酰胺-AlCl₃ 类离子液体。

2.1.3 催化剂的红外光谱表征

用纯乙腈作为分子探针检测类离子液体的路易斯酸强度,并通过 INVENIO S 红外光谱仪对催化剂进行表征,结果如图 3 所示。3 个样品的制备方法均是将乙腈和类离子液体催化剂以一定的体积比混合,固定在液池中进行扫描测试。扫描范围为 4 000~600 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹。



1—纯 ACN; 2—AA-AlCl₃; 3—DMA-AlCl₃; 4—NMA-AlCl₃

图 3 纯乙腈和不同类离子液体催化剂的 FT-IR 谱图

从图 3 中可以看出,纯乙腈由于其 CN 伸缩振动,在 2 252 cm⁻¹ 和 2 293 cm⁻¹ 处显示出 2 个特征峰。当乙腈与类离子液体催化剂混合后,在 2 300~2 400 cm⁻¹ 的范围内出现 1 个新的谱带,表明存在着路易斯酸性位点。研究表明,随着酸度的不断增大,第 2 个谱带(2 293 cm⁻¹) 和第 3 个谱带(2 332 cm⁻¹) 向更高的波数方向移动。催化剂在波段 II、波段 III 不同程度的高波数偏移表明,路易斯酸度以 AA-AlCl₃、DMA-AlCl₃、NMA-AlCl₃ 顺序增强。这是由于 AA 与 AlCl₃ 是单齿配位,而 DMA、NMA 与 AlCl₃ 均是双齿配位,有利于 AlCl₃ 的不对称裂分,产生酸性更强的铝离子物种。

2.2 聚合反应的影响因素

2.2.1 酰胺与 AlCl₃ 摩尔比对聚合反应的影响

纯乙腈和不同 AlCl₃ 摩尔分数的 NMA-AlCl₃ 类离子液体催化剂的 FT-IR 光谱如图 4 所示。从图 4 中可以看出,x(AlCl₃) 从 0.50 增加到 0.67 时,第 2 个谱带(2 293 cm⁻¹) 和第 3 个谱带(2 332 cm⁻¹) 向更高的波数移动。表明催化剂的酸度随着 AlCl₃ 摩尔分数的增加而增加。因此,可以通过改变 AlCl₃ 的摩尔分数来控制类离子液体催化剂的酸度。

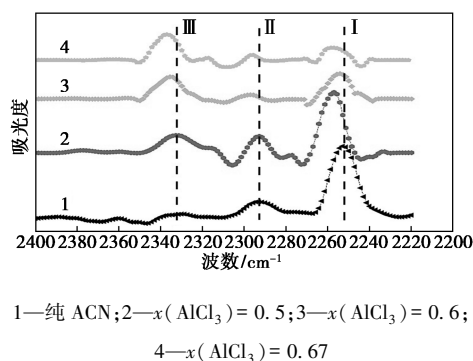


图 4 纯乙腈和不同 AlCl₃ 摩尔分数的 NMA-AlCl₃ 类离子液体催化剂的 FT-IR 光谱图

在 120℃ 下,向 1-辛烯中加入 1% 的酰胺-AlCl₃ 类离子液体催化剂,反应时间为 60 min,探究酰胺与 AlCl₃ 不同摩尔比对齐聚产物 PAO 理化性能的影响,以 NMA-AlCl₃ 为例,结果如表 1 所示。

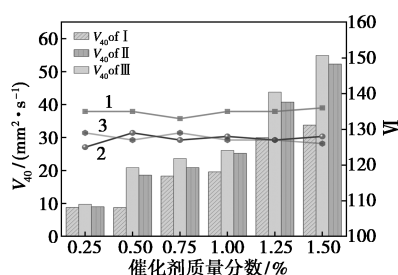
表 1 NMA 与 AlCl₃ 摩尔比对 1-辛烯齐聚物理化性能的影响

LCC	x(AlCl ₃)	40℃ 运动	100℃ 运动	黏度 指数	产率/ %
		黏度/ (mm ² ·s ⁻¹)	黏度/ (mm ² ·s ⁻¹)		
NMA-AlCl ₃	0.50	—	—	—	—
NMA-AlCl ₃	0.60	25.219	5.001	128	60.2
NMA-AlCl ₃	0.67	19.592	4.302	135	87.2

