



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103666552 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 06

(21) 申请号 201210323278. 3

(22) 申请日 2012. 09. 04

(73) 专利权人 中国石油天然气股份有限公司

地址 100007 北京市东城区东直门北大街 9
号中国石油大厦

专利权人 华东理工大学

(72) 发明人 曾群英 王凤荣 高宇新 米普科

韩云艳 隋婷 徐显明 许胜

刘敏 王桂芝 于部伟 山义明

王力搏 赵晶莹 王亚丽 王秀绘

黄付玲 曹婷婷 李文鹏 王东军

韩云光 张宝军 孙淑坤 张永军

苑慧敏 郭峰 郭桂悦 朱玉玲

李浩 冯才华 孙晓娟 杜海

裴皓天 白玉洁 汲永刚 刘锐

刘剑

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

公司 11127

代理人 姚亮

(51) Int. Cl.

C10G 57/02(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102060646 A, 2011. 05. 18,

CN 101638455 A, 2010. 02. 03,

CN 102240563 A, 2011. 11. 16,

CN 1939590 A, 2007. 04. 04,

US 2927087 A, 1960. 03. 01,

审查员 吴成

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

一种中粘度聚 α -烯烃基础油的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种中粘度聚 α -烯烃基础油的制备方法,该方法在温度 $20^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、反应压力为 $0.1 \sim 1.4\text{MPa}$, α -烯烃/溶剂体积比为 $1:0 \sim 1:3$ 条件下,用碱改性 $\text{AlCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 固载催化剂催化 1-癸烯或 1-癸烯与 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{12}$ 的 α -烯烃齐聚反应 $2 \sim 12$ 小时,停止反应后,过滤催化剂,蒸馏水洗涤,常压蒸馏除去溶剂,减压蒸馏除去未反应 α -烯烃,得到 α -烯烃齐聚物基础油;所得聚 α -烯烃收率大于 60% ,齐聚物 100°C 运动粘度 $10.0 \sim 25.0\text{mm}^2/\text{s}$,齐聚物氯含量小于 2.0% 。

1. 一种中粘度聚 α -烯烃基础油的制备方法,其特征在于:在温度 $20^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、反应压力为 $0.1 \sim 1.4\text{MPa}$, α -烯烃 / 溶剂体积比为 $1:0 \sim 1:3$ 条件下,用碱改性的 $\text{AlCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 固载催化剂催化 1-癸烯或 1-癸烯与 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{12}$ 的 α -烯烃齐聚反应 $2 \sim 12$ 小时;停止反应后,过滤催化剂,蒸馏水洗涤,常压蒸馏除去溶剂,减压蒸馏除去未反应 α -烯烃,得到 α -烯烃齐聚物基础油;

其中,碱改性 $\text{AlCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 固载催化剂的氧化铝载体用下述方法改性:先将球形或条形 γ -氧化铝载体在 $0.1 \sim 5.0\text{M}$ 的碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钠或它们的混合物碱性溶液中浸渍 $2 \sim 8$ 小时,然后在 $80 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 $4 \sim 8$ 小时,最后再在 $400 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 下进行高温焙烧 $2 \sim 12$ 小时;

当 1-癸烯与 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{12}$ α -烯烃齐聚反应时, $\text{C}_8 \sim \text{C}_{12}$ α -烯烃与 1-癸烯用量体积比为 0.5 。

2. 根据权利要求 1 所述的中粘度聚 α -烯烃基础油的制备方法,其特征在于:碱改性 $\text{AlCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 固载催化剂的 AlCl_3 催化剂负载采用液相固载方法,将 $5 \sim 10\text{g}$ 无水三氯化铝在 100ml 四氯化碳、三氯甲烷或它们的混合溶剂中制成溶液,加入到 $10 \sim 20\text{g}$ 碱改性并活化后的氧化铝载体中,在回流温度下保持 $6 \sim 48$ 小时,除去溶剂,以正己烷洗涤,真空干燥后得到三氯化铝负载催化剂,负载催化剂氯含量 $10 \sim 20\%$ 。

一种中粘度聚 α -烯烃基础油的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种中粘度聚 α -烯烃基础油的制备方法。

背景技术

[0002] 随着科技进步和汽车行业的发展,对高品质成品润滑油的需求也不断增加。矿物基础油由于受到工艺条件的限制,往往具有分子量分布过宽等缺点,与天然矿物基础油相比,PAO(聚 α -烯烃)基础油具有更好的润滑性能和化学稳定性能。使其在机械行业运用中备受重视。

