



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113185998 A

(43) 申请公布日 2021.07.30

(21) 申请号 202110411029.9

(22) 申请日 2021.04.16

(71) 申请人 华东理工大学

地址 200237 上海市徐汇区梅陇路130号

(72) 发明人 米普科 江铃 卢攀峰 赵瑞达

高针针 虞惠艳 董素琴 尹萌

(51) Int. Cl.

C10G 69/12 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

### (54) 发明名称

一种以C8~C10  $\alpha$ -烯烃四聚体为主要组分的窄分布PAO基础油及其制备方法

### (57) 摘要

本发明涉及一种以C8~C10  $\alpha$ -烯烃四聚体为主要组分的窄分布、低粘度和高粘度指数的 $\alpha$ -烯烃齐聚物PAO及其制备方法。该PAO的制备方法为,首先在温度范围50~120°C,铝铅比为100:1~1000:1,以茂金属为催化剂催化C8~C10的 $\alpha$ -烯烃进行齐聚,反应时间2~10小时,常压蒸馏除去溶剂,减压蒸馏除去 $\alpha$ -烯烃单体,分离出 $\alpha$ -烯烃二聚体,该反应单体转化率大于60%,所分离得到的 $\alpha$ -烯烃二聚体100°C运动粘度为1.8~2.9cSt;然后在温度范围70~150°C下,以固载AlCl<sub>3</sub>催化剂催化 $\alpha$ -烯烃二聚体,反应时间3~12小时,反应结束后用NaOH溶液、蒸馏水洗涤至中性,通过常压蒸馏除去溶剂,减压蒸馏除去未反应的单体,最终得到以 $\alpha$ -烯烃四聚体为主要组分的窄分布、低粘度和高粘度指数的PAO。

1. 一种以C8~C10  $\alpha$ -烯烃四聚体为主要组分的窄分布PAO基础油,其特征是: PAO中, C8~C10  $\alpha$ -烯烃二聚体含量小于10%, C8~C10  $\alpha$ -烯烃四聚体含量大于77%, 五聚体及以上组分含量小于15%, 基础油Kv100°C为5.6~6.9 cSt, 粘度指数为133~150。

2. 权利要求1所述一种以C8~C10  $\alpha$ -烯烃四聚体为主要组分窄分布PAO基础油的制备方法,其特征在于,步骤为:(1)在除水除氧的充满氩气的三口烧瓶中,加入100~200g的处理好的C8~C10  $\alpha$ -烯烃,加热到50~120°C之间,加入适量的助催化剂MAO(其中铝钴比在400~1000之间),加入茂金属催化剂5毫克,反应2~10小时,反应结束后,加10~30毫升摩尔比1:29盐酸乙醇溶液终止,过滤得到聚合物混合物滤液,在175°C下常压蒸馏除去溶剂和未反应单体,再在0.50~0.80毫米汞柱真空度下减压蒸馏收集105°C~126°C馏分得到C8~C10  $\alpha$ -烯烃二聚体产物;(2)将5~10g的固载AlCl<sub>3</sub>催化剂加入100~200克步骤(1)分离出来的C8~C10 $\alpha$ -烯烃二聚体,再加入0.01~0.10克助催化剂(水或乙醇或叔丁醇等),升温至70~150°C之间,反应3~10小时,反应结束用8%NaOH洗滴,再用去离子水洗至中性,在0.60~0.80毫米汞柱真空度下减压蒸馏除去135°C以下馏分,得到C8~C10聚 $\alpha$ -烯烃齐聚物;(3)以原子的重量比Fe :Ni: Mo为0.05~0.15:0.25~0.28:1的Mo-Ni-Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂,在温度160°C~220°C、压力2.0~3.0MPa、空速0.5~1.0小时<sup>-1</sup>、氢油比500~750:1条件下对步骤(2)得到C8~C10聚 $\alpha$ -烯烃齐聚物进行加氢反应,得到以C8~C10 $\alpha$ -烯烃四聚体为主要成分的窄分布、低粘度和高粘度指数的 $\alpha$ -烯烃齐聚物PAO。