从表1中可以看出, $x(\text{AlCl}_3) = 0.5$ 时, 没有产物生成。当 $x(\text{AlCl}_3)$ 从 0.60 变为 0.67 时, 转化率均提高, 但随着 $x(\text{AlCl}_3)$ 的进一步增加, 没有形成均匀的液体。因此, 采用 $x(\text{AlCl}_3) = 0.67$ 进行后续实验。

2.2.2 催化剂质量分数对聚合反应的影响

以 AlCl_3 : 酰胺的摩尔比为 2:1 的类离子液体为聚合体系催化剂, 聚合温度为 120°C , 聚合时间为 60 min, 考察类离子液体催化剂质量分数对 1-辛烯聚合产物 PAO 基础油理化性能的影响, 结果如图 5 所示。



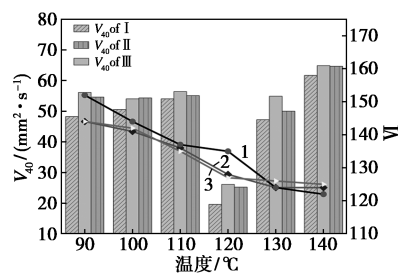
1—NMA- AlCl_3 催化剂催化聚合的 PAO; 2—DMA- AlCl_3 催化剂催化聚合的 PAO; 3—AA- AlCl_3 催化剂催化聚合的 PAO

图 5 类离子液体催化剂质量分数对 PAO 黏度和黏度指数的影响

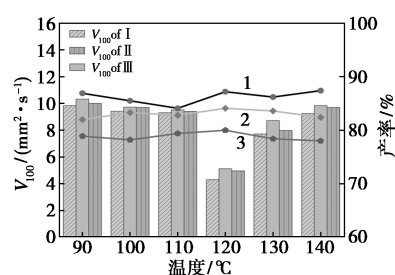
由图 5 可知, 当催化剂质量分数从 0.25% 增加到 1.5% 时, PAO 基础油产率呈现先增加后基本不再变化的趋势, 催化剂质量分数为 0.25% 时, 由于所提供的催化剂活性中心过少, 聚合反应进行不彻底, 产率较低。随着催化剂质量分数的增加, 产率提高。当催化剂质量分数为 1% 时, 产率达到最高。 40°C 、 100°C 运动黏度随催化剂质量分数的增加而增大, 黏度指数基本不变, 从经济上考虑, 较佳催化剂质量分数为 1%。

2.2.3 聚合温度对聚合反应的影响

以 AlCl_3 : 酰胺的摩尔比为 2:1 的类离子液体为聚合反应体系催化剂, 催化剂质量分数为 1% 和聚合时间为 60 min, 考察聚合温度对 1-辛烯聚合产物 PAO 基础油理化性能的影响, 结果如图 6 所示。



(a) 聚合温度对 PAO 黏度和黏度指数的影响



(b) 聚合温度对 PAO 黏度和产率的影响

1—NMA- AlCl_3 催化剂催化聚合的 PAO; 2—DMA- AlCl_3 催化剂催化聚合的 PAO; 3—AA- AlCl_3 催化剂催化聚合的 PAO

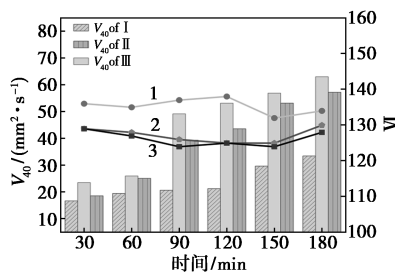
图 6 聚合温度对 1-辛烯聚合产物 PAO 基础油理化性能的影响

从图 6 中可以看出, 在 $90\sim 140^\circ\text{C}$ 反应条件下得到的聚合产物黏度指数均高于 120, 具有较好的黏温性能。而且在此温度范围内, 产率与温度基本无关。这符合碳正离子机理, 低聚物的分布取决于传播速率与终止速率。也就是说低聚物的分布强烈依赖于反应温度, 随着温度的升高, 40°C 运动黏度和 100°C 运动黏度都随之减小, 既黏度分布向较轻的产物转移。但温度过高导致类离子液体催化剂“分解”, 而且难以从产品中分离出去, 130°C 开始黏度变大, 这是因为类离子液体催化剂“分解”引起类离子液体催化剂路易斯酸性减小, 从而导致产物黏度变大, 因此, 为了得到低黏度的、黏温性能较好的、无色透明的聚合产物, 较佳聚合温度为 120°C 。