[0003] 按照 API 基础油分类,PAO(聚 α -烯烃)属 IV 类基础油。在国外,大多数的 PAO 都是由 1-癸烯齐聚得到的,因此 1-癸烯齐聚物是润滑油基础油中最常见的一种基础油,具有粘度指数高,闪点高、倾点低、低温流动性好、蒸发损失小,高温稳定性好,氧化稳定性好,生物降解性良好,抗水解能力强,积炭少,无毒等优点,而且与矿物油有良好的相容性。由于 PAO 优异的综合性能,90 年代开始被大量用作轿车发动机油,车用和工业润滑油。

[0004] 合成 PAO 传统的催化剂主要有均相 Lewis 酸型、齐格勒型、茂金属催化剂等。这些均相催化剂已经在工业上成功得以应用,并获得了较好的经济效益。如日本专利 JP08505888 公开了一种阳离子聚合制备润滑油基础油的方法,以 AlCl_3 、 BF_3 等 Lewis 酸作为催化剂,制备聚癸烯。该方法由于采用均相体系,使得产品中 AlCl_3 、 BF_3 等卤代物的含量较高,无法生产低卤代物的产品, BF_3 不但很贵而且由于氟的腐蚀性,引起一系列的环境问题。由于催化剂难于分离,无法回收使用,产生了大量难以处理的生产废液,因此提高了生产的成本。同时,所获得的聚 α -烯烃分子量低,所得到的润滑油的粘度也较低,作为润滑油使用时达不到环境标准。

[0005] 为了达到绿色化工的要求,在开发负载型金属氧化物等固体酸催化剂代替 AlCl_3 、 BF_3 等传统催化剂的同时,也在努力研究 AlCl_3 固载化催化剂。希望能在保持 AlCl_3 优良特性的前提下,解决存在的问题,使其转变为对环境友好的催化剂。如专利 US 2,927,087 最早提出,可通过 AlCl_3 蒸汽与带有表面羟基的氧化铝、氧化硅等难熔氧化物反应制得 AlCl_3 固载化催化剂。专利 USP 6,002,060 指出,以负载型三氯化铝为催化剂,有机铝化合物为助剂,可使 α -烯烃发生齐聚或共聚反应。CN1156338 及 CN1939590 利用气相固载方法在 N2 载带下将新鲜的三氯化铝带入具有介孔和大孔双孔结构的粒度为 20 ~ 200 目氧化铝的反应管中反应,制造出 AlCl_3 固载化催化剂,其中含氯量为 6.0 ~ 9.0 wt%。该载体催化剂在异丁烯低度聚合中具有良好的催化活性和选择性,表现出良好的稳定性。

[0006] 然而,这些 AlCl_3 固载化催化剂所制备出的 PAO 基础油粘度较低,一般 100℃ 运动粘度在 3 ~ 8 mm²/s。对需要 100℃ 运动粘度 10 ~ 25 mm²/s 粘度范围的 PAO,目前主要由混合高粘度和低粘度的 PAO 油来解决,但由于低粘度组分的存在,使润滑油具有较高的挥发性。

发明内容

[0007] 本发明目的是提供一种中粘度聚 α -烯烃基础油的制备方法。

[0008] 本发明所述的中粘度聚 α -烯烃基础油的制备方法适合于 1-癸烯或 1-癸烯与 $C_8 \sim C_{12}$ 的 α -烯烃在碱改性 $AlCl_3/Al_2O_3$ 固载催化剂存在下, 在温度 $20^\circ C \sim 120^\circ C$ 、反应压力为 $0.1 \sim 1.4 MPa$, α -烯烃 / 溶剂比(体积比) $1:0 \sim 1:3$ 条件下齐聚反应制备中粘度的聚 α -烯烃基础油。该聚 α -烯烃基础油的 $100^\circ C$ 运动粘度在 $10.0 \sim 25.0 mm^2/s$ 之间, 高于一般的以 $AlCl_3/Al_2O_3$ 固载催化剂制备的 PAO 基础油, 而不需要对产品进行蒸馏分离二聚体。碱改性负载催化剂氯含量高, 一般在 $10 \sim 20 \omega \%$, 催化 $C_4 \sim C_{10}$ α -烯烃齐聚反应活性高, α -烯烃转化率在 60% 以上, 产物中氯含量较低, 一般小于 $2.0 \omega \%$; 产物分离容易, 催化剂可回收重复利用, 减少环境污染; 避免了均相催化剂对反应器的腐蚀。

