

# 己烷与油混合物成分及运动粘度测试探究

沈涵雅\*, 常震宇, 钱海, 刘健

(中国石油化工股份有限公司催化剂北京奥达分公司, 北京 101111)

**摘要:** **目的** 烯烃聚合催化剂的制备过程中会产生大量含油的废己烷溶液(含油己烷)及含己烷的白油浆液(含己烷油)。本文对含油己烷中油含量及含己烷油中己烷含量进行测试, 并建立含己烷油中己烷含量与运动粘度关系标准曲线。**方法** 使用旋转蒸发仪, 利用重量法分别对含油己烷中油含量及含己烷油中己烷含量进行鉴定, 针对含油己烷, 利用傅里叶变换红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)、核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)对分离出的油进行定性鉴定。针对含己烷油, 使用气相色谱(Gas Chromatography, GC)对收集到的样品进行鉴定。配制0%~10%不同己烷浓度的含己烷油样品, 测试运动粘度, 建立起含己烷油中己烷含量与运动粘度关系标准曲线。**结果** 含油己烷中油含量为1.91%, <sup>1</sup>H-NMR信号为0.8 ppm和1.2 ppm, 是长链烷烃特征峰。FTIR与特种油匹配度为99.43, 含油己烷中油主要为长链烷烃, 符合白油光谱性质。含己烷油中己烷的含量为0.58%, 气相色谱图中主要成分与回收己烷保留时间一致。含己烷油中己烷含量与运动粘度关系标准曲线 $y = -210.16x + 28.091$ , 线性相关系数 $r^2 = 0.992$ 。**结论** 含油己烷中油含量会直接影响己烷回收利用工艺条件控制, 含己烷油中己烷含量会影响白油粘度, 从而影响浆液沉降速度。本研究可以为烯烃催化剂制备工艺条件控制提供支撑。

**关键词:** 白油; 己烷; 重量法; 运动粘度

## 0 引言

在烯烃聚合催化剂的生产工艺中, 使用低温己烷洗涤在高温下混合的氯化镁-乙醇溶液与白油/硅油溶剂, 使氯化镁-乙醇溶液急冷固化成型。这一过程会产生大量含有白油、硅油的己烷废液(含油己烷)。为降低生产成本, 减少危险废物排放量, 使用薄膜蒸发器对含油己烷进行分离回收。含油己烷中油含量会直接影响己烷回收利用工艺中对相关条件的控制<sup>[1-6]</sup>。为便于催化剂运输及平稳进料, 烯烃聚合催化剂通常与白油配制成一定比例的浆液, 白油中的己烷含量将影响白油粘度, 从而影响浆液沉降速度<sup>[7]</sup>。

油类和烃类的含量主要测试方法有紫外分光光度法、傅里叶红外光谱法、气相色谱法、重量法等<sup>[8-14]</sup>。白油主要组分为直链、支链烷烃和烷基取代的环烷烃, 红外光谱法模型建立复杂<sup>[8]</sup>, 紫外分光光度法不能检测饱和烃类<sup>[10]</sup>, 白油沸点较高, 难以用气相色谱测试, 因此本文使用旋转蒸发仪, 利用重量法分别对含油己烷中油含量及含己烷油中己烷含量进行测试。运动粘度也被称动态粘度, 是衡量液体在重力作用下流动时内摩擦力的一个物理量。运动粘度与平均碳链长度具有高度线性关系<sup>[7]</sup>。

本文探讨了烯烃聚合催化剂制备过程中产生的含油己烷及含己烷油的成分分析方法, 旨在对含油己烷中油含量、含己烷油中己烷含量进行测试, 并建立含己烷油中己烷含量与运动粘度的关系标准曲线。研究采用旋转蒸发仪及重量法, 结合傅里叶变换红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)、核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)对含油己烷中的油进行定性鉴定, 运用气相色谱(Gas Chromatography, GC)对含己烷油中的己烷进行鉴定, 同时配制不同己烷浓度的含己烷油样品测试运动粘度以建立标准曲线。含油己烷中油含量影响己烷回收工艺, 含己烷油中己烷含量影响白油粘度和浆液沉降速度。本研究在烯烃催化剂制备工艺条件控制方面具有重要的理论和实践价值, 为其精准控制提供了关键支撑, 有助于优化生产流程、提高产品质量和资源利用率。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验仪器和试剂