3. 根据权利要求2所述的一种以 $\alpha$ -烯烃四聚体为主要组分窄分布PAO制备方法,其特征在于:步骤(1)所述茂金属催化剂为[nBuC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\eta$ 5-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>、tBuNC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\eta$ 5-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>以及tBuNSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\eta$ 5-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>等。

4. 根据权利要求2所述的一种以 $\alpha$ -烯烃四聚体为主要组分窄分布PAO制备方法,其特征在于:制备步骤(2)所述的负载AlCl<sub>3</sub>催化剂为掺杂镍的AlCl<sub>3</sub>/ $\gamma$ -氧化铝,其中镍金属含量0.30~0.45%,氯含量10.2~15.50%;助催化剂为乙醇,叔丁醇等,助催化剂与AlCl<sub>3</sub>摩尔比为0.5。

## 一种以C8~C10 $\alpha$ -烯烃四聚体为主要组分的窄分布PAO基础油及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种以两步法合成以 $\alpha$ -烯烃四聚体为主要组成的窄分布、低粘度和高粘度指数 $\alpha$ -烯烃PAO,两步法主要内容为:第一步以茂金属催化 $\alpha$ -烯烃合成低粘度齐聚物,并分离得到高纯度 $\alpha$ -烯烃二聚体,第二步用Lewis酸催化第一步分离的得到的 $\alpha$ -烯烃二聚体。

### 背景技术

[0002] 近年来石油工厂都在致力于用合成齐聚碳氢化合物改善天然矿物基础油的性能,高档基础油向低粘度和高粘度指数方向发展。工业上对合成润滑油的探索主要集中在提高液体在一个广泛的温度范围内可用的粘度,与矿物油相比,合成润滑油有更高的粘度指数,更好的润滑能力,热稳定性,氧化稳定性和低的倾点,且摩擦系数低,因此在一系列操作条件和负载下应用时比矿物油机械效率更高。

[0003] 润滑油的粘温关系被认为是一个关键指数,矿物油被用作单相、多相润滑油时粘度随环境温度变化很大,粘度指数较低。高粘度指数的润滑油是比较理想的,高温下仍有较高的粘度,在机器上应用时可以更好的润滑和保护。VI是根据ASTM的方法D2270计算的。

[0004] PAOs是可以用作润滑基础油的合成碳氢化合物,由 $\alpha$ 烯烃单体,通常是1-辛烯到1-十二烯,1-癸烯最为理想,虽然也有乙烯和丙烯的共聚物,或US4,956,122中记载的乙烯和高分子烯烃合成的共聚物。PAOs在低温下有好的流动性能,相对较高的热稳定性和氧化稳定性,高温下蒸汽损失较小,高的粘度指数,好的摩擦性能,好的液压稳定性,好的耐磨性。PAOs无毒,与矿物油或脂易混合,因此适宜用作发动机油,压缩机油,液压油,齿轮油或油脂。PAOs含有易于氧化的三级氢,稳定性下降,因此要尽量减少三级氢的量来提高合成碳氢化合物的氧化稳定性。

[0005] 茂金属催化剂是90年代初实现工业化的开创性新型催化剂,并正在引起一场聚烯烃工业技术的革命。茂金属催化剂有催化活性高、生成的聚合物相对分子量分布窄、聚合物结构可控、聚合物分子可剪裁等优点。Schaerf等在专利US5,284,988提出了一个制备满足市场不同粘度需求用途广泛的合成润滑油的过程。该制备过程分为两步:(a)一部分烯烃被催化发生异构化,生成含有三取代基的中间体;(b)再聚这些中间体,在齐聚催化剂存在下,合成多聚体。

[0006] 雪弗龙公司在专利US8,536,391中提出一种用负载茂金属催化 $\alpha$ -烯烃合成PAOs的生产方法,所用茂金属催化体系包括:茂金属和用吸电子阴离子化学处理的固体氧化物。生成的聚 $\alpha$ -烯烃和PAOs有很高的粘度指数和低的倾点,100°C的KV为20-1200cSt,倾点小于20°C,PAOs主要是头-尾键接的,在润滑油和粘度修正中有很大的应用价值。产物主要为不含烯烃单体的 $\alpha$ -烯烃均聚物,氢化 $\alpha$ -烯烃均聚物及 $\alpha$ -烯烃共聚物,氢化 $\alpha$ -烯烃共聚物。实验发现在茂金属烯烃聚合催化剂中,长链 $\alpha$ -烯烃(C3及以上)会受茂金属及相关催化剂组分即茂金属和用吸电子阴离子化学处理的固体氧化物的影响。