[0009] 本发明一种中粘度聚 α -烯烃基础油的制备方法如下:

[0010] 一、碱改性负载催化剂的制备:

[0011] 1) 将 γ -氧化铝载体进行碱性浸渍处理。具体条件为: 室温下将 γ -氧化铝载体在 $0.1 \sim 5.0 M$ 的碱性溶液如碳酸钠、碳酸氢钠或氢氧化钠或它们的混合物溶液中浸渍 $2 \sim 8$ 小时, 然后在 $80 \sim 100^\circ C$ 真空干燥 $4 \sim 8$ 小时, 最后再在 $400 \sim 800^\circ C$ 下进行高温焙烧 $2 \sim 12$ 小时。

[0012] γ -氧化铝载体碱性溶液处理时适宜的碱性溶液为碳酸钠、碳酸氢钠或氢氧化钠或它们的混合物, 最适宜的碱性溶液为碳酸钠、碳酸氢钠或它们的混合物; 碱性溶液浓度视溶液的碱性强度而定, 对于碳酸钠和碳酸氢钠适宜浓度为 $0.25 \sim 5.0 M$, 适宜的浸渍时间为 $2 \sim 8$ 小时, 最适宜浓度为 $0.5 \sim 2.5 M$, 最佳浸渍时间为 $4 \sim 8$ 小时; 对于氢氧化钠适宜浓度为 $0.1 \sim 3.5 M$, 适宜的浸渍时间为 $2 \sim 6$ 小时, 最佳浓度为 $0.2 \sim 1.0 M$, 最佳浸渍时间为 $2 \sim 4$ 小时。浸渍完成后需要对改性载体进行干燥, 一般在 $80 \sim 100^\circ C$ 真空干燥 $4 \sim 8$ 小时。最后再在 $400 \sim 800^\circ C$ 下进行高温焙烧 $2 \sim 12$ 小时, 改性载体最佳焙烧温度 $400 \sim 600^\circ C$, 最佳焙烧时间 $4 \sim 8$ 小时。

[0013] 2) 将三氯化铝进行溶液固载。在氧化铝固载三氯化铝催化剂的制备中, 所有反应过程均是在惰性气体保护条件下进行, 惰性气体为氮气或氩气。将 $5 \sim 10 g$ 无水三氯化铝在 $100 ml$ 四氯化碳或三氯甲烷或它们的混合溶剂中制成溶液, 加入到 $10 \sim 20 g$ 上述 γ -氧化铝载体中, 在回流温度下保持 $6 \sim 48$ 小时, 除去溶剂, 以正己烷洗涤, 真空干燥后得到三氯化铝负载催化剂。

[0014] 本发明一种中粘度聚 α -烯烃基础油的制备方法中, γ -氧化铝载体为球形氧化铝载体或条形氧化铝载体; 球形 γ -氧化铝载体直径为 $1.3 \sim 2.3 mm$, 优选 $1.5 \sim 2.0 mm$, 比表面积 $100 \sim 180 m^2/g$, 优选 $120 \sim 160 m^2/g$, 总孔容 $\geq 1.0 ml/g$, 条状载体直径 $3 mm$, 长度为 $4 \sim 10 mm$, 优选 $5 \sim 8 mm$, 其比表面积为 $100 \sim 200 m^2/g$, 优选 $140 \sim 180 m^2/g$, 总孔容 $\geq 0.6 ml/g$ 。

[0015] 本发明一种中粘度聚 α -烯烃基础油的制备方法中, 负载无水三氯化铝时最适宜的溶剂为四氯化碳或四氯化碳与三氯甲烷体积比为 $1:1$ 的混合溶剂, 回流时间 $6 \sim 48$ 小时, 优选回流时间 $12 \sim 36$ 小时。

[0016] 最终制得的负载三氯化铝催化剂的氯含量为 $10.0 \sim 20 \omega \%$, 即负载催化剂中 $-AlCl_2$ 含量为 $13.75 \sim 27.56 \omega \%$ 。