G&G 电子秤(最大称量 1000 g; d=0.01 g); IKA RV10 自动控制型旋转蒸发仪; RC2 lite 冷却循环系统; Vacstar 数显型真空泵; HK-265 石油产品运动粘度测定器 GB/T 265; 毛细管

\* 通信作者: 沈涵雅, 硕士, 工程师, 研究方向为聚烯烃催化剂表征。E-mail: shenhanya.chji@sinopec.com

粘度计。

回收精制己烷; 68# 白油; 丙烯聚合催化剂浆液(提取含己烷油); 含油己烷废液。

## 1.2 实验步骤

### 1.2.1 含油己烷中油含量测试

利用重量法对含油己烷中油含量进行测试。第一, 用电子秤对空的蒸发烧瓶进行称重, 记录重量  $m_0$ ; 第二, 在蒸发烧瓶中加入约 100 mL 含油己烷, 电子秤称重, 记录重量  $m_1$ ; 第三, 利用旋转蒸发器进行蒸馏, 自动控制型旋转蒸发器可以设置多段蒸馏参数, 由电机带动烧瓶恒速旋转, 增大蒸发面积; 第四, 将烧瓶置于水浴锅中恒温加热, 通过数显型真空泵使蒸发烧瓶处于负压状态, 瓶内溶液在负压旋转烧瓶内进行加热扩散蒸发, 冷却循环系统为冷凝管降温, 所蒸出溶剂在冷凝管内匀速成滴落下; 第五, 记录每段蒸馏结束后烧瓶的重量  $m_x$ , 待无溶剂蒸出后, 于烘箱内 70°C 烘干烧瓶, 记录重量  $m$ 。用式(1)计算油含量。

$$\omega_{\text{油}} = \frac{m - m_0}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad (1)$$

### 1.2.2 含己烷油中己烷含量测试

利用重量法对含己烷油中己烷含量进行测试。首先用电子秤对空的蒸发烧瓶进行称重, 记录重量  $m_A$ ; 其次在蒸发烧瓶中加入约 100 mL 含己烷油, 电子秤称重, 记录重量  $m_B$ ; 再次利用旋转蒸发器进行蒸馏, 记录蒸馏结束后烧瓶的重量  $m_C$ ; 最后于烘箱内 70°C 烘干烧瓶, 记录重量  $m_N$ 。用式(2)计算己烷含量。

$$\omega_{\text{己烷}} = \frac{m_B - m_N}{m_B - m_A} \times 100\% \quad (2)$$

### 1.2.3 运动粘度测试

准备 11 个样品瓶, 在 70°C 下烘干 2 h, 冷却至室温后使用电子秤对空的样品瓶进行称重, 在样品瓶中加入 50 g 68# 白油, 依次加入 0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、5.0、5.5 g 回收精制己烷, 配制成 0%~10% 浓度梯度的含己烷油标准溶液, 测试运动粘度。

运动粘度测试遵循《石油产品运动粘度测定法和动力粘度算法》(GB/T 265—1988)<sup>[15]</sup>, 使用水、蒸馏水、乙醇、己烷依次清洗毛细管粘度计, 并进行干燥。毛细管粘度计如图 1 所示。

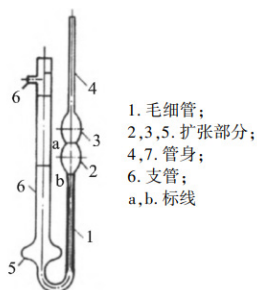


图 1 毛细管粘度计

开启石油产品运动粘度测定器, 恒温至 40°C, 预热

30 min。在装样品前, 将橡皮管套在支管上, 并用手堵住管身 6 的管口, 同时倒置粘度计, 然后将管身 1 插入装着样品的容器中, 利用洗耳球将液体吸到标线 b, 提起粘度计, 恢复正常状态, 擦去多余样品, 取下橡皮管套。将装有样品的粘度计放置于 40°C 恒温水浴的石油产品运动粘度测定器中, 粘度计必须为垂直状态, 液面正好到达标线 a 时, 开始计时, 液面正好流动到标线 b 时, 停止计时, 记录时间。用式(3)记录运动粘度  $v_t$ ,  $\text{mm}^2/\text{s}$ 。c 为粘度计常数,  $\text{mm}^2/\text{s}^2$ ,  $\tau_t$  为样品流动时间, s。

