

# 茂金属催化剂催化 1-己烯齐聚反应的研究

王 彬\*

(中国石化北京化工研究院燕山分院精细化工研究室, 北京 102500)

**摘要:**以茂