



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101977944 A

(43) 申请公布日 2011. 02. 16

(21) 申请号 200980109604. 7

C08F 10/14 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 02. 18

(30) 优先权数据

61/040, 855 2008. 03. 31 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 09. 17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/034391 2009. 02. 18

(87) PCT申请的公布数据

W02009/123800 EN 2009. 10. 08

(71) 申请人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 M·P·哈格米斯特 江培军

M·M-S·乌 N·杨

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 杨立芳

(51) Int. Cl.

C08F 10/08 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

剪切稳定的高粘度 PAO 的制备

(57) 摘要

本发明涉及通过使 α -烯烃进料与单中心金属茂催化剂在混流式或连续搅拌釜反应器中接触以制备高粘度润滑剂基料的方法。

1. 一种制备高粘度 PAO 基料的方法,包括在混流式或连续搅拌釜反应器 (CSTR) 操作中使包含单中心金属茂和非 - 配位阴离子的催化剂体系与包含烯烃的进料接触,所述混合烯烃选自具有 4-18 碳数 (C4-C18) 的至少一种线型 α - 烯烃,和获得适合用作润滑剂并且特征在于约 3- 约 10,000cSt 的 KV_{100} 和小于 2.5 的 MWD 的产品。

2. 权利要求 1 的方法,其中在所述接触前,所述烯烃进料特征在于小于 10ppm 的水含量。

3. 根据前述权利要求任一项的方法,包括将来自所述 CSTR 反应器的粗产物氢化并且然后获得适合用作润滑剂的产品步骤。

4. 根据前述权利要求任一项的方法,包括以下步骤:将来自所述 CSTR 的粗产物过滤,获得特征在于具有小于 1000ppm 的具有 > 4 微米平均直径的颗粒和小于 1ppm 的金属 Al、Zr、Si 和 B 的每一种的产品。

5. 根据前述权利要求任一项的方法,其中适合用作润滑剂共混物的所述产品的特征在于约 3- 约 300cSt 的 KV_{100} 、1.5-2.0 的 MWD 和 195-220 的粘度指数。

6. 根据前述权利要求任一项的方法,其中适合用作润滑剂的所述产品的特征在于约 20- 约 250cSt 的 KV_{100} 和 1.5-2.0 的 MWD。

7. 根据前述权利要求任一项的方法,其中适合用作润滑剂的所述产品的特征在于约 90- 约 160cSt 的 KV_{100} 和 1.5-2.0 的 MWD。

8. 根据权利要求 1-4 任一项的方法,其中适合用作润滑剂的所述产品的特征在于约 250- 约 900cSt 的 KV_{100} 和 1.5-2.0 的 MWD。

9. 根据权利要求 1-4 任一项的方法,其中适合用作润滑剂的所述产品的特征在于约 300cSt- 约 650cSt 的 KV_{100} 和 1.5-2.0 的 MWD。

10. 根据权利要求 1-9 任一项的方法,其中所述烯烃进料是基本上由 C10 和 C12 α - 烯烃组成的混合进料。

11. 根据权利要求 1-9 任一项的方法,其中所述烯烃进料是基本上由 C6 和 C12 α - 烯烃组成的混合进料。

12. 根据权利要求 1-9 任一项的方法,其中所述烯烃进料是基本上由 C12 和 C14 α - 烯烃组成的混合进料。

13. 根据权利要求 1-9 任一项的方法,其中所述烯烃进料是基本上由 C6、C10 和 C14 α - 烯烃组成的混合进料。

14. 根据权利要求 1-9 任一项的方法,其中所述烯烃进料是由 C6、C10、C12 和 C14 α - 烯烃组成的混合进料。

15. 根据前述权利要求任一项的方法,包括:

(a) 使所述烯烃进料在分子筛上干燥,使得在所述接触前所述进料的水含量为小于 10ppm 的步骤;

(b) 使来自步骤 (a) 的烯烃进料与包含单中心金属茂催化剂、NCA 活化剂和三烷基铝共活化剂的催化剂体系在 CSTR 中接触以获得粗产物;

(c) 使来自步骤 (b) 的所述粗产物与所述催化剂体系分离;

(d) 将所述粗产物蒸馏以获得粗润滑剂范围的 PAO;

(e) 将所述粗润滑剂范围的 PAO 过滤,获得特征在于具有小于 1000ppm 的具有 > 4 微米

平均直径的颗粒和小于 1ppm 的金属 Al、Zr、Si 和 B 的每一种的产品。

16. 根据前述权利要求任一项的方法,其中适合用作润滑剂的所述产品的特征在于比由运算法则 $MWD = 0.2223 + [1.0232 * \log(100^\circ\text{C 下 cSt 计的 Kv})]$ 给出的小,更优选比由运算法则 $MWD = 0.41667 + [0.725 * \log(100^\circ\text{C 下以 cSt 计的 Kv})]$ 给出的小,仍然更优选比由运算法则 $MWD = 0.66017 + [0.44922 * \log(100^\circ\text{C 下以 cSt 计的 Kv})]$ 给出的小至少 10% 的 MWD。

17. 通过权利要求 1 的方法制备的润滑剂,其中所述润滑剂在齿轮油、轴承油、循环油、压缩机油、液压油、涡轮机油或机器油脂中。

18. 权利要求 17 的润滑剂,进一步包括将所述润滑剂用于湿式变速箱、离合器系统、鼓风机轴承、风轮机变速箱、煤炭粉碎机驱动器、冷却塔变速箱、干燥炉驱动器、造纸机驱动器或旋转螺杆压缩机。

剪切稳定的高粘度 PAO 的制备

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于 2008 年 3 月 31 日提交的临时申请 No. 61/040,855 的优先权,该公开内容全文引入作为参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及高粘度聚 α -烯烃 (PAO) 的制备。

背景技术

[0004] 润滑剂粘度是设备制造者和汽车生产者考虑的重要要素。润滑剂的粘度与使用中形成的保护性润滑剂膜的厚度直接相关。润滑剂的粘度还影响其在被润滑的设备中小的通路中的循环速率。设备组件因此被特定选择和设计以与特定粘度的润滑剂一起使用。因此对于润滑的设备的合适工作而言,合适粘度的保持是极度重要的。