[0007] 用 $\alpha$ -烯烃合成齐聚物油的一个难题是从聚合产物混合物中根据不同的粘度分离出不同的组分;另一个困难就是化学过程难以控制 $\alpha$ -烯烃的异构化;第三个问题就是这个过程常产生大量的不适宜用作润滑油的二聚体。本发明是采用单活性中心的均相茂金属催化剂体系,用二步法生产出窄分布,低粘度高粘度指数的满足市场需求的齐聚物基础油。

### 发明内容

[0008] 本发明是鉴于上述事实的发明,其目的是用二步法合成出一种窄分布、低粘度和高粘度指数的聚 $\alpha$ -烯烃PAO。

[0009] 为实现以上目的,本发明采取的技术方案如下:

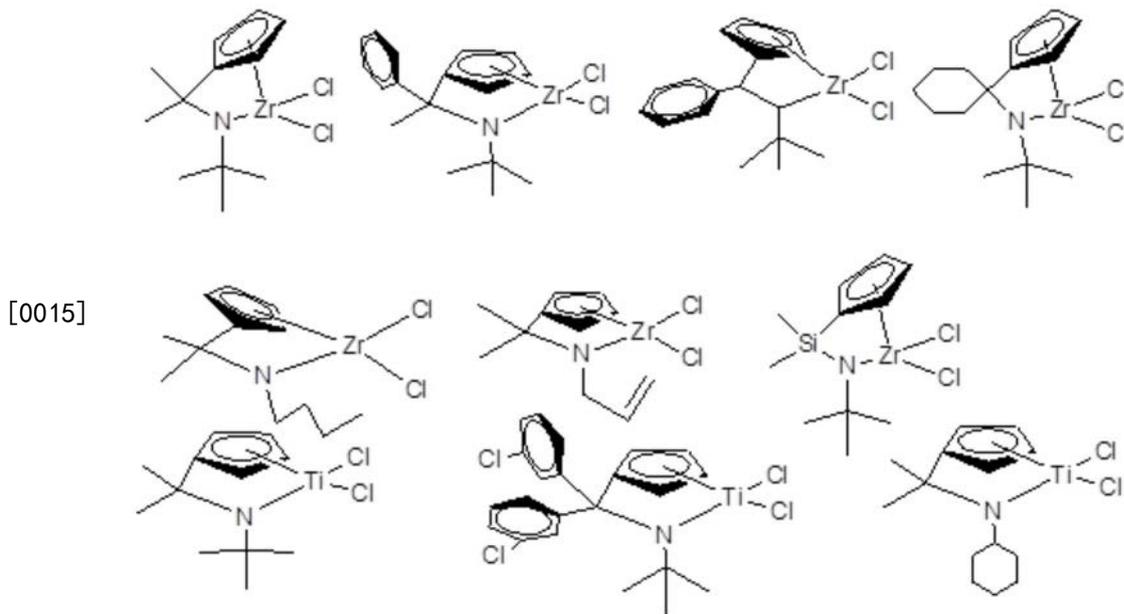
[0010] (1)  $\alpha$ -烯烃单体处理:

[0011] 理想的 $\alpha$ -烯烃在第二个碳原子上有一个氢原子,在第三个碳原子上至少有两个氢原子,或在第四个碳原子上至少有一个氢原子。用于PAO合成的 $\alpha$ -烯烃一般是C8~C10 $\alpha$ -烯烃。在合成PAO之前,C8~C10 $\alpha$ -烯烃需要进行必要的除水处理,同时需要通氩气保护,密封备用。