[0017] 二、聚 α -烯烃基础油的制备

[0018] 本发明一种中粘度聚 α -烯烃基础油的制备方法,适用于 1-癸烯或 1-癸烯与 $C_4 \sim C_{12}$ α -烯烃齐聚反应,制得 α -烯烃齐聚物。其原理是根据阳离子齐聚反应原理,采用 Lewis 酸类催化体系,催化体系不需要促进剂如水、醇或醚类化合物等。本发明 1-癸烯或 1-癸烯与 $C_4 \sim C_{12}$ α -烯烃齐聚反应在温度 $20^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 、反应压力为 $0.1 \sim 1.4\text{MPa}$ 条件下反应 $2 \sim 12$ 小时;最佳反应条件为,温度 $20^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 、反应压力为 $0.1 \sim 1.0\text{MPa}$ 条件下反应 $3 \sim 8$ 小时。反应温度过高,不利于产品粘度的增加,反应时间太长,虽然可以使产品粘度和转化率增加,但增幅不大,不利于生产效率的提高。在齐聚过程中,可以加入适量烃类溶剂以减小反应物及中间产物粘度,溶剂选择 $C_4 \sim C_{10}$ 的烷烃或者芳香烃,如丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷或甲苯、二甲苯等;为了最终产物、 α -烯烃与溶剂容易分离回收,己烷、庚烷或辛烷较为适宜,己烷为最佳; α -烯烃/溶剂比(体积比)为 $1:0 \sim 1:3$,最佳 α -烯烃/溶剂比(体积比)为 $1:0 \sim 1:2$,溶剂量大,生产效率较低,最终产物粘度也会受影响。聚合完成后停止反应,过滤催化剂,常压蒸馏除去溶剂,减压蒸馏除去未反应 $C_4 \sim C_{12}$ α -烯烃,得到最终齐聚物。 $C_4 \sim C_{12}$ α -烯烃转化率 $\geq 60\%$;产物聚 α -烯烃基础油中氯含量较低,小于 2.0% ;产物 100°C 运动粘度在 $10.0 \sim 25.0\text{mm}^2/\text{s}$ 之间,高于一般的以 $\text{AlCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 固载催化剂制备的 PAO 基础油。

[0019] 当 1-癸烯与 $C_8 \sim C_{12}$ α -烯烃齐聚反应时, $C_8 \sim C_{12}$ α -烯烃与 1-癸烯用量体积比为 0.5 时,制得的聚 α -烯烃基础油收率高,大于 60% ,齐聚物基础油 100°C 运动粘度 $10.0 \sim 30.0\text{mm}^2/\text{s}$ 。

[0020] 本发明通过聚合体系的非均相化,能降低产品中的氯含量,齐聚产物不需要进行蒸馏分离二聚体,即可得到中粘度 PAO 基础油。同时催化剂与产品易分离、催化剂可回收重复利用,减少环境污染。

具体实施方式

[0021] 实施例 1

[0022] 载体改性处理:在室温下,将球形 γ -氧化铝载体(载体直径为 $1.3 \sim 2.3\text{mm}$ 、比表面积 $100 \sim 180\text{m}^2/\text{g}$ 、总孔容 $\geq 1.0\text{ml/g}$;)在 1.0M 的碳酸钠溶液中浸渍 6 小时,再在 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 真空干燥 8 小时,然后在 600°C 下进行高温焙烧 6 小时。

[0023] 三氯化铝溶液固载:在氩气保护下,将 5g 无水三氯化铝在 100ml 四氯化碳中制成溶液,加入到 10g 上述改性并活化后的氧化铝载体中,在回流温度下保持 36 小时,除去溶剂,以正己烷洗涤,真空干燥后得到三氯化铝负载催化剂。

[0024] 通过佛尔哈德滴定法对上述三氯化铝负载催化剂进行氯含量测定,得负载催化剂中氯含量为 18.25% 。

[0025] 催化 1-癸烯齐聚:在 250ml 高压聚合釜中加入正己烷 80ml ,上述载体催化剂 8g , 1-癸烯 40ml ,在反应温度 80°C 、反应压力 1.0MPa 条件下进行 1-癸烯齐聚反应 5 小时。停止反应,过滤催化剂,经常压蒸馏除去溶剂正己烷,减压蒸馏除去未反应单体 1-癸烯,得到最终齐聚物。1-癸烯转化率 63.79% ,产品中氯含量 1.85% ,齐聚物 40°C 运动粘度 $76.79\text{mm}^2/\text{s}$, 100°C 运动粘度 $12.28\text{mm}^2/\text{s}$,粘度指数 157 。