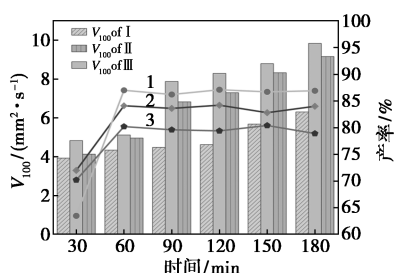
2.2.4 聚合时间对聚合反应的影响

以 AlCl_3 : 酰胺的摩尔比为 2:1 的类离子液体为聚合反应体系催化剂, 催化剂质量分数为 1% 和聚合温度为 120°C , 考察聚合时间对 1-辛烯聚合产物 PAO 基础油理化性能的影响, 结果如图 7 所示。

由图 7 可知, 随着聚合时间的不断延长, 聚合产物的 40°C 运动黏度和 100°C 运动黏度也都呈上升趋势, 这是由于随着聚合反应时间的延长, 产物中重组分含量会逐渐上升。在聚合时间为 30 min 时, 产率较低, 这是因为聚合反应进行不完全。聚合时间大于 60 min 后, 产率基本保持不变, 表明该反应符合



(a) 聚合时间对 PAO 黏度和黏度指数的影响



(b) 聚合时间对 PAO 黏度和产率的影响

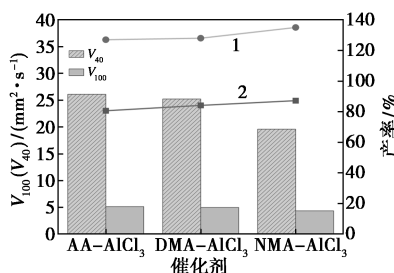
1—NMA-AlCl₃ 催化剂催化聚合的 PAO; 2—DMA-AlCl₃ 催化剂催化聚合的 PAO; 3—AA-AlCl₃ 催化剂催化聚合的 PAO

图 7 聚合时间对 1-辛烯聚合产物 PAO 基础油理化性能的影响

碳正离子机理, 产率受聚合时间影响较小。因此, 为了获得较高产率的聚合产物, 较佳聚合时间为 60 min。

2.2.5 类离子液体催化剂种类对聚合反应的影响

使用 AlCl₃ 与酰胺摩尔比为 2:1、催化剂质量分数为 1% 的 3 种不同酰胺-AlCl₃ 类离子液体, 在聚合温度为 120℃、聚合时间为 60 min 的条件下, 催化剂种类对 PAO 性能的影响如图 8 和表 2 所示。



1—V₁₀₀; 2—产率

图 8 类离子液体催化剂种类对 PAO 黏度、黏度指数以及产率的影响

表 2 类离子液体催化剂种类对 1-辛烯齐聚物理化性能的影响

LCC	机械杂质	色度	凝点/℃	M _n /(g·mol ⁻¹)	M _w /(g·mol ⁻¹)	PDI
NMA-AlCl ₃	无	0	<-60	300	400	1.3
AA-AlCl ₃	无	0	<-60	400	600	1.5
DMA-AlCl ₃	无	0	<-60	400	600	1.5

从表 2 和图 8 中可以看出, 3 种催化剂均可合成无色透明的、没有机械杂质的、凝点低于 -60℃ 的 PAO 基础油。但路易斯酸性最强的 NMA-AlCl₃ 催化剂不仅合成产物的重均分子质量和数均分子质量小于其他 2 种催化剂所合成产物对应的分子质量,