$$v_t = c \cdot \tau_t \quad (3)$$

## 2 结果与分析

### 2.1 含油己烷中油含量测试

利用重量法对含油己烷中油含量进行测试, 根据己烷物性参数, 设置温度与真空度, 旋转蒸发器水浴锅温度 60°C, 冷却循环水 -5°C。实验条件及数据见表 1。

表 1 含油己烷中油含量测试实验结果

序号	实验条件	质量 $m(\text{g})$
0	空瓶	265.42
1	空瓶 + 含油己烷	321.47
2	旋转蒸发 + 烘干	266.49

瓶中剩少量油状液体, 其含量计算如式(3), 为 1.91%

$$\omega_{\text{油}} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100\% = \frac{266.49 - 265.42}{321.47 - 265.42} \times 100\% = 1.91\% \quad (3)$$

在相同条件下, 对该样品进行四次平行测试, 结果如表 2 所示。相对标准偏差 RSD 为 1.05%, 表示该方法具有良好的精密度。

表 2 含油己烷中油含量测试精密度

序号	测试结果(%)	平均值(%)	RSD(%)
1	1.91		
2	1.88	1.91	1.05
3	1.93		
4	1.91		

分别取 1、2、4 g 白油加入含油己烷中, 使用重量法测试含油己烷中油含量。测试结果如表 3 所示, 加标回收率在 95%~105% 范围内, 表示白油未与己烷发生共沸, 方法准确度高。

表 3 含油己烷中油含量测试加标回收实验结果

序号	加标量(g)	测试结果(%)	加标回收率(%)
1	1.05	3.01	105
2	2.18	3.99	97
3	4.07	5.75	99

将收集到的油利用傅里叶变换红外光谱、核磁共振氢谱、进行定性测试。根据测试结果, 该样品主要为长链烷烃, 符合白油光谱性质。

扫描原料己烷中重组分物质的 FTIR, 在标准谱库中进行检索对比, FTIR 能提示有机组分的主要官能团信息, 如图 2 所

示。样品与特种油匹配度为 99.43%, 提示该样品中有长链烷烃信息。

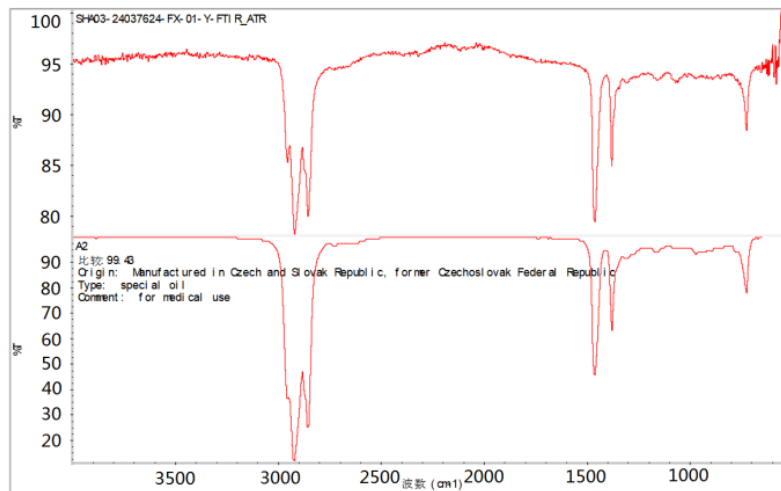


图 2 含油己烷中油类样品红外光谱匹配图

用氘代氯仿溶解原料己烷中重组分物质, 进行 1H-NMR 测试, 得到氢原子在碳骨架上的化学环境, 如图 3 所示, 1H-NMR 信号为 0.8 ppm 和 1.2 ppm, 是长链烷烃特征峰。