[0005] 希望使用中的润滑剂耐分解。润滑剂通过许多不同的机理或路径分解:热、氧化和水解机理是公知的。在热和水解分解期间,润滑剂通常分解成较小的碎片。在氧化分解期间,通常形成较高分子量的污泥。在这些路径的每一种中,还形成副产物,通常是酸。这些副产物可以催化进一步的分解,导致不断增加的分解速率。

[0006] 由于润滑剂粘度被多种分解路径影响,并且润滑剂粘度的保持是关键性的,因此在几乎所有润滑剂应用中频繁检验润滑剂粘度。将使用中的粘度与新鲜油粘度比较以检测分解的偏差指标。粘度增加和粘度降低均是潜在的润滑剂分解的迹象。

[0007] 在工业润滑剂应用中,润滑油粘度通过 ISO 粘度等级分类。ISO 粘度等级标准具有集中在指定粘度周围 $\pm 10\%$ 的范围。例如,具有 198cSt 和 242cSt 粘度的润滑剂将被认为刚好处于 ISO VG 220 规格的等级内。落在 ISO VG 规格之外的润滑剂仍然可能是使用中有效的润滑剂。然而,由于已知的分解机理导致粘度变化,因此许多设备所有者将更换落在 ISOVG 范围之外的润滑剂。该决定也可能被一些因素例如设备担保或保险要求驱使。这些考虑可能对于昂贵的工业设备而言非常重要。润滑剂相关的故障的停工期成本也可能在润滑剂更换决定中起作用。如果停工期相对于润滑剂成本而言非常昂贵,则通常将使用更严厉的标准用于润滑剂更换。

[0008] 其它润滑剂,例如汽车发动机润滑剂或传动液或汽车齿轮油或者车轴润滑剂或油脂,也通过如 SAE(汽车工程师协会)J300 或 J306 规格或 AGMA(美国齿轮生产者协会)规格所述的不同粘度范围分类。这些润滑剂将具有与前面段落中所述的工业润滑剂相同的问题。

[0009] 优质润滑剂的一个优点是延长的寿命的潜能,减少了更换间隔。延长的润滑剂寿命是弥补优质润滑剂的较高初始供应成本的一个特征。为了实现延长的润滑剂寿命,优质润滑剂必须在使用中表现出更稳定的粘度。使用较高质量的基料和先进的添加剂体系,这些润滑剂抵抗热、氧化和水解侵袭的影响。

[0010] 然而除了上述粘度变化的化学机理,粘度变化的另一种机理是机械性质。当润滑

剂分子在设备中的高剪切区域中破裂时,由于润滑剂中严重的剪切应力而出现粘度损失。这些区域存在于许多负载的齿轮、辊柱轴承或高 rpm 的发动机活塞中。当润滑剂循环通过这些区域时,润滑剂基料分子的不同部分经受不同的机械应力,造成分子永久地分解成较小的片段,导致润滑剂粘度降低。由于它们的高分子量组分,因此对于高粘度润滑剂基料而言该剪切粘度分解特别有问题。

[0011] 剪切退化 (sheared-down) 的润滑剂仍然可能保持优良的耐热分解性、耐氧化分解性或耐水解分解性,然而出于之前描述的相同原因例如由于担保、保险或停工期预防,具有范围外的粘度的润滑剂可能导致过早的更换。另一方面,剪切退化的润滑剂可能引发其它不希望的分解过程例如氧化、水解等,导致减少的润滑剂寿命。因此希望避免由于机械机理以及上述化学机理的粘度损失。

[0012] 需要长时间抵抗机械故障的一个重要例子在风轮机变速箱中。一般而言,这些采用缓慢移动的高度负载的齿轮工作,并且因此非常容易遭受机械故障。另外,风轮机往往位于不易接近的位置例如北海。机械故障的易受性和不易接近性也存在于许多液压应用中。因此,将非常希望拥有用于风轮机变速箱、液压应用等的润滑剂,其中该润滑剂在非常长的时间内具有高的耐机械故障性。

[0013] 由于润滑剂或润滑剂基料的机械剪切退化的粘度损失可以通过几种方法,包括根据 CEC L-45-T-93 程序的锥形辊柱轴承 (TRB) 试验、Orbahn (ASTM D3945) 或声速剪切试验 (ASTM D2603), 测量。与其它剪切试验相比,TRB 试验被认为更好地与粘性流体的实际场地剪切稳定性性能相关。

[0014] 确定基料的剪切粘度分解的易受性的一个重要变量是它的分子量分布 (MWD)。分子量分布 (MWD), 被定义为重均 MW 与数均 MW 的比例 ($= M_w/M_n$), 可以使用具有已知分子量的聚合物作为校正标准通过凝胶渗透色谱 (GPC) 测量。一般而言,具有较宽 MWD 的基料比具有较窄 MWD 的基料更容易剪切粘度分解。这是因为宽 MWD 基料通常具有较高的高分子量级分,其比具有少得多的高分子量级分的窄 MWD 基料更容易在高应力区域中分解。

[0015] 因此为了获得剪切稳定的润滑剂,希望具有窄 MWD。实现窄 MWD 的一种方式是被 Sinn 和 Kaminsky 发现的基于早期过渡金属 (Zr、Ti、Hf) 与甲基铝氧烷 (MAO) 的金属茂催化剂。在金属茂催化剂于 1980 年出现后不久,它们优于常规的多中心 Ziegler-Natta 和铬催化剂的优点得到认可。因此,它们是表现出使烯烃单体聚合的特别能力、制得窄分子量分布 (小于或等于约 2 的 MWD) 和窄化学组成分布的均匀聚合物和共聚物、同时控制所得聚合物链结构的高度活性催化剂。

[0016] W01999067437 公开了使用具有 100 : 1-10,000 : 1 的 Al/ 金属茂摩尔比的 MAO 活化的金属茂,得到当在多级传动油配制剂中与聚甲基丙烯酸酯相比具有优良剪切稳定性的聚-1- 癸烯。其中描述的产品以间歇模式制备,并且与使用其它加工方法改进流体的分子量分布和剪切稳定性没有区别。