而且 PDI 亦是如此。产率可达 87.2%, 黏度指数可达 135。因此对 NMA-AlCl₃ 催化剂所合成的 PAO 基础油进行进一步表征分析。

2.3 NMA-AlCl₃ 催化 1-辛烯聚合产物分析

2.3.1 聚合产物红外谱图分析

NMA-AlCl₃ 在较佳实验条件下催化聚合 1-辛烯得到的聚合产物的红外光谱图如图 9 所示。

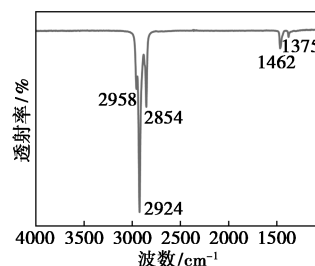


图 9 NMA-AlCl₃ 催化聚合产物 PAO 的红外谱图

由图 9 可以看出, 1-辛烯 1 650 cm⁻¹ 和 3 085 cm⁻¹ 处的碳碳双键伸缩振动吸收峰都已消失, 说明 NMA-AlCl₃ 催化 1-辛烯聚合反应进行的较为彻底。2 958 cm⁻¹ 和 2 854 cm⁻¹ 处的吸收谱带分别是由甲基的 C—H 键对称和不对称伸缩振动产生; 2 924 cm⁻¹ 和 1 462 cm⁻¹ 处的吸收谱带分别是由亚甲基 C—H 键对称伸缩振动和键剪式振动产生。由于烷烃分子 C—H 键的弯曲、伸缩振动是最具特征的振动。而且在直链烷烃中和 -CH₂ 的 C—H 键弯曲频率和伸缩频率基本保持不变, 所以根据 -CH₃ 和 -CH₂ 的 C—H 键弯曲频率和伸缩频率, 可判定本实验产物 PAO 基础油结构较为规整。

2.3.2 聚合产物核磁谱图分析

NMA-AlCl₃ 在较佳实验条件下催化聚合 1-辛烯得到的聚合产物的核磁氢谱如图 10 所示。

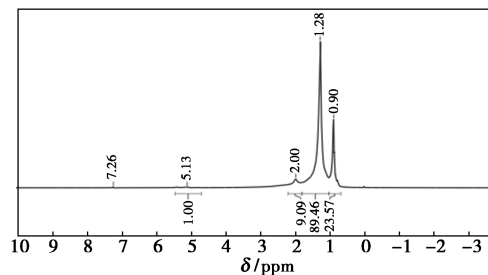


图 10 NMA-AlCl₃ 催化聚合产物 PAO 的 ¹H NMR

由图 10 可知, 化学位移 (δ) 在 0.68~1.01 ppm 之间的 H 归属于甲基碳上的 H, 积分面积为 29.67; 1.28 ppm 处的 H 归属于亚甲基碳上的 H, 积分面积为 91.06; 1.97 ppm 处的 H 归属于次甲基碳上的 H, 积分面积为 4.34。通过对比积分峰面积的大小发现, 1.02~2.15 ppm 范围内的峰面积所占比例明显

大于0.68~1.01 ppm的峰面积。说明聚合产物中亚甲基、次甲基的含量之和远高于甲基含量。进一步说明了聚合产物结构较为规整。

支化度(BI)是指完全支化单元、末端单元之和与重复单元的比值,其表示合成产物的结构与完美树形分子的接近程度,反映聚合产物的支化程度,BI的计算式为:

$$BI = [1/3A(\text{CH}_3)]/[1/2A(\text{CH}_2 + \text{CH})] \quad (1)$$

其中:A为积分面积。

由式(1)计算可得,聚合产物的支化度为0.2073,表明所制得的PAO基础油支化度比较小且具有较长线性侧链。

2.3.3 聚合产物凝胶色谱谱分析

NMA- AlCl_3 在较佳实验条件下催化聚合1-辛烯得到的聚合产物的分子质量分布如表3所示。

表3 NMA- AlCl_3 催化聚合产物PAO分子质量

分子质量参数 M	数值
重均分子质量 $M_w/(g \cdot \text{mol}^{-1})$	400
数均分子质量 $M_n/(g \cdot \text{mol}^{-1})$	300
Z均分子质量 $M_z/(g \cdot \text{mol}^{-1})$	500
多分散指数 PDI	1.3
Bulk $\text{CH}_3/1000\text{TC}$	187.7

从表3中可以看出,NMA- AlCl_3 类离子液体催化1-辛烯聚合产物分子质量分布系数为1.3,表明所制得的PAO基础油黏温性能较好。同时,根据产物的数均分子质量可计算聚合产物的聚合度,其公式如下:

$$\begin{aligned} M_n &= 300 \text{ g/mol} \\ M(\text{C}_{8n}\text{H}_{16n+2}) &= M_n \\ 96n + 16n + 2 &= 300 \\ n &\approx 3 \end{aligned}$$

通过计算得到NMA- AlCl_3 类离子液体催化1-辛烯聚合产物的聚合度为3。

2.3.4 聚合产物模拟蒸馏曲线

NMA- AlCl_3 在较佳实验条件下催化聚合1-辛烯得到的聚合产物的模拟蒸馏曲线如图11所示。

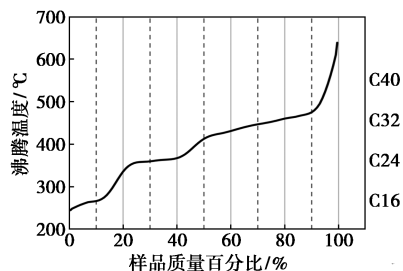
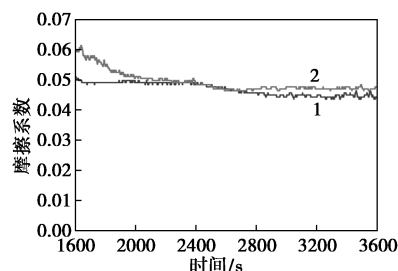