[0012] (2) 茂金属催化剂催化 $\alpha$ -烯烃齐聚,其特征在于:在除水除氧的充满氩气的三口烧瓶中,加入一定量的C8-C10 $\alpha$ -烯烃,加热到适宜温度50~120℃之间,加入助催化剂MAO,铝锆比在100~1000之间,加入溶解在甲苯中的茂金属催化剂,反应2~10小时,反应结束,加盐酸乙醇(29:1)终止,过滤,常压蒸馏除去终止剂和溶剂,减压蒸馏除去未反应的单体,得到第一步的聚 $\alpha$ -烯烃PAO。第一步得到的聚 $\alpha$ -烯烃PAO,转化率在60~90w%,100℃KV为2~3cSt,粘度指数VI大于150,二聚体含量大于60%。

[0013] (3) 适宜用作催化 $\alpha$ -烯烃齐聚的茂金属催化剂可分为非桥联型、桥联型和限定几何型。非桥联型茂金属催化剂是以普通茂基(如环戊二烯基、茚基、芴基等)为配体的过渡金属卤代或烷基化物。本发明中可以使用的非桥联茂金属的化学式为  $[(C_6H_5)C(CH_3)_2(\eta^5-C_5H_4)]_2ZrCl_2$ ,  $[nBuC(CH_3)_2(\eta^5-C_5H_4)]_2ZrCl_2$ ,  $[CH_3O(CH_2)_2(\eta^5-C_5H_4)]_2ZrCl_2$ 。

[0014] 限定几何型茂金属是PAO聚合的理想催化剂。本发明中用到的限定几何构型茂金属的化学式为:  $tBuNC(CH_3)_2(\eta^5-C_5H_4)ZrCl_2$ ,  $tBuNCCH_3(C_6H_5)(\eta^5-C_5H_4)ZrCl_2$ ,  $tBuNCH(C_6H_5)(\eta^5-C_5H_4)ZrCl_2$ ,  $tBuNC(C_5H_{10})(\eta^5-C_5H_4)ZrCl_2$ ,  $nBuNC(CH_3)_2(\eta^5-C_5H_4)ZrCl_2$ ,  $CH_2=CHCH_2NC(CH_3)_2(\eta^5-C_5H_4)ZrCl_2$ ,  $tBuNSi(CH_3)_2(\eta^5-C_5H_4)ZrCl_2$ ,  $tBuNC(CH_3)_2(\eta^5-C_5H_4)TiCl_2$ ,  $tBuNC(C_6H_4Cl)_2(\eta^5-C_5H_4)TiCl_2$ ,  $(C_5H_{10})NC(CH_3)_2(\eta^5-C_5H_4)ZrCl_2$ , 结构式为:



[0016] (4) 助催化剂可以是铝氧化合物(甲基铝化合物),三烷基铝化合物,烷基铝氢化合物,烷基卤素化合物,有机锌化合物,有机镁化合物,有机硼化合物,离子化合物,硼酸盐化合物,铝酸盐化合物,或他们的混合物。本发明用的是MAO(10wt%的甲苯溶液),助催化剂MAO在烯烃聚合过程中的主要作用为:清除反应体系中的杂质;使茂金属络合物甲基化,促进烷基化的阳离子活性中心的形成;使甲基化的茂金属络合物消去一个Cl-HCH<sub>3</sub><sup>-</sup>,形成14电子体系的二茂金属烷基阳离子,二阴离子则是MAO与CH<sub>3</sub><sup>-</sup>所形成的[MAO-CH<sub>3</sub><sup>-</sup>]阴离子,可以稳定茂金属烷基阳离子,以类似冠醚稳定阳离子的机理,通过与阳离子形成冠状铝氧烷复合物稳定阳离子,避免催化剂以双分子反应方式失活,A1:Zr比100~1000之间。

[0017] (5) 另外,在合成之前,需要预先准备好催化剂,固载A1C13制备方法为:将A1203浸入等体积的1mol/L的浸渍溶液中浸泡6小时;浸渍溶液可以为盐酸、碳酸钠、硫酸镍、盐酸硫酸镍混合溶液以及碳酸钠硫酸钠混合溶液;之后将浸渍载体在80℃干燥3小时,再在马弗炉中600℃焙烧6小时,放手套箱备用。然后将无水A1C13、预处理好的载体以及溶剂按照比例加入到装有磁力搅拌子的圆底瓶中,在氩气保护下进行回流反应3小时。反应结束后抽滤固载催化剂颗粒,并用溶剂清洗3次,之后将其干燥以去除溶剂,整个过程保证无水无氧。最终得到固载A1C13催化剂,将其在无水无氧状态下保存,备用。