[0026] 实施例 2

[0027] 负载三氯化铝催化剂制备同实施例 1,区别在于载体处理条件为在室温下,将球形

γ -氧化铝载体在 0.5M 的碳酸钠溶液中浸渍 6 小时,再在 80 ~ 100℃真空干燥 8 小时,然后在 600℃下进行高温焙烧 6 小时。

[0028] 通过佛尔哈德滴定法对上述三氯化铝负载催化剂进行氯含量测定,得负载催化剂中氯含量为 16.66 $\omega\%$ 。

[0029] 催化 1-癸烯齐聚:在 250ml 高压聚合釜中加入正己烷 80ml,上述载体催化剂 8g,1-癸烯 40ml,在反应温度 80℃、反应压力 1.0MPa 条件下进行 1-癸烯齐聚反应 5 小时。停止反应,过滤催化剂,经常压蒸馏除去溶剂正己烷,减压蒸馏除去未反应单体 1-癸烯,得到最终齐聚物。1-癸烯转化率 66.60 $\omega\%$,产品中氯含量 1.95%,齐聚物 40℃运动粘度 83.42mm²/s,100℃运动粘度 12.61mm²/s,粘度指数 149。

[0030] 实施例 3

[0031] 负载三氯化铝催化剂制备同实施例 1,区别在于载体处理条件为在室温下,将球形 γ -氧化铝载体在 1.0M 的碳酸氢钠溶液中浸渍 6 小时,再在 80 ~ 100℃真空干燥 8 小时,然后在 600℃下进行高温焙烧 6 小时。

[0032] 通过佛尔哈德滴定法对上述三氯化铝负载催化剂进行氯含量测定,得负载催化剂中氯含量为 15.20 $\omega\%$ 。

[0033] 催化 1-癸烯齐聚:在 250ml 高压聚合釜中加入正己烷 80ml,上述载体催化剂 8g,1-癸烯 80ml,在反应温度 80℃、反应压力 1.0MPa 条件下进行 1-癸烯齐聚反应 5 小时。停止反应,过滤催化剂,经常压蒸馏除去溶剂正己烷,减压蒸馏除去未反应单体 1-癸烯,得到最终齐聚物。1-癸烯转化率 71.21 $\omega\%$,产品中氯含量 1.65%,齐聚物 40℃运动粘度 86.53mm²/s,100℃运动粘度 13.21mm²/s,粘度指数 153。

[0034] 实施例 4

[0035] 负载三氯化铝催化剂制备同实施例 1,区别在于载体处理条件为在室温下,将球形 γ -氧化铝载体在 1.0M 的碳酸氢钠和 0.5M 的氢氧化钠混合溶液(体积比 2:1)中浸渍 4 小时,再在 80 ~ 100℃真空干燥 6 小时,然后在 600℃下进行高温焙烧 6 小时。

[0036] 通过佛尔哈德滴定法对上述三氯化铝负载催化剂进行氯含量测定,得负载催化剂中氯含量为 15.28 $\omega\%$ 。

[0037] 催化 1-癸烯齐聚:在 250ml 高压聚合釜中加入正己烷 80ml,上述载体催化剂 8g,1-癸烯 80ml,在反应温度 80℃、反应压力 1.0MPa 条件下进行 1-癸烯齐聚反应 5 小时。停止反应,过滤催化剂,经常压蒸馏除去溶剂正己烷,减压蒸馏除去未反应单体 1-癸烯,得到最终齐聚物。1-癸烯转化率 66.12 $\omega\%$,产品中氯含量 2.45%,齐聚物 40℃运动粘度 87.23mm²/s,100℃运动粘度 13.01mm²/s,粘度指数 149。

[0038] 实施例 5

[0039] 负载三氯化铝催化剂制备同实施例 1,区别在于载体处理条件为在室温下,将球形 γ -氧化铝载体在 0.5M 的氢氧化钠溶液中浸渍 2 小时,再在 80 ~ 100℃真空干燥 6 小时,然后在 800℃下进行高温焙烧 4 小时。

[0040] 通过佛尔哈德滴定法对上述三氯化铝负载催化剂进行氯含量测定,得负载催化剂中氯含量为 13.32 $\omega\%$ 。

[0041] 催化 1-癸烯齐聚:在 250ml 高压聚合釜中加入正己烷 40ml,上述载体催化剂 8g,1-癸烯 120ml,在反应温度 20℃、反应压力 0.1MPa 条件下进行 1-癸烯齐聚反应 10 小时。

停止反应,过滤催化剂,经常压蒸馏除去溶剂正己烷,减压蒸馏除去未反应单体 1-癸烯,得到最终齐聚物。1-癸烯转化率 60.34%,产品中氯含量 1.78%,齐聚物 40℃运动粘度 89.35mm²/s,100℃运动粘度 12.87mm²/s,粘度指数 142。