在相同条件下, 对该样品进行四次平行测试, 结果见表 5。相对标准偏差 RSD 为 2.75%, 表示该方法具有良好的精密性。

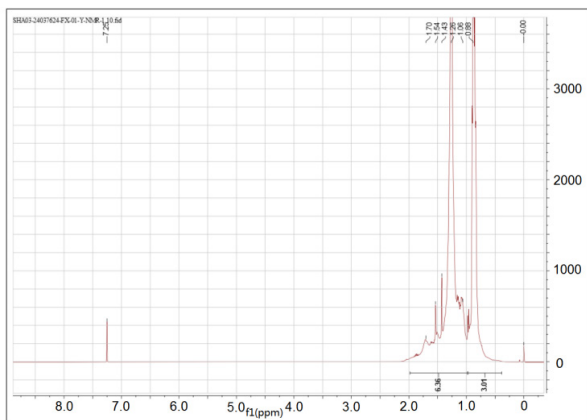


图 3 含油己烷中油类样品 1H-NMR 谱图

### 2.2 含己烷油中己烷含量的测试

使用离心机对丙烯聚合催化剂浆液进行离心, 分离浆液与催化剂, 取分离出的白油浆液, 利用重量法对含己烷油中己烷含量进行测试。根据己烷物性参数, 设置温度与真空度, 旋转蒸发仪水浴锅温度 60°C, 冷却循环水 -5°C。实验条件及数据见表 4。

表 4 含己烷油中己烷含量测试实验结果

序号	实验条件	质量 $m(g)$
0	空瓶	265.43
1	空瓶 + 含己烷油	300.566
2	旋转蒸发 + 烘干	300.362

含己烷油中己烷含量计算如式 (4), 为 0.58%。

$$\omega_{\text{己烷}} = \frac{m_B - m_N}{m_B - m_A} \times 100\% = \frac{300.566 - 300.362}{300.566 - 265.43} \times 100\% = 0.58\% \quad (4)$$

表 5 含己烷油中己烷含量测试实验结果

序号	测试结果(%)	平均值(%)	RSD(%)
1	0.58	0.58	2.75
2	0.58		
3	0.56		
4	0.60		

分别取 0.5、1.0、2.0 g 己烷加入含己烷油中, 使用重量法测试含己烷油中己烷含量。测试结果见表 6, 加标回收率在 95%~105% 范围内, 该方法准确度高。

表 6 含己烷油中油含量测试加标回收实验结果

序号	加标量(g)	测试结果(%)	加标回收率(%)
1	0.52	1.09	98
2	1.06	1.65	99
3	2.04	2.68	103

使用气相色谱对收集到的样品进行鉴定, 主要成分与回收己烷保留时间一致(图 4)。

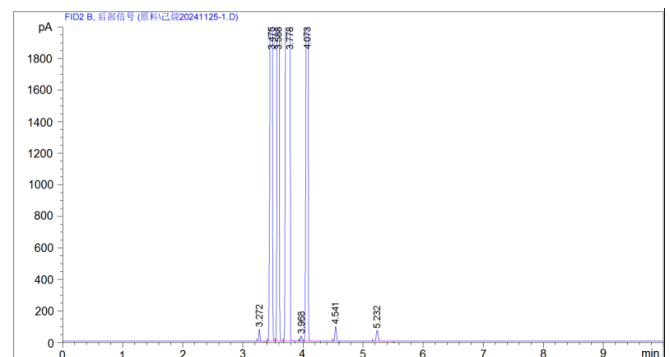


图 4 含己烷油中己烷样品气相色谱谱图

### 2.3 含己烷油中己烷含量与运动粘度关系

用白油与回收精制己烷配制成 0%~10% 浓度梯度的含己烷油标准溶液, 并对运动粘度进行测试, 结果见表 7, 绘制标准曲线(图 5),  $y = -210.16x + 28.091$ , 线性相关系数  $r^2 = 0.992$ 。结果表明, 在该浓度范围内, 己烷含量与白油运动粘度之间呈现出线性负相关关系, 即随着己烷含量的增加, 白油的运动粘度快速下降。这种量化的关系可以为后续相关研究或实际生产过程中的质量控制提供精准的参考依据, 从而有效控制产品的性能和质量。

表 7 含己烷油标准溶液与运动粘度关系

序号	w(%)	$u(\text{mm}^2/\text{s})$
1	0.00%	28.28
2	1.03%	26.69
3	2.00%	24.31
4	2.99%	21.40
5	4.00%	19.55
6	4.99%	16.86
7	5.99%	14.93
8	7.00%	12.63
9	7.99%	11.01
10	9.00%	9.69
11	10.00%	8.11