[0017] 单中心金属茂催化剂用于多种 α - 烯烃进料的低聚是本身已知的,例如在 W02007/011832、W02007/011459、W02007/011973 和 PCT/US2007/010215 中。

[0018] 之后高度寻求与目前获得的相比对上述各种分解机理具有更高稳定性,并且其本身或者共混物能够符合工业规格例如 ISO VG 和 SAE 等级的润滑剂。

[0019] 本发明人惊奇地发现,通过使 α - 烯烃进料与单中心金属茂催化剂在混流式或连

续搅拌釜反应器 (a mixed flow or continuous stirred tank reactor) 中接触可以制备高剪切稳定的润滑剂基料。

发明内容

[0020] 发明概述

[0021] 本发明涉及通过使 α -烯烃进料与单中心金属茂催化剂在混流式或连续搅拌釜反应器中接触制备高粘度润滑剂基料的方法。

[0022] 在实施方案中, 获得具有窄 MWD 和改进的剪切稳定性中的至少一种的润滑剂基料。

[0023] 当参考下面的详述、优选实施方案、实施例和附属的权利要求时, 这些和其它目的、特征和优点将变得明显。

[0024] 发明详述

[0025] 根据本发明, 使单中心金属茂催化剂与进料在混流式或连续搅拌釜反应器 (CSTR) 操作中接触以制备高粘度润滑剂范围的 PAO 基料。

[0026] 这里使用的术语“高粘度 PAO”是指具有在 100°C 下测量的大于 10cSt 至约 10,000 的运动粘度 (KV_{100}) 的聚 α -烯烃, 并且“低粘度 PAO”是指具有至多 10cSt 的 KV_{100} 的聚 α -烯烃。

[0027] 在实施方案中, 获得具有窄 MWD 和改进的剪切稳定性中的至少一种的润滑剂基料。

[0028] 连续搅拌釜反应器

[0029] 连续搅拌釜反应器 (CSTR) 是本身公知的。以前研究了反应器设计和操作对分子量分布的影响, 但反应器操作将如何影响 MWD 没有简单的结论, 如 J. Applied Chem., 1, 227 [1951] 中所述。CSTR 操作和其它反应器操作的其它论述可以在 Perry's Chemical Engineers' Handbook, 第 7 版, 23-36 CHEMICAL REACTORS, 或 K. G. Denbigh, Trans. Faraday Soc, 43, 648 (1947) 或者 Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, 第 2 版, 1972 John Wiley and Sons. p. 196 中找到。

[0030] 在半间歇操作模式或在连续搅拌釜反应器 (CSTR) 操作中, 反应可以在 0°C -200°C 的聚合温度下进行, 停留时间可以为 1 分钟 -20 小时。金属茂装载量为 1g 催化剂 /1,000g 烯烃 -1g 催化剂 /600,000g α -烯烃。操作压力可以为大气压至 1000psig。任选地, 当反应器以部分填充的模式操作时基于反应器液面上空间 (head space) 中的总压, 氢气分压可以为 1psi-200psi, 或者在液体填充的反应器操作模式中氢气浓度为 1-30,000ppm。在实施方案中, 操作条件是: 聚合温度: 40-150°C, 停留时间: 1 小时 -4 小时, 催化剂装载量 1g/10,000g-500,000g 进料烯烃。操作压力: 大气压至 500psig。

[0031] 进料

[0032] PAO 包括公知类型的通过线型 α -烯烃 (LAO) 单体的催化低聚 (聚合成低分子量产物) 制备的烃。这些典型地从 1-己烯到 1-十四碳烯, 尽管通常优选 1-癸烯。根据本发明的方法的特别的优点之一在于在实施方案中, 改进不仅仅限于纯的 1-癸烯作为进料, 而且适用于宽范围的混合 α -烯烃作为进料, 包括包含 1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯和 1-十四碳烯的一种或多种的进料。

[0033] 当使用混合进料时,一种可接受的混合进料(在多个反应器情形中进入第一反应器或者在半间歇模式情形中进入单个反应器)为1-己烯、1-癸烯、1-十二碳烯和1-十四碳烯的混合物。可以使用所有比例的混合物,例如约1wt% - 约90wt% 1-己烯、约1wt% - 约90wt% 1-癸烯、约1wt% - 约90wt% 1-十二碳烯,和约1wt% - 约90wt% 1-十四碳烯。在优选实施方案中,1-己烯以约1wt%或2wt%或3wt%或4wt%或5wt%至约10wt%或20wt%的量存在,1-癸烯以约25wt%或30wt%或40wt%或50wt%至约60wt%或70wt%或75wt%的量存在,1-十二碳烯以约10wt%或20wt%或25wt%或30wt%或40wt%至约45wt%或50wt%或60wt%的量存在,和1-十四碳烯以1wt%或2wt%或3wt%或4wt%或5wt%或10wt%或15wt%或20wt%或25wt%至约30wt%或40wt%或50wt%的量存在。构思了从刚才公开的任何下限到任何上限的范围,例如约3wt% - 约10wt% 1-己烯或约2wt% - 约20wt% 1-己烯,约25wt% - 约70wt% 1-癸烯或约40wt% - 约70wt% 1-癸烯,约10wt% - 约45wt% 1-十二碳烯或约25wt% - 约50wt% 1-十二碳烯,和约5wt% - 约30wt% 1-十四碳烯或约15wt% - 约50wt% 1-十四碳烯。构思了许多其它范围,例如由实施例中说明的那些加上或减去5%(±5%)的范围。

[0034] 尽管可能存在微小比例的其它线型 α -烯烃(LAO)例如1-辛烯,但在上述实施方案中混合进料(或者接触低聚催化剂和促进剂的 α -烯烃混合物)基本上由1-己烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯组成,其中术语“基本上由...组成”(“基本上由...组成”或类似物)采用它的普通含义,使得不存在将影响本发明的基本和新颖特征的其它LAO(或者不存在其它物质)。在仍然另一个优选实施方案中,进料(或 α -烯烃混合物)由1-己烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯组成,这是指不存在其它烯烃(允许不可避免的杂质)。