图11 NMA- AlCl_3 催化聚合产物PAO的模拟蒸馏曲线

从图11中可以发现,聚合产物的碳氢化合物馏分的含量与其沸点相对应。而且聚合产物中已基本不含聚合单体,产物组分主要以三聚体和四聚体为主,基本不含六聚体和其他较重的低聚物,这解释了为什么类离子液体更倾向合成低黏度的产物。

2.3.5 聚合产物摩擦学分析

从摩擦学性能方面对市场上销售的PAO4产品与NMA- AlCl_3 催化剂催化聚合的PAO基础油产物进行对比,结果如图12所示。



1—市售 PAO-4;2—PAO-4

图12 PAO基础油摩擦系数对比

注:PAO-4为NMA- AlCl_3 催化聚合产物。

利用NIKO-M19811G型四球摩擦试验机对比了市售PAO基础油和聚合产物PAO基础油的摩擦学性能,所采用的测试条件为:恒定载荷为392 N,转速为1200 r/min,时间为60 min,结果如表4所示。

表4 聚合产物和PAO4摩擦性能的对比

基础油类型	摩擦系数	磨斑直径/mm
聚合产物:PAO-4	0.05164	0.652
市售PAO4	0.04239	0.752

从图12和表4可知,聚合产物PAO-4摩擦系数虽然略高于市售PAO4,但是磨斑直径与市售PAO4相比降低了13%,所以,聚合产物PAO-4具有很好的减摩抗磨性能。

3 结论

(1)合成了AA- AlCl_3 、NMA- AlCl_3 、DMA- AlCl_3 3种不同酸度的催化剂,发现具有较高路易斯酸度和催化活性的NMA- AlCl_3 催化剂是合成低黏度PAO基础油的适宜催化剂。

(2)结合文献和实验表征可知,NMA- 2AlCl_3 是由阴离子铝物种 $[\text{AlCl}_7]^-$ 、阳离子铝物种 $[\text{AlCl}_2 \cdot n(\text{NMA})]^+$ 与中性分子铝物种 $\text{AlCl}_3 \cdot n(\text{NMA})$ 构成。在 $n(\text{NMA}) : n(\text{AlCl}_3) = 1 : 2$ 、类离子液体催化剂质

量分数为 1%、聚合温度为 120℃、聚合时间为 60 min 条件下反应,产物产率可达到 90%。

(3)对使用双齿配位 NMA-2AlCl₃ 催化剂催化聚合的产物进行表征分析,结果发现该 PAO 基础油 100℃运动黏度为 4.3 mm²/s、色度为 0、凝点低于 -60℃、黏度指数 135、无机械杂质、多分散指数 *PDI* 为 1.3,磨斑直径比市售 PAO4 降低了 13%,说明该产品不仅具有优异的理化性能,而且具有良好的减摩抗磨性能。