[0042] 实施例 6

[0043] 负载三氯化铝催化剂制备同实施例 1,区别在于区别在于三氯化铝负载时间为 12 小时。

[0044] 通过佛尔哈德滴定法对上述三氯化铝负载催化剂进行氯含量测定,得负载催化剂中氯含量为 16.68%。

[0045] 催化 1-癸烯齐聚:在 250ml 高压聚合釜中加入正己烷 80ml,上述载体催化剂 8g,1-癸烯 80ml,在反应温度 80℃、反应压力 1.0MPa 条件下进行 1-癸烯齐聚反应 5 小时。停止反应,过滤催化剂,经常压蒸馏除去溶剂正己烷,减压蒸馏除去未反应单体 1-癸烯,得到最终齐聚物。1-癸烯转化率 66.58%,产品中氯含量 2.34%,齐聚物 40℃运动粘度 82.26mm²/s,100℃运动粘度 12.32mm²/s,粘度指数 146。

[0046] 实施例 7

[0047] γ-氧化铝负载三氯化铝催化剂制备及同实施例 1,区别在于三氯化铝负载时间为 24 小时。

[0048] 通过佛尔哈德滴定法对上述三氯化铝负载催化剂进行氯含量测定,得负载催化剂中氯含量为 17.63%。

[0049] 催化 1-癸烯齐聚:在 250ml 高压聚合釜中加入正己烷 80ml,上述载体催化剂 8g,1-癸烯 40ml,在反应温度 80℃、反应压力 1.0MPa 条件下进行 1-癸烯齐聚反应 5 小时。停止反应,过滤催化剂,经常压蒸馏除去溶剂正己烷,减压蒸馏除去未反应单体 1-癸烯,得到最终齐聚物。1-癸烯转化率 61.28%,产品中氯含量 1.74%,齐聚物 40℃运动粘度 78.46mm²/s,100℃运动粘度 12.35mm²/s,粘度指数 155。

[0050] 实施例 8

[0051] 同实施例 1,区别在于反应温度为 30℃,聚合时间为 10 小时。

[0052] 催化 1-癸烯齐聚:在 250ml 高压聚合釜中加入正己烷 80ml,上述载体催化剂 8g,1-癸烯 40ml,在反应温度 30℃、反应压力 1.0MPa 条件下进行 1-癸烯齐聚反应 10 小时。停止反应,过滤催化剂,经常压蒸馏除去溶剂正己烷,减压蒸馏除去未反应单体 1-癸烯,得到最终齐聚物。1-癸烯转化率 64.12%,产品中氯含量 1.73%,齐聚物 40℃运动粘度 122.32mm²/s,100℃运动粘度 17.08mm²/s,粘度指数 153。

[0053] 实施例 9

[0054] 催化剂制备同实施例 1,区别在于三氯化铝负载时间为 6 小时,1-癸烯齐聚反应同实施例 1,区别在于反应温度为 50℃,聚合时间为 7 小时。

[0055] 通过佛尔哈德滴定法对上述三氯化铝负载催化剂进行氯含量测定,得负载催化剂中氯含量为 14.77%。

[0056] 催化 1-癸烯齐聚:在 250ml 高压聚合釜中加入正己烷 80ml,上述载体催化剂 8g,1-癸烯 40ml,在反应温度 50℃、反应压力 1.0MPa 条件下进行 1-癸烯齐聚反应 6 小时。停止反应,过滤催化剂,经常压蒸馏除去溶剂正己烷,减压蒸馏除去未反应单体 1-癸烯,得到最终齐聚物。1-癸烯转化率 60.34%,产品中氯含量 2.23%,齐聚物 40℃运动粘度

104.89mm²/s, 100℃运动粘度 15.11mm²/s, 粘度指数 150。

[0057] 实施例 10

[0058] 催化剂制备同实施例 1, 区别在于三氯化铝负载时使用的溶剂为体积比为 1:1 的四氯化碳与三氯甲烷混合溶剂, 负载时间为 12 小时; 1-癸烯齐聚反应同实施例 3, 区别在于反应温度为 100℃, 聚合时间为 6 小时。

[0059] 通过佛尔哈德滴定法对上述三氯化铝负载催化剂进行氯含量测定, 得负载催化剂中氯含量为 15.41ω%。

[0060] 催化 1-癸烯齐聚: 在 250ml 高压聚合釜中加入正己烷 80ml, 上述载体催化剂 8g, 1-癸烯 80ml, 在反应温度 100℃、反应压力 0.1MPa 条件下进行 1-癸烯齐聚反应 6 小时。停止反应, 过滤催化剂, 经常压蒸馏除去溶剂正己烷, 减压蒸馏除去未反应单体 1-癸烯, 得到最终齐聚物。1-癸烯转化率 63.56ω%, 产品中氯含量 1.98%, 齐聚物 40℃运动粘度 63.65mm²/s, 100℃运动粘度 10.12mm²/s, 粘度指数 145。