[0035] 可用于本发明的另一种混合进料是1-己烯、1-癸烯和1-十四碳烯的混合进料。可以使用所有比例的混合物,例如约1wt% - 约90wt% 1-己烯、约1wt% - 约90wt% 1-癸烯,和约1wt% - 约90wt% 1-十四碳烯。在优选实施方案中,1-己烯以约1wt%或2wt%或3wt%或4wt%或5wt%至约10wt%、20wt%、25wt%或30wt%的量存在,1-癸烯以约25wt%或30wt%或40wt%或50wt%至约60wt%或70wt%或75wt%的量存在,和1-十四碳烯以1wt%或2wt%或3wt%或4wt%或5wt%或10wt%或15wt%或20wt%或25wt%至约30wt%或40wt%的量存在。构思了从刚才公开的任何下限到任何上限的范围。

[0036] 本发明还构思了两种LAO的混合进料。这种两组分进料可以是1-己烯和1-癸烯、1-己烯和1-十二碳烯、1-癸烯和1-十二碳烯、1-癸烯和1-十四碳烯,或者1-十二碳烯和1-十四碳烯的共混物。对于该两种LAO混合进料,每一组分可以1-99wt%的量存在,两种组分的优选范围为10-90wt%、15-85wt%、20-80wt%或30-70wt%。

[0037] 在另一些实施方案中,烯烃进料基本上由单种LAO例如1-癸烯或1-十二碳烯组成。

[0038] 特别有利的进料包括描述于W02007/011832中的那些C4-C18 α -烯烃源,例如来自乙烯生长方法、来自费-托合成、来自蒸汽或热裂化方法、合成气合成的 α -烯烃,来自精炼厂操作的包含1-丁烯的C4料流例如Raff-1或Raff-2料流等。

[0039] 在一个实施方案中,将用于进料中的烯烃共同送入反应器。在另一个实施方案中,将烯烃单独送入反应器。在每一情形中,也可以将催化剂/促进剂相对于彼此和相对于LAO类物质而言单独或一起送入。

[0040] 催化剂体系

[0041] 催化剂体系包含金属茂化合物与活化剂。金属茂可以是桥连或未桥连的,并且其可以是内消旋、外消旋的,或具有 C₁ 对称、C_{2v} 对称或 C_s 对称的金属茂,或它们的混合物。出于本发明的目的,术语“催化剂体系”包括单中心金属茂催化剂和活化剂对。当“催化剂体系”用于描述活化之前的该对时,其是指未活化的催化剂(预催化剂)以及活化剂和任选的共活化剂(例如三烷基铝化合物)。当其用于描述活化后的该对时,其是指活化催化剂和活化剂或者其它电荷平衡结构部分。此外,该活化的“催化剂体系”可以任选地包含共活化剂和/或其它电荷平衡结构部分。

[0042] 单中心金属茂催化剂

[0043] 适用于本发明方法的催化剂包括例如描述于 W02007/011832、W02007/011459 和 W02007/011973 中的单中心金属茂催化剂体系。优选的金属选自第 4 族过渡金属,优选锆(Zr)、铪(Hf)和钛(Ti)。

[0044] 用于本发明的优选单中心催化剂包括甲硅烷基-锆络合物的外消旋混合物,例如二甲基·二甲基甲硅烷基双[四氢茛基]合锆。二氯同型物(analogues)也是优选的催化剂。

[0045] 还优选部分或全部氢化的茛基环。

[0046] 优选的单中心催化剂还可以包括桥连的(环戊二烯基)(9-茛基)ZrCl₂或它们的同型物。

[0047] 用于本发明的优选单中心催化剂包括催化剂例如外消旋二氯·二甲基甲硅烷基双(4,5,6,7-四氢茛基)合锆或外消旋二甲基·二甲基甲硅烷基双(4,5,6,7-四氢茛基)合锆、外消旋二氯·二甲基甲硅烷基双(茛基)合锆或外消旋二甲基·二甲基甲硅烷基双(茛基)合锆、外消旋二氯·乙叉基双(4,5,6,7-四氢茛基)合锆或外消旋二甲基·乙叉基双(4,5,6,7-四氢茛基)合锆、外消旋二氯·乙叉基双(茛基)合锆或外消旋二甲基·乙叉基双(茛基)合锆、内消旋二氯·二甲基甲硅烷基双(4,5,6,7-四氢茛基)合锆或内消旋二甲基·二甲基甲硅烷基双(4,5,6,7-四氢茛基)合锆、内消旋二氯·二甲基甲硅烷基双(茛基)合锆或内消旋二甲基·二甲基甲硅烷基双(茛基)合锆、内消旋二氯·乙叉基双(4,5,6,7-四氢茛基)合锆或内消旋二甲基·乙叉基双(4,5,6,7-四氢茛基)合锆、内消旋二氯·乙叉基双(茛基)合锆或内消旋二甲基·乙叉基双(茛基)合锆。其它优选的单中心催化剂包括具有不同程度的取代茛基配体的上述外消旋或内消旋催化剂。其它优选的催化剂包括二氯·二苯基亚甲基(环戊二烯基)(9-茛基)合锆、二甲基甲硅烷基(环戊二烯基)(9-茛基)ZrCl₂或二苯基甲硅烷基(环戊二烯基)(9-茛基)合锆。

[0048] 其它优选的金属茂包括未桥连的金属茂例如二氯·双(环戊二烯基)合锆、二甲基·双(环戊二烯基)合锆、二氯·双(1,2-二甲基环戊二烯基)合锆、二甲基·双(1,2-二甲基环戊二烯基)合锆、二氯·双(1,3-二甲基环戊二烯基)合锆、二甲基·双(1,3-二甲基环戊二烯基)合锆、二氯·双(1,2,3-三甲基环戊二烯基)合锆、二甲基·双(1,2,3-三甲基环戊二烯基)合锆、二氯·双(1,2,4-三甲基环戊二烯基)合锆、二甲基·双(1,2,4-三甲基环戊二烯基)合锆、二氯·双(1,2,3,4-四甲基环戊二烯基)合锆、二甲基·双(1,2,3,4-四甲基环戊二烯基)合锆、二氯·双(五甲基环戊二烯基)合锆、二甲基·双(五甲基环戊二烯基)合锆,和其它取代的同型物。