参考文献

- [1] Murrhy W R, Blain D A, Gallanoroth A S. Synthetic basics; Benefits of synthetic lubricants in industrial applications [J]. *Journal of Synthetic Lubrication*, 2002, 18(4): 301-325.
- [2] Rudnick L R, Shubkin R L. Synthetic lubricants and high-performance functional fluids, revised and expanded [M]. Florida: CRC Press, 1999.
- [3] Rays S, Rao P V C, Choudary N V, *et al.* Poly- α -olefin-based synthetic lubricants; A short review on various synthetic routes [J]. *Lubrication Science*, 2012, 24(1): 23-44.
- [4] Corma A, Garcia H. Lewis acids; From conventional homogeneous to green homogeneous and heterogeneous catalysis [J]. *Chemical Reviews*, 2003, 103(11): 4307-4366.
- [5] 吕春胜, 赵俊峰. 限制几何构型茂金属/硼化物催化 1-癸烯齐聚及其产物表征 [J]. *化工进展*, 2009, 28(8): 1371-1375.
- [6] Sadeghi B, Mirjalili B B F, Hashemi M M. BF₃ · SiO₂: Anefficient heterogeneous alternative for region-chemo and stereoselective claisen-schmidt condensation [J]. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2008, 5(4): 694-698.
- [7] 许赢, 许金宝. 国内外车用聚 α -烯烃 (PAO) 基础油现状与展望 [J]. *精细与专用化学品*, 2018, 11(26): 1-7.
- [8] 马跃锋, 许健, 蒋海珍, 等. 茂金属催化体系下煤制 α -烯烃制备低黏度 PAO 基础油的工艺研究 [J]. *石油炼制与化工*, 2016, 6(6): 32-36.
- [9] 王秀绘. 聚 α -烯烃润滑油基础油现状分析 [J]. *精细石油化工进展*, 2019, 20(5): 26-29.
- [10] 李登. α -烯烃合成 PAO 润滑油基础油新技术研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2014.
- [11] 孙维, 徐婷婷, 霍宏亮, 等. α -烯烃聚合制低黏度聚 α -烯烃催化剂的研究进展 [J]. *精细石油化工进展*, 2017, 18(6): 22-25.
- [12] 孙进贺, 贾永忠. 类离子液体及其应用 [J]. *中国科学: 化学*, 2016, 46(12): 1317-1329.
- [13] Wang G, X, S, *et al.* Kinetic and thermodynamic studies on one-step synthesis of methyl acrylate promoted by generated ionic liquid at mild temperature [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 319: 297-306.
- [14] Bandini M. Advances in Friedel-Crafts acylation reactions: Catalytic and green processes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(22): 7881-7822.
- [15] Adams C, Earle M, Roberts G, *et al.* Friedel-Crafts reactions in room temperature ionic liquids [J]. *ChemInform*, 2010, 30(1): 2097-2098.
- [16] Prabhu S R, Dutt G B. How does the alkyl chain length of an ionic liquid influence solute rotation in the presence of an electrolyte? [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 120(51): 13118-13124.
- [17] Abood H M, Abbott A P, Ballantyne A D, *et al.* Do all ionic liquids need organic cations? Characterisation of [AlCl₂ · nAmide]⁺ AlCl₄⁻ and comparison with imidazolium based systems [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(12): 3523-3525.
- [18] Hu P C, Wang Y D, Meng X H, *et al.* Isobutane alkylation with 2-butene catalyzed by amide-AlCl₃-based ionic liquid analogues [J]. *Fuel*, 2017, 189: 203-209.
- [19] 贺丽丽, 丁洪生, 刘进, 等. 新型离子液体催化 1-癸烯齐聚反应研究 [J]. *化工科技*, 2010, 18(3): 7-10.
- [20] Pengcheng, H, R, *et al.* Structural and spectroscopic characterizations of amide-AlCl₃-based ionic liquid analogues [J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(5): 2374-2380.
- [21] Hogg J M, Coleman F, Ferrer A, *et al.* Liquid coordination complexes; A new class of Lewis acids as safer alternatives to BF₃ in synthesis of polyalphaolefins [J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(3): 1831-1841.
- [22] Hu P, Wu Z, Wang J, *et al.* Analysis of long term catalytic performance for isobutane alkylation catalyzed by NMA-AlCl₃ based ionic liquid analog [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, 27(8): 1857-1862.
- [23] Fergal C, Geetha S, Malgrzata S K. Liquid coordination complexes formed by the heterolytic cleavage of metal halides [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(48): 12582-12586.
- [24] 王圆超, 王桂荣, 闫云, 等. Amide-AlCl₃ 类离子液体催化苯与苯酐酰基化反应 [J]. *石油学报 (石油加工)*, 2022, 38(2): 292-301.
- [25] Abood H M, Fadhil M H. Investigation of Lewis acid-base reaction of acidic species present in aluminum chloride-urea ionic liquid [AlCl₂ · nUrea] [J]. *Journal of Al-Nahrain University*, 2014, 17(1): 71-75.
- [26] Manuta D M, Lees A J. Photophysics of metal carbonyl complexes. Multiple emissions from diimine-tetracarbonyl complexes of group VI B metals in room-temperature solution [J]. *Inorganic Chemistry*, 1983, 22(3): 572-573.
- [27] Kore R, Kelley S P, Sawant A D, *et al.* Are ionic liquids and liquid coordination complexes really different? Synthesis, characterization, and catalytic activity of AlCl₃/base catalysts [J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(40): 5362-5365. ■