[0061] 实施例 11

[0062] 催化剂制备及 1-癸烯齐聚反应同实施例 1, 区别在于反应聚合时间为 8 小时。

[0063] 催化 1-癸烯齐聚: 在 250ml 高压聚合釜中加入正己烷 80ml, 上述载体催化剂 8g, 1-癸烯 40ml, 在反应温度 80℃、反应压力 1.0MPa 条件下进行 1-癸烯齐聚反应 8 小时。停止反应, 过滤催化剂, 经常压蒸馏除去溶剂正己烷, 减压蒸馏除去未反应单体 1-癸烯, 得到最终齐聚物。1-癸烯转化率 65.32ω%, 产品中氯含量 1.57%, 齐聚物 40℃运动粘度 63.24mm²/s, 100℃运动粘度 10.21mm²/s, 粘度指数 149。

[0064] 实施例 12

[0065] 负载三氯化铝催化剂制备同实施例 1, 区别在于载体处理条件为在室温下, 将球形 γ-氧化铝载体在 1.5M 的碳酸钠溶液中浸渍 4 小时, 80 ~ 100℃真空干燥 8 小时, 然后在 400℃下进行高温焙烧 8 小时。

[0066] 通过佛尔哈德滴定法对上述三氯化铝负载催化剂进行氯含量测定, 得负载催化剂中氯含量为 19.17ω%。

[0067] 1-癸烯齐聚反应同实施例 10。1-癸烯转化率 60.48ω%, 产品中氯含量 1.74%, 齐聚物 40℃运动粘度 70.48mm²/s, 100℃运动粘度 11.42mm²/s, 粘度指数 156。

[0068] 实施例 13

[0069] 催化剂制备同实施例 1, 区别在于载体处理条件为在室温下, 将球形 γ-氧化铝载体在 2M 的碳酸钠和 1.5M 的碳酸氢钠混合溶液(体积比 1:1)中浸渍 6 小时, 80 ~ 100℃真空干燥 8 小时, 然后在 600℃下进行高温焙烧 6 小时。

[0070] 通过佛尔哈德滴定法对上述三氯化铝负载催化剂进行氯含量测定, 得负载催化剂中氯含量为 18.24ω%。

[0071] 癸烯齐聚反应同实施例 10。1-癸烯转化率 65.62ω%, 产品中氯含量 1.51%, 齐聚物 40℃运动粘度 77.20mm²/s, 100℃运动粘度 11.60mm²/s, 粘度指数 143。

[0072] 实施例 14

[0073] 同实施例 1, 区别在于 1-癸烯齐聚反应时正己烷 40ml, 1-癸烯 80ml, 即 1-癸烯/正己烷体积比为 2:1。1-癸烯转化率 73.26ω%, 产品中氯含量 2.01%, 齐聚物 40℃运动粘度 89.42mm²/s, 100℃运动粘度 12.85mm²/s, 粘度指数 142。

[0074] 实施例 15

[0075] 同实施例 1, 区别在于 1- 癸烯齐聚反应时正己烷 0ml, 1- 癸烯 120ml。1- 癸烯转化率 78.69%, 产品中氯含量 2.34%, 齐聚物 40℃ 运动粘度 98.56mm²/s, 100℃ 运动粘度 14.34mm²/s, 粘度指数 150。

[0076] 实施例 16

[0077] 同实施例 1, 区别在于 1- 癸烯齐聚反应时 1- 癸烯 80ml, 1- 十二烯 40ml。转化率 65.40%, 产品中氯含量 2.24%, 齐聚物 40℃ 运动粘度 88.51mm²/s, 100℃ 运动粘度 12.74mm²/s, 粘度指数 142。

[0078] 实施例 17

[0079] 同实施例 1, 区别在于 1- 癸烯齐聚反应时 1- 癸烯 80ml, 1- 辛烯 40ml。转化率 64.12%, 产品中氯含量 2.11%, 齐聚物 40℃ 运动粘度 72.14mm²/s, 100℃ 运动粘度 11.26mm²/s, 粘度指数 148。