[0018] (6) 用固载A1C13聚合二聚体制单组分润滑油PA0,其特征在于:将固载A1C13加入二聚体中,再加入少量助催化剂(乙醇、蒸馏水、丁酮、正丁醚等,乙醇加入量与A1C13的摩尔比为0~1.5),维持温度在70~150℃之间,反应3~12小时,反应结束,用8%NaOH洗三次,再用去离子水洗至中性,减压蒸馏除去残余的水和未反应的二聚体,得到窄分布、低粘度和高粘度指数的单组分 $\alpha$ -烯烃PA0。所得PA0转化率60~80w%,100℃KV为5.5~7cSt,粘度指数VI为140~150,四聚体含量大于77%。

[0019] (7) 以原子的重量比Fe:Ni:Mo为0.05~0.15:0.25~0.28:1的Mo-Ni-Fe/ $\gamma$ -Al203催化剂,在温度160℃~220℃、压力2.0~3.0MPa、空速0.5~1.0小时<sup>-1</sup>、氢油比500~750:1条件下对步骤(2)得到C8~C10聚 $\alpha$ -烯烃齐聚物进行加氢反应,得到最终PA0基础油。

**具体实施方式：**

[0020] 以下介绍本发明关于一种以 $\alpha$ -烯烃四聚体为主要组分的窄分布PAO的合成方法的具体实施方式。需要说明的是，本发明的实施不限于以下的实施方式。

[0021] 实施例1掺杂镍的 $\text{AlCl}_3/\gamma$ -氧化铝固载催化剂的制备

[0022] 掺杂镍的 $\text{AlCl}_3/\gamma$ -氧化铝固载催化剂的制备包括以下步骤：

[0023] (1) 将 $\gamma$ -氧化铝载体进行浸渍处理

[0024] 在室温下将 $\gamma$ -氧化铝载体在0.5M(mol/L,即摩尔/升)的硫酸镍溶液中浸渍2小时,然后真空干燥,再在800℃下高温焙烧2小时;本步骤高温焙烧应在惰性气体保护条件下进行;

[0025] (2) 将三氯化铝进行溶液固载

[0026] 在惰性气体保护条件下,将10g无水三氯化铝在150ml甲苯溶剂中制成溶液,然后加入到15g经浸渍处理活化后的氧化铝载体中,在回流温度下保持4小时,过滤除去有机溶剂,将固载催化剂用有机溶剂洗涤,真空干燥后得到 $\alpha$ -烯烃齐聚固载催化剂。

[0027] 用佛尔哈德滴定法对实施例1制备的三氯化铝负载型催化剂进行元素含量测定,测得的氯含量为10.86 $\omega$ %,镍含量0.35%。

[0028] 实施例2

[0029] (1)  $\alpha$ -烯烃齐聚反应:

[0030] 将处理好的100毫升1-癸烯单体注入干燥、密封、充满氩气的三口烧瓶中,加热至预设温度65℃,加入2.00毫升10%的MAO溶液,搅拌均匀后,加入催化剂 $t\text{BuNC}(\text{CH}_3)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-ZrCl}_2$ 1.85毫克,维持反应温度在75℃反应6小时。反应结束,加入10毫升盐酸乙醇溶液(1:29 体积比)终止反应。在150℃下常压蒸馏除去乙醇、甲苯等溶剂,得到1-癸烯齐聚混合物;计算单体转化率为79.5%,1-癸烯齐聚混合物中1-癸烯二聚体含量61.5%,1-癸烯三聚体含量28.1%,1-癸烯四聚体含量8.6%,1-癸烯五聚体以上含量1.8%。在0.50~0.80毫米汞柱真空度下减压蒸馏收集105℃~126℃馏分得到1-癸烯二聚体产物;分离出的 $\alpha$ -烯烃二聚体的质量百分数大于96.79%。

[0031] (2)  $\alpha$ -烯烃二聚体再反应:

[0032] 在无水无氧的充满氩气的三口烧瓶中,加入150克1-癸烯齐聚物二聚体,加热升温至70℃,加入10克实施例1制备的掺杂镍的 $\text{AlCl}_3/\gamma$ -氧化铝固载催化剂,叔丁醇助催化剂与 $\text{AlCl}_3$ 摩尔比为0.5,进行反应,反应10小时,反应结束后产物经碱洗、水洗,在0.50~0.80 毫米汞柱真空度下减压蒸馏除去130℃以下馏分,收集130℃以上馏分得到C8~C10聚 $\alpha$ -烯烃齐聚物,齐聚物收率为66.4%。

[0033] (3) C8~C10聚 $\alpha$ -烯烃齐聚物氢化:

[0034] 以Mo-Ni-Fe/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在温度200℃、压力2.0MPa、空速1.0小时-1、氢油比750:1 条件下对聚 $\alpha$ -烯烃齐聚物进行加氢反应。

[0035] 最终得到的PAO基础油100℃运动粘度为6.68cSt,粘度指数145,倾点为-53℃,溴值 0.029溴g/100gPAO。

[0036] 由PAO基础油的GC-MS数据分析可得,齐聚物中各组分含量为:平均分子量为282克/摩尔的碳氢化合物即癸烯二聚体含量5.4%,平均分子量为564克/摩尔左右的碳氢化合物即癸烯四聚体含量82.0%,平均分子量分布大于680克/摩尔及以上齐聚物含量占

12.6%。

[0037] 实施例3:

[0038] (1)  $\alpha$ -烯烃齐聚反应:

[0039] 将处理好的100毫升1-癸烯单体注入干燥、密封、充满氩气的三口烧瓶中,加热至预设温度65℃,加入2.00毫升10%的MAO溶液,搅拌均匀后,加入催化剂tBuNC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\eta$ 5-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)ZrCl<sub>2</sub> 2.05毫克,维持反应温度在120℃反应2小时。反应结束,加入10毫升盐酸乙醇溶液(1:29体积比)终止反应。在150℃下常压蒸馏除去乙醇、甲苯等溶剂,得到1-癸烯齐聚混合物;计算单体转化率为72.4%,1-癸烯齐聚混合物中1-癸烯二聚体含量68.2%。在0.50~0.80毫米汞柱真空度下减压蒸馏收集105℃~126℃馏分得到1-癸烯二聚体产物;分离出的 $\alpha$ -烯烃二聚体的质量百分数大于97.3%。

[0040] (2)  $\alpha$ -烯烃二聚体再反应:

[0041] 在无水无氧的充满氩气的三口烧瓶中,加入150克1-癸烯齐聚物二聚体,加热升温至150℃,加入10克实施例1制备的掺杂镍的AlCl<sub>3</sub>/ $\gamma$ -氧化铝固载催化剂,叔丁醇助催化剂与AlCl<sub>3</sub>摩尔比为0.5,进行反应3小时,反应结束后产物经碱洗、水洗,在0.50~0.80毫米汞柱真空度下减压蒸馏除去130℃以下馏分,收集130℃以上馏分得到C<sub>8</sub>~C<sub>10</sub>聚 $\alpha$ -烯烃齐聚物,齐聚物收率为60.5%。

[0042] (3) C<sub>8</sub>~C<sub>10</sub>聚 $\alpha$ -烯烃齐聚物氢化:

[0043] 以Mo-Ni-Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂在温度200℃、压力2.0MPa、空速1.0小时-1、氢油比750:1条件下对聚 $\alpha$ -烯烃齐聚物进行加氢反应。

[0044] 最终得到的PAO基础油100℃运动粘度为5.60cSt,粘度指数150,倾点为-55℃,溴值0.032溴g/100gPAO。

[0045] 由PAO基础油的GC-MS数据分析可得,齐聚物中各组分含量为:平均分子量为282克/摩尔的碳氢化合物即癸烯二聚体含量7.7%,平均分子量为564克/摩尔左右的碳氢化合物即癸烯四聚体含量77.4%,平均分子量分布大于680克/摩尔及以上齐聚物含量占14.9%。

[0046] 实施例4:

[0047] (1)  $\alpha$ -烯烃齐聚反应:

[0048] 将处理好的100毫升1-癸烯单体注入干燥、密封、充满氩气的三口烧瓶中,加热至预设温度50℃,加入2.00毫升10%的MAO溶液,搅拌均匀后,加入催化剂[nBuC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\eta$ 5-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 2.0毫克,维持反应温度在50℃反应10小时。反应结束,加入10毫升盐酸乙醇溶液(1:29体积比)终止反应。在150℃下常压蒸馏除去乙醇、甲苯等溶剂,得到1-癸烯齐聚混合物;计算单体转化率为82.0%,1-癸烯齐聚混合物中1-癸烯二聚体含量60.5%。在0.50~0.80毫米汞柱真空度下减压蒸馏收集105℃~126℃馏分得到1-癸烯二聚体产物;分离出的 $\alpha$ -烯烃二聚体的质量百分数大于96.0%。

[0049] (2)  $\alpha$ -烯烃二聚体再反应:

[0050] 在无水无氧的充满氩气的三口烧瓶中,加入150克1-癸烯齐聚物二聚体,加热升温至120℃,加入10克实施例1制备的掺杂镍的AlCl<sub>3</sub>/ $\gamma$ -氧化铝固载催化剂,乙醇助催化剂与AlCl<sub>3</sub>摩尔比为0.5,进行反应3小时,反应结束后产物经碱洗、水洗,在0.50~0.80毫米汞柱真空度下减压蒸馏除去130℃以下馏分,收集130℃以上馏分得到C<sub>8</sub>~C<sub>10</sub>聚 $\alpha$ -烯烃齐聚

聚物,齐聚物收率为75.1%。

[0051] (3) C8~C10聚 $\alpha$ -烯烃齐聚物氢化:

[0052] 以Mo-Ni-Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂在温度200℃、压力2.0MPa、空速1.0小时-1、氢油比750:1条件下对聚 $\alpha$ -烯烃齐聚物进行加氢反应。

[0053] 最终得到的PAO基础油100℃运动粘度为7.56cSt,粘度指数140,倾点为-52℃,溴值0.036溴g/100gPAO。

[0054] 由PAO基础油的GC-MS数据分析可得,齐聚物中各组分含量为:平均分子量为282克/摩尔的碳氢化合物即癸烯二聚体含量8.4%,平均分子量为564克/摩尔左右的碳氢化合物即癸烯四聚体含量79.8%,平均分子量分布大于680克/摩尔及以上齐聚物含量占11.8%。

[0055] 实施例5:

[0056] (1)  $\alpha$ -烯烃齐聚反应:

[0057] 将处理好的100毫升1-癸烯单体注入干燥、密封、充满氩气的三口烧瓶中,加热至预设温度65℃,加入2.80毫升10%的MAO溶液,搅拌均匀后,加入催化剂tBuNSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\eta$ 5-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 2.2毫克,维持反应温度在80℃反应8小时。反应结束,加入10毫升盐酸乙醇溶液(1:29体积比)终止反应。在150℃下常压蒸馏除去乙醇、甲苯等溶剂,得到1-癸烯齐聚混合物;计算单体转化率为92.0%,1-癸烯齐聚混合物中1-癸烯二聚体含量66.8%。在0.50~0.80毫米汞柱真空度下减压蒸馏收集105℃~126℃馏分得到1-癸烯二聚体产物;分离出的 $\alpha$ -烯烃二聚体的质量百分数大于97.2%。

[0058] (2)  $\alpha$ -烯烃二聚体再反应:

[0059] 在无水无氧的充满氩气的三口烧瓶中,加入150克1-癸烯齐聚物二聚体,加热升温至70℃,加入10克实施例1制备的掺杂镍的AlCl<sub>3</sub>/ $\gamma$ -氧化铝固载催化剂,乙醇助催化剂与AlCl<sub>3</sub>摩尔比为0.5,进行反应10小时,反应结束后产物经碱洗、水洗,在0.50~0.80毫米汞柱真空度下减压蒸馏除去130℃以下馏分,收集130℃以上馏分得到C8~C10聚 $\alpha$ -烯烃齐聚物,齐聚物收率为65.1%。

[0060] (3) C8~C10聚 $\alpha$ -烯烃齐聚物氢化:

[0061] 以Mo-Ni-Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂在温度200℃、压力2.0MPa、空速1.0小时-1、氢油比750:1条件下对聚 $\alpha$ -烯烃齐聚物进行加氢反应。