[0049] 活化剂

[0050] 活化剂可以是非-配位阴离子 (NCA) 活化剂或三烷基铝化合物例如甲基铝氧烷 (MAO)。出于本发明和其中的权利要求书的目的, 非配位阴离子 (NCA) 被定义为是指不与催化剂金属阳离子配位或者仅与金属阳离子弱配位的阴离子。NCA 足够弱地配位, 使得中性路易斯碱例如烯属或炔属不饱和单体可以将其从催化剂中心替换。可与催化剂金属阳离子形成相容的弱配位络合物的任何金属或准金属可以用于或含于非配位阴离子中。合适的金属包括, 但不限于, 铝、金和铂。合适的准金属包括, 但不限于, 硼、铝、磷和硅。非配位阴离子的亚类包括化学计量活化剂, 其可以是中性或离子的。术语离子活化剂和化学计量离子活化剂可互换使用。同样, 术语中性化学计量活化剂和路易斯酸活化剂可互换使用。

[0051] 用于本发明的优选活化剂是 NCA, 优选例如描述于 U. S. 7, 279, 536 或描述于 W02007/011832 中的一类。这些活化剂是本身公知的。

[0052] 更优选的 NCA 是 $C_{32}H_{12}F_{20}NB$ (四(五氟苯基)硼酸 n, n -二甲基苯铵)。

[0053] 通常, 催化剂体系还包括共活化剂, 其通常为三烷基铝化合物。该三烷基铝化合物也可以有效地用作反应器系统的杂质或毒物清除剂。最优选的三烷基铝化合物是三异丁基铝、三正辛基铝或三正己基铝或三正癸基铝、三正辛基铝等。

[0054] 用于反应器系统的其它组分可以包括惰性溶剂、催化剂稀释剂等。这些组分也可以在操作期间循环。

[0055] 润滑油产品分离

[0056] 当聚合或低聚反应进行至预定的阶段例如 70 或 80 % 或 90 % 或 95 % 的 α -烯烃转化率时, 将反应器流出物从反应器排出。通常, 反应产物将以如 U. S. 专利申请公开 No. 2008/0020928 (具有 2006 年 7 月 19 日的优先权日; U. S. 临时申请 No. 60/831, 995) 的相同方式处理。在优选方式中, 将通过空气、 CO_2 或水或其它钝化剂引入到单独的反应容器中使催化剂失活。可以通过描述于上述 U. S. 专利申请公开 No. 2008/0020928 中的方法或者通过用含水碱或酸清洗随后以常规催化剂分离方法分离有机层来除去催化剂组分。在催化剂除去后, 流出物可以进行蒸馏以使未反应的进料烯烃、惰性溶剂和其它较轻质组分与较重质低聚产物分离。取决于聚合反应条件, 通过溴值 (ASTM D1159 方法或等效方法) 测量, 该低聚产品可以具有高的不饱和度。如果判断溴值过高, 则使重质低聚物级分经受加氢补充精制步骤以使溴值通常减小至小于 3 或小于 2 或小于 1, 取决于加氢补充精制条件和 PAO 基料所希望的应用。典型的氢化步骤可以在许多公开的 PAO 生产方法的专利和文献中找到。有时, 当 PAO 产品具有非常高的分子量或者在聚合步骤期间使用氢气时, 分离的 PAO 产品将自然地具有非常低的溴值或不饱和度, 该产品可以直接用于许多应用, 不需要单独的氢化步骤。

[0057] 从反应器流出物直接分离或者从轻质级分进一步分馏的轻质级分包含未转化的 α -烯烃。该轻质级分可以在有或没有任何净化的情况下循环到聚合反应器中用于进一步转化成润滑油产品。或者该级分原样或者合适的级分在通过装有典型的极性组分去除剂例如活化氧化铝、分子筛或其它活性吸收剂的进料预处理塔之后可以循环到聚合反应器中。该预处理塔可以从催化剂残渣或其它杂质中除去任何杂质。作为选择, 在进料纯化塔之前该级分可与新鲜进料烯烃合并。

[0058] 循环的进料烯烃料流

[0059] 取决于转化率、反应中使用的惰性组分和溶剂的量, 来自反应器流出物的包含

未反应的烯烃的级分的量为新鲜进料烯烃的 1% -70%。通常,该量为新鲜进料烯烃的 5% -50%,并且更通常为 5% -40%。包含未反应的烯烃的该级分可以任选地以 100% 循环到聚合反应器中,或者有时仅仅部分级分,99% -20%,作为选择 95% -40%,或作为选择 90% -50% 循环到聚合反应器中。待循环的该级分的量取决于级分的组成和聚合反应器可以容许多少惰性的组分或溶剂。通常,循环的量越高,总的润滑油产率越好,并且 α - 烯烃应用越好,以及方法经济性越好。

[0060] 来自反应器流出物的包含未反应的烯烃的级分可以本身循环到聚合反应器中;或者更通常地,未反应的烯烃级分与一些新鲜的 α - 烯烃共同送入聚合反应器。全部进料中循环的未反应烯烃级分的重量%为 0% -100%。更通常地,重量%为 0.1% -70%,或作为选择 0.5% -50% 或者作为选择 1% -30%。或者在连续操作期间,该重量%可以取决于选择的转化程度、产品粘度、净化料流的程度等变化。有时当制备高粘度产品时,使用较高百分比的循环料流减小反应器粘度和增强反应器控制。

[0061] 包含未反应的烯烃的级分通常包含进料 α - 烯烃、内烯烃或者二或三取代的烯烃、起始 α - 烯烃的小低聚物和其它惰性组分,例如溶剂和稀释剂等。在该循环料流中,内烯烃、二、三取代的烯烃、溶剂和稀释剂的量通常为比新鲜进料烯烃更高的浓度。换句话说,反应性 α - 烯烃的量通常低于新鲜进料烯烃。 α - 烯烃的量可以为 2% -80% 并且通常不超过 70%。然而令人惊奇地,我们发现包含少量 α - 烯烃的该级分可以采用与新鲜进料类似的方式在金属茂催化剂上伴随着高润滑油产率和高催化剂生产能力转化成高质量润滑油基料。此外,得自该循环的烯烃料流或者循环的烯烃料流与新鲜进料的混合物的产品性能与 100% 新鲜进料类似,或者在一些情形中产品可以有利地具有较低粘度。