[0080] 实施例 18

[0081] 同实施例 1, 区别在于 1- 癸烯齐聚反应时 1- 癸烯 80ml, 1- 十二烯 20ml, 1- 辛烯 20ml。转化率 62.33%, 产品中氯含量 1.97%, 齐聚物 40℃ 运动粘度 80.22mm²/s, 100℃ 运动粘度 12.31mm²/s, 粘度指数 150。

[0082] 实施例 19

[0083] 同实施例 1, 区别在于 1- 癸烯齐聚反应时反应温度 40℃、反应压力 0.1Mpa、聚合时间 8 小时。

[0084] 1- 癸烯转化率 61.33%, 产品中氯含量 1.88%, 齐聚物 40℃ 运动粘度 78.40mm²/s, 100℃ 运动粘度 12.13mm²/s, 粘度指数 151。

[0085] 比较例 1

[0086] γ -氧化铝负载三氯化铝催化剂制备同实施例 1, 区别在于载体不进行碱性浸渍处理。

[0087] 通过佛尔哈德滴定法对上述三氯化铝负载催化剂进行氯含量测定, 得负载催化剂中氯含量为 6.33%。

[0088] 催化 1- 癸烯齐聚同实施例 19: 在 250ml 高压聚合釜中加入正己烷 80ml, 上述载体催化剂 8g, 1- 癸烯 40ml, 在反应温度 40℃、反应压力 0.1Mpa 条件下进行 1- 癸烯齐聚反应 8 小时。停止反应, 过滤催化剂, 经常压蒸馏除去溶剂正己烷, 减压蒸馏除去未反应单体 1- 癸烯, 得到最终齐聚物。所得产品 1- 癸烯转化率 44.50%, 齐聚物 100℃ 运动粘度 4.86mm²/s, 产品中氯含量 2.20%。

[0089] 比较例 2

[0090] γ -氧化铝负载三氯化铝催化剂制备同实施例 1, 区别在于载体以 6.0M 氢氧化钠进行浸渍处理 6 小时。

[0091] 通过佛尔哈德滴定法对上述三氯化铝负载催化剂进行氯含量测定, 得负载催化剂中氯含量为 16.35%。

[0092] 1- 癸烯齐聚过程及条件同实施例 19。

[0093] 所得产品 1- 癸烯转化率 48.62%, 齐聚物 100℃ 运动粘度 7.12mm²/s。

[0094] 比较例 3

[0095] 负载三氯化铝催化剂制备同实施例 1, 区别在于载体碱性处理后在 1000℃ 下进行高温焙烧 6 小时。

[0096] 通过佛尔哈德滴定法对上述三氯化铝负载催化剂进行氯含量测定, 得负载催化剂中氯含量为 8.38 ω %。

[0097] 1- 癸烯齐聚过程及条件同实施例 19。

[0098] 所得产品 1- 癸烯转化率 48.62 ω %, 齐聚物 100℃ 运动粘度 7.12mm²/s。

[0099] 比较例 3

[0100] 催化剂制备同实施例 1, 区别在于三氯化铝负载时间为 4 小时。

[0101] 通过佛尔哈德滴定法对上述三氯化铝负载催化剂进行氯含量测定, 得负载催化剂中氯含量为 9.63 ω %。

[0102] 1- 癸烯齐聚过程及条件同实施例 19。

[0103] 所得产品 1- 癸烯转化率 45.65 ω %, 齐聚物 100℃ 运动粘度 6.87mm²/s。

[0104] 比较例 4

[0105] 负载三氯化铝催化剂制备同实施例 1, 区别在于负载催化剂制备在四氢呋喃溶液中进行。

[0106] 通过佛尔哈德滴定法对上述三氯化铝负载催化剂进行氯含量测定, 得负载催化剂中氯含量为 4.26 ω %。

[0107] 1- 癸烯齐聚过程及条件同实施例 19, 所得产品 1- 癸烯转化率 6.85 ω %。

[0108] 比较例 5

[0109] 同实施例 1, 区别在于 1- 癸烯齐聚反应时反应温度 130℃。

[0110] 1- 癸烯转化率 64.35 ω %, 齐聚物 40℃ 运动粘度 43.10mm²/s, 100℃ 运动粘度 7.36m/s, 粘度指数 135。

[0111] 比较例 6

[0112] 同实施例 1, 区别在于 1- 癸烯齐聚反应时正己烷 100ml, 1- 癸烯 20ml, 即 1- 癸烯 / 正己烷体积比为 1:5。1- 癸烯转化率 58.86 ω %, 齐聚物 40℃ 运动粘度 41.0mm²/s, 100℃ 运动粘度 7.30mm²/s, 粘度指数 143。