[0062] 最终得到的PAO基础油100℃运动粘度为6.35cSt,粘度指数141,倾点为-53℃,溴值0.034溴g/100gPAO。

[0063] 由PAO基础油的GC-MS数据分析可得,齐聚物中各组分含量为:平均分子量为282克/摩尔的碳氢化合物即癸烯二聚体含量9.0%,平均分子量为564克/摩尔左右的碳氢化合物即癸烯四聚体含量77.8%,平均分子量分布大于680克/摩尔及以上齐聚物含量占13.2%。

[0064] 实施例6:

[0065] (1)  $\alpha$ -烯烃齐聚反应:

[0066] 将处理好的100毫升1-癸烯单体注入干燥、密封、充满氩气的三口烧瓶中,加热至预设温度65℃,加入2.50毫升10%的MAO溶液,搅拌均匀后,加入催化剂[nBuC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\eta$ 5-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 2.5毫克,维持反应温度在100℃反应5小时。反应结束,加入10毫升盐酸乙

醇溶液 (1:29体积比) 终止反应。在150℃下常压蒸馏除去乙醇、甲苯等溶剂,得到1-癸烯齐聚混合物;计算单体转化率为86.2%,1-癸烯齐聚混合物中1-癸烯二聚体含量62.2%。在0.50~0.80毫米汞柱真空度下减压蒸馏收集105℃~126℃馏分得到1-癸烯二聚体产物;分离出的 $\alpha$ -烯烃二聚体的质量百分数大于94.2%。

[0067] (2)  $\alpha$ -烯烃二聚体再反应:

[0068] 在无水无氧的充满氩气的三口烧瓶中,加入150克1-癸烯齐聚物二聚体,加热升温至100℃,加入10克实施例1制备的掺杂镍的AlCl<sub>3</sub>/ $\gamma$ -氧化铝固载催化剂,乙醇助催化剂与AlCl<sub>3</sub>摩尔比为0.5,进行反应6小时,反应结束后产物经碱洗、水洗,在0.50~0.80毫米汞柱真空度下减压蒸馏除去130℃以下馏分,收集130℃以上馏分得到C8~C10聚 $\alpha$ -烯烃齐聚物,齐聚物收率为72.3%。

[0069] (3) C8~C10聚 $\alpha$ -烯烃齐聚物氢化:

[0070] 以Mo-Ni-Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂在温度200℃、压力2.0MPa、空速1.0小时-1、氢油比750:1条件下对聚 $\alpha$ -烯烃齐聚物进行加氢反应。

[0071] 最终得到的PAO基础油100℃运动粘度为5.38cSt,粘度指数142,倾点为-54℃,溴值0.030溴g/100gPAO。

[0072] 实施例7:

[0073] 步骤(1)-(3)同实施例2,以1-辛烯代替1-癸烯。

[0074] 最终得到的PAO基础油100℃运动粘度为5.36cSt,粘度指数133,倾点为-55℃,溴值0.033溴g/100gPAO。

[0075] 由PAO基础油的GC-MS数据分析可得,齐聚物中各组分含量为:平均分子量为226克/摩尔左右的碳氢化合物即辛烯二聚体含量9.1%,平均分子量为452克/摩尔左右的碳氢化合物即辛烯四聚体含量85.7%,平均分子量分布大于660克/摩尔及以上齐聚物含量占5.2%。

[0076] 实施例8:

[0077] 步骤(1)-(3)同实施例2,以1-十二烯代替1-癸烯。

[0078] 最终得到的PAO基础油100℃运动粘度为6.90cSt,粘度指数136,倾点为-51℃,溴值0.030溴g/100gPAO。

[0079] 实施例9:

[0080] 步骤(1)-(3)同实施例3,步骤(2)以1-十二烯代替1-癸烯。

[0081] 最终得到的PAO基础油100℃运动粘度为6.60cSt,粘度指数142,倾点为-52℃,溴值0.031溴g/100gPAO。

[0082] 以上实施例仅为本发明的优选实施方式。

[0083] 以上所述仅为本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员而言,在不脱离本发明方法的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应该视为本发明的保护范围内。