[0062] 实验

[0063] 通过参考以下实施例,可以更好地理解本发明和由此实现的将获得的另外优点。这些实施例应该仅被看作是本发明的解释而不是限制,并且知晓本公开内容的本领域普通技术人员将理解除了本文中特别列举的那些,许多其它应用是可能的。

[0064] 在 SouthWest Research Institute in San Antonio, TX, 使用 CECL-45-A-99 程序在 20 小时产生剪切稳定性数据 (TRB 试验)。在该试验期间,在装入 Four-Ball EP 试验机中的锥形辊柱轴承中试验油。浸入 40ml 试验流体的锥形辊柱轴承在 60°C 下伴随着 5000 牛顿的负荷在 1475rpm 下旋转 20 小时的标准持续时间。当试验结束时,测量使用的流体的粘度并且由试验之前和之后的样品粘度计算%粘度损失。通过使试验持续时间延长至 100 或 200 小时,可以增加 TRB 试验的严格性。

[0065] 如 p. 115-144, Chapter 6, The molecular Weight of Polymers in "Principles of Polymer Systems" (Ferdinand Rodrigues, McGraw-Hill Book, 1970) 中所述,可以使用具有已知分子量的聚合物作为校准标准通过凝胶渗透色谱 (GPC) 测量被定义为重均 MW 与数均 MW 的比例 ($= M_w/M_n$) 的分子量分布 (MWD)。

[0066] 本发明人还发现 MWD 分布应该是比运算法则 $MWD = 0.2223 + [1.0232 * \log(100^\circ\text{C 下以 cSt 计的 Kv})]$ 小至少 10% 的粘度的函数。更优选地, mPAO 将具有比运算法则: $MWD = 0.41667 + [0.725 * \log(100^\circ\text{C 下以 cSt 计的 Kv})]$ 小的分子量分布。最优选地, mPAO 将具有分子量分布运算法则: $MWD = 0.66017 + [0.44922 * \log(100^\circ\text{C 下以 cSt 计的 Kv})]$ 。

[0067] 实施例 1-6

[0068] 以下试验在连续反应器中进行。这些试验说明了使用非配位阴离子 (NCA) 作为活化剂、高润滑油产率和 / 或窄分子量分布。试验中使用的 1- 癸烯和甲苯通过 5 埃分子筛纯化。

[0069] 使用的金属茂催化剂是二甲基 • 二甲基甲硅烷基双 [四氢茛基] 合锆。

[0070] 使用的活化剂是四 (五氟苯基) 硼酸 N, N- 二甲基苯铵。

[0071] 通过使金属茂与活化剂在甲苯溶液中预混得到 0.8 微摩尔催化剂 /ml 溶液来制备催化剂溶液。试验以串联双反应器连续溶液方法进行。两个反应器是 1- 升高压釜反应器。所有进料在固定速率下连续引入第一反应器。将两个反应器控制在相同反应温度下。将催化剂溶液、清除剂三正辛基铝 (TNOA) 溶液和纯化的 1- 癸烯连续泵送入加热至反应温度的搅拌的 1 升不锈钢高压釜。将反应产物从高压釜连续排出、骤冷并且用水清洗。将有机层在高温下进一步蒸馏以除去任何 C20 和较轻质组分。然后使用 1wt% 于硅藻土上的 Ni- 催化剂在 200°C, 800psi (5.5MPa) 氢气压力下将残油氢化 4 小时。氢化后所有样品的溴值远远低于 1。反应条件和氢化的最终润滑油性能概述于下表 1 中。该组数据说明在高生产能力下可以产生宽的粘度范围。并且, 这些数据表明可以产生 86% -51% 的宽范围 mm 含量。该数据进一步说明通过 GPC 分析的润滑油产品的 MWD 全部非常窄。

[0072] 表 1. 通过 CSTR 反应器的 1- 癸烯聚合

[0073]

实施例 No.	1	2	3	4	5	6
反应温度, °C	50	60	70	80	90	100
进料速率						
1-癸烯, ml/min	40	40	40	40	40	40
金属茂(二甲基), mol/min	2.39E-06	2.39E-06	3.73E-06	3.73E-06	3.73E-06	3.73E-06
活化剂, mol/min	1.20E-06	1.20E-06	1.87E-06	1.87E-06	1.87E-06	1.87E-06
清除剂 TNOA, mol/min	7.57E-10	7.57E-10	9.10E-10	9.10E-10	9.10E-10	9.10E-10
微克金属茂/g 1-C10	33.7	33.7	52.6	52.6	52.6	52.6
试验时间, 小时	2	1	1	1	1	na
% 转化率	73.9	81.4	85.8	94.6	98.5	na
% 润滑油选择性	95.1	97.1	94.3	96.5	93.1	89.0
氢化润滑油性能						
KV@100°C, cSt	295.206	169.073	79.489	26.543	14.89	11.198
KV@40°C, cSt	3002.31	1617.989	696.789	197.18	99.737	70.364
VI	249	225	197	169	155	150
PP	-30	-30	-33	-48		-57
通过GPC的分子量						
Mn	6103	4537	3182	1964	1516	1309
Mw	10732	7579	4823	2586	1760	1493
MWD	1.758	1.671	1.516	1.317	1.161	1.140

[0074] 将在该 CSTR 反应器中和金属茂催化剂制备的两种聚烯烃样品 - 实施例 1 和 2 与根据美国专利 No. 4, 827, 064 中报道的大多数间歇或半间歇操作的程序制备的两个对比例 1 和 2 的流体比较。它们具有可比的 100°C 粘度、VI 和倾点, 但具有更宽的分子量分布。

[0075] 当这些实施例进行标准 TRB 剪切稳定性试验时, 实施例 1 和 2 的流体不具有或具有极少的粘度变化。相反, 具有宽 MWD 并且通过非 -CSTR 方法制备的对比流体具有高的粘度损失量。

[0076] 表 2. 剪切稳定性比较

[0077]