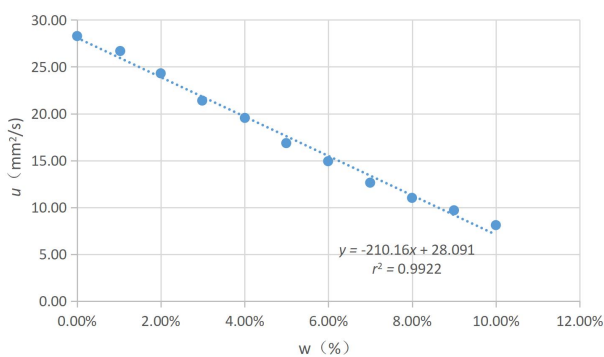


图 5 含己烷油标准溶液与运动粘度标准曲线

## 3 讨论与结论

本研究采用重量法, 以旋转蒸发仪测定含油己烷中的油含量, 经四次平行测试, 其相对标准偏差(RSD)为 1.05%, 加标回收率介于 95%~105% 之间, 展现出良好的精密度与准确性。同时, 运用 FTIR 和  $^1\text{H-NMR}$  对分离出的油进行定性分析, 结果表明该样品主要成分为长链烷烃, 与白油的光谱性质高度相符。

在含己烷油中己烷含量的测试上, 同样借助旋转蒸发仪, 四次平行测试的 RSD 为 2.75%, 加标回收率保持在 95%~

105%。通过 GC 对分离的己烷定性, 得出其主要成分与回收己烷的保留时间完全一致, 进一步确保了测试结果的可靠性。

此外, 通过配制 0%~10% 不同己烷浓度的含己烷油样品, 对其运动粘度进行测试, 成功构建了含己烷油中己烷含量与运动粘度的关系标准曲线,  $y = -210.16x + 28.091$ , 线性相关系数  $r^2 = 0.992$ 。

含油己烷中的油含量会直接影响己烷回收利用的工艺条件控制, 而含己烷油中的己烷含量又会对白油粘度产生影响, 进而影响浆液沉降速度。总体而言, 本研究成果为烯烃催化剂制备工艺条件的精准控制提供了坚实的理论支撑与数据依据, 对相关领域的生产实践具有重要的指导意义。

## 参考文献

- [1] 任丽. 薄膜蒸发技术在含油己烷分离中的应用[J]. 石油化工, 2024, 53(07): 988-991.
- [2] 沈涵雅, 常震宇, 崔亚利. 激光衍射法测定烯烃聚合催化剂粒度分散体系探究[J]. 工业催化, 2024, 32(05): 80-84.
- [3] 常震宇, 沈涵雅. 乙烯聚合催化机理研究综述[J]. 广州化工, 2024, 52(05): 21-24.
- [4] 梁庆霞, 王加宁, 周方圆, 等. 土壤中石油烃检测方法比较及降解动力学分析[J]. 中国环境科学, 2023, 43(08): 4194-4201.
- [5] 秦金来, 夏先知, 刘月祥, 等. DQC 催化剂的性能表征及工业应用[J]. 石油化工, 2011, 40(06): 650-654.
- [6] 戴益, 韦德帅, 董文慧, 等. 稀释剂配制的催化剂对丙烯聚合性能的影响[J]. 合成树脂及塑料, 2014, 31(03): 48-50.
- [7] 张瑶, 唐晓飞, 徐若干, 等. 油品运动粘度的影响因素探究[J]. 工业催化, 2021, 50(01): 24-31.
- [8] 杜传斌, 梁圣伟, 李健聪. 基于近红外光谱的液压油运动粘度快速分析[J]. 舰船电子工程, 2015, 10: 138-141.
- [9] 吴林生. 己烷油的开发与应用[J]. 齐鲁石油化工, 1992: 198-199.
- [10] 王勤. 含油污泥含油率及理化性质研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2022.
- [11] 余满林, 贺满江, 程亮, 等. 超声强化清洗含油污泥参数优化与机理分析[J]. 当代化工, 2023, 52(07): 1610-1614.
- [12] 刘喆, 宋小卫, 吴晓凤, 等. 正己烷中石油类标准物质的探讨及分析[J]. 计量科学与技术, 2021, 65(06): 39-44, 33.
- [13] 王宇. 地下输油管道泄漏污染物迁移与残留实验研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2015.
- [14] 杜玉栋, 何秀艳. 提高白油中给电子体纯度测定重复性[J]. 石油化工应用, 2017, 36(08): 132-135.
- [15] 国家标准局. 石油产品运动粘度测定法和动力粘度计算法: GB/T 265—1988[S]. 北京: 中国标准出版社, 1988.