	实施例 1	对比例 1	实施例 2	对比例 2
KV@100℃, cSt	295.206	300	169.073	150
KV@40℃, cSt	3002.31	3100	1617.989	1500
VI	249	241	225	218
PP	-30	-27	-30	-33
通过 GPC 的分子量				
Mn	6103	12911	4537	8546
Mw	10732	5091	7579	3758
MWD	1.758	2.536	1.671	2.388
% TRB 剪切粘度损失	0.77	18.70	0.22	9.35

[0078] 对比例 3-6

[0079] 对比例 3-6。在该组试验中,以间歇模式进行聚合。在 N₂ 气氛下将 50 克纯化的 1-癸烯装入反应器并且加热至反应温度。然后,加入包含 0.912 毫克 (mg) 金属茂外消旋-二氯·二甲基甲硅烷基双(四氢茛基)合锆、0.801mg 活化剂四(全氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯胺和溶于 5ml 纯化甲苯中的 63.6mg 三异丁基铝的催化剂溶液,同时将反应温度保持在设置温度的 ±2℃ 内。使反应进行 16 小时,然后加入水使催化剂失活并且清洗除去任何催化剂残渣。然后将剩余的有机层蒸馏以除去轻质溶剂或未反应的起始材料或者 1-癸烯二聚物。残余润滑油级分的性能概述于表 3 中。这些数据表明通过间歇模式制备的流体的分子量总是比以 CSTR 操作模式制备的流体更宽。

[0080] 表 3. 间歇模式加工

[0081]

对比例	3	4	5	6
温度, °C	35	65	70	70
微克金属茂 /g1-C10	18.24	18.24	9.12	19.08
Wt% 转化率	68.0	94.9	93.0	91.8
Wt% 润滑油选择性	95.7	97.0	99.2	96.2
润滑油性能				

V100℃, cSt	1095.24	194.61	115.66	72.53
V40℃, cSt	12502	1848.26	996.27	606.46
VI	310	226	211	191
倾点, °C		-28	-32	-38
Mn	12287	4458	3300	2909
Mw	25151	9094	6650	4718
MWD	2.05	2.04	2.02	1.62

[0082] 实施例 7

[0083] 实施例 7。与实施例 1-6 类似,除了包含 33wt% 1-己烯和 67wt% 1-十二碳烯的混合 α -烯烃和将反应温度保持在 55℃。所得产品具有以下性能:100℃ Kv = 185.1cSt; 40℃ Kv = 2106cSt; VI = 210; 倾点 = -30℃; Mn = 4583; Mw = 7864; MWD = 1.716。

[0084] 实施例 1-7 表明将 CSTR 方法与金属茂催化剂结合制得了具有显著改进的剪切稳定性的具有非常窄的 MWD 的产品。另外,这些实施例表明改进不限于纯的 1-癸烯作为进料,而且应用于宽范围的混合 α -烯烃作为进料,包括包含 1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯和 1-十六碳烯的一种或多种的进料。

[0085] 实施例 8

[0086] 使用 3A(mole) 分子筛在 30psig 氮气压力下将 25/60/15wt% 的 C6/C10/C14 LAO 的混合物纯化,并且然后送入 CSTR 设备同时保持相同的氮气压力。然后在 CSTR 操作期间在约 500lb/hr 速率下启动连续的 LAO 进料。从 (mole) 分子筛床出来并且进入反应器的 LAO 的水含量约为 5ppm。

[0087] LAO 在 (mole) 分子筛床中的停留时间约为 4 小时。

[0088] 进料纯化:在反应器之前通过商业的预活化 3A(mole) 分子筛纯化混合的 LAO 进料。在氮气下将分子筛装入进料纯化容器。首先以间歇模式用 LAO 进料混合物装满分子筛床。精密监控该操作在分子筛床中的任何放热。没有观察到放热。然后在 CSTR 操作期间在约 500lb/hr 速率下启动连续的 LAO 进料。从分子筛床出来并且进入反应器的 LAO 的水含量约为 5ppm。LAO 在分子筛床中的停留时间约为 4 小时。

[0089] 使用的金属茂催化剂是外消旋-二氯·二甲基甲硅烷基双[4,5,6,7-四氢茚基]合锆,使用的活化剂是四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯铵。使用三正辛基铝(TNOA)作为共活化剂。

[0090] 所有三种催化剂组分作为于甲苯中的溶液提供在双阀加压圆筒中。催化剂组分的浓度如下:

[0091] 金属茂:在甲苯中 1%

[0092] 活化剂:在甲苯中 0.1%

[0093] 共活化剂 :在甲苯中 25%

[0094] 在圆筒上保持约 15psi 的恒定氮气压力,并且使用提供约 5 分钟停留时间的管通过转子流量计将催化剂组分计量加入到反应器中。三种催化剂组分金属茂 / 活化剂 / 共活化剂的摩尔比为 1 : 1 : 10。

[0095] 反应器中催化剂组分的典型浓度 (纯的) 为 :

[0096] 金属茂 :10ppm

[0097] 活化剂 19ppm

[0098] 共活化剂 :80ppm

[0099] 将预先用氮气吹扫几小时的反应器用具有约 1000ppm 水含量的甲苯净化,并且然后用分子筛干燥的 LAO 进料 (具有小于 5ppm 水) 冲洗三次。在确定离开试验的反应器的 LAO 中水含量小于 10ppm 水后,反应器和 LAO 被认为干净并且干燥,并且准备用于启动反应步骤。

[0100] 在制备初始反应脚料后,启动 LAO、催化剂组分和 TNOA (作为清除剂) 的流动速率用于 CSTR 操作。试验期间的停留时间为 3 小时并且通过控制反应器的总重量控制来保持。反应器中的工作体积为 200 加仑。

[0101] 反应器温度设置点为 140° F (60°C)。调节热交换器上冷却水的流量,使得在 CSTR 操作期间温度从所希望的 140° F 设置点波动 $\pm 2^{\circ}$ F。通过折射率测量监控反应器中的转化率。试验期间的平均转化率约为 77%。使反应流出物样品在实验室中蒸馏以确定它的粘度。在 140° F 设置点周围进行小的反应器温度调节,得到所希望的 150cSt 粘度。聚合的 mPAO 粗产物首先收集在手提袋 (tote) 中,并且在将手提袋转移到油罐车之前将来自每一手提袋的样品蒸馏以确定产品粘度。

[0102] 反应期间,可以取用等分试样作为“手提袋”试验。在该操作期间,发现来自每一手提袋的蒸馏粘度处于 150cSt 目标值的 ± 10 cSt 之内;大多数手提袋具有目标值的 ± 5 cSt 之内的粘度。清楚地表明试验期间金属茂方法的稳固的粘度控制。

[0103] 反应骤冷

[0104] 通过加入水并且混合使来自反应器的聚合的 mPAO 粗产物骤冷。

[0105] CSTR 停机

[0106] 通过停止进料并且然后将水加入反应器以及混合来终止 CSTR 中的反应。该最终反应器排出材料的粘度处于 150cSt 规格内。

[0107] 催化剂过滤

[0108] 骤冷反应物料中的催化剂通过两套由纤维素玻璃 (Cellulose Glass) 与本领域本身已知的蜜胺树脂制成的可从 Cuno 商购获得的筒式过滤器 (10 微米绝对值) 过滤。

[0109] 粗产物从 CSTR 蒸馏

[0110] 与骤冷的催化剂分离后获得的粗产物的组成为 :

[0111] 组分 通过 GC 的 %

[0112] 己烯 5.0

[0113] 甲苯 2.0

[0114] 癸烯 13.9

[0115] 十四碳烯 3.5

[0116] C18-24 二聚物 0.5

[0117] mPAO 产品 75.1

[0118] 将该粗产物在单级薄膜蒸发器 (TFE) 中蒸馏。普通技术人员可以从商购获得的设备中选择合适的 TFE。TFE 期间典型的加工条件是：

[0119] 压力：10mmHg

[0120] 总体温度 (Bulk Temperature)：490° F

[0121] 热油温度：540° F

[0122] 在这些方法条件下，总的残余单体、溶剂和二聚物小于 1.0%。GC 表明在这些薄膜蒸发器温度和压力条件下没有裂化或热分解的迹象。

[0123] 尽管在该试验中使用单级 TFE，但两级连续闪蒸薄膜蒸发是优选的蒸馏模式。这将使产品裂化的任何问题最小化以及减少 / 消除轻质尾馏分 (ends) 的排放。

[0124] 氢化

[0125] 使 150cSt mPAO 在固定床氢化装置中氢化。典型的氢化温度约为 350° F 并且压力约为 250psig。氢化期间的流动速率为 1GPM 并且实现了 ~ 1.0 的溴值。

[0126] 抛光过滤

[0127] 最终过滤氢化的 mPAO 是必需的以减少颗粒数，特别是对于 > 4 微米的颗粒（平均直径）而言。抛光过滤涉及 Sparkler™ 过滤器（可从 Sparkler Filters, Inc. 商购获得）与硅藻土浸渍的滤纸和约 2 微米（绝对值，absolute）的袋滤器的组合。

[0128] 抗氧化剂加入

[0129] 将 150ppm Irganox L-57 加入过滤的 mPAO。

[0130] 最终产品的表征

[0131] 选择的最终 mPAO 产品的特性列于下面：

[0132] 倾点 -39C

[0133] 100C 粘度 158cSt

[0134] 40C 粘度 1729cSt

[0135] VI 204

[0136] 应用

[0137] 本发明的润滑油或油脂特别优选用于润滑滚动元件轴承（例如球轴承）、齿轮、循环润滑系统、液压装置、用于压缩气体的压缩机（例如往复、旋转和涡轮型空气压缩机，气体涡轮或其它方法气体压缩机）或者压缩液体的压缩机（例如冷冻机压缩机）、真空泵或金属加工机械，以及电应用，例如用于润滑在开关循环期间产生电弧的电开关或用于电连接器。

[0138] 本发明中公开的润滑剂或油脂组分大多数适用于其中希望一种或多种以下特性的工业机器的应用：宽的温度范围、稳定和可靠的操作、优良的保护、延长的操作时间、能量高效。本发明的油的特征在于性能的优良平衡，性能包括优良的高温和低温粘度、可流动性、优良的泡沫性能、剪切稳定性以及改进的耐磨特性、热和氧化稳定性、低摩擦、低牵引。它们可以用作齿轮油、轴承油、循环油、压缩机油、液压油、涡轮机油、用于所有类型机器的油脂，以及用于其它应用例如湿式离合器系统、鼓风机轴承、风轮机变速箱、煤炭粉碎机驱动器、冷却塔变速箱、干燥炉驱动器、造纸机驱动器和旋转螺杆压缩机 (rotary screw

compressor)。

[0139] 根据 ASTM D445 在所示的温度（例如 100℃或 -40℃）下测量运动粘度 (KV)。

[0140] 根据 ASTM D-2270 测量粘度指数 (VI)。

[0141] 根据 ASTM D5800 方法测量 Noack 挥发度,除了每年一次而不是每年两次进行温度计校正。

[0142] 根据 ASTM D5950 测量倾点。

[0143] 通过使用装有火焰电离检测器 (FID) 和毛细柱的 Hewlett Packard (HP) 5890 系列 II Plus GC 测量低聚物分布。

[0144] 除非本文中另外说明,本文中使用的术语的含义将采取它们在本领域中的普通含义;并且将特别参考由 Leslie R. Rudnick 和 Ronald L. Shubkin 编辑的 Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids, 第二版, Marcel Dekker (1999)。该参考物以及本文中引用的所有专利和专利申请、试验程序（例如 ASTM 方法等）和其它文献全文引入作为参考至这些公开内容与本发明一致并且其中允许该引入的所有权限的程度。注意本文中使用的商标由 TM 符号或®符号表示,这表示名称可以通过某些商标权保护,例如它们可以是各种权限的注册商标。还注意当本文中列出数值下限和数值上限时,构思了从任何下限到任何上限的范围。

[0145] 尽管特别描述了本发明的说明性实施方案,但将理解的是各种其它改进对于本领域那些技术人员而言将是明显的并且可以容易地由本领域那些技术人员作出,只要不偏离本发明的精神和范围。因此,附属的权利要求书的范围不意在限于本文中描述的实施例和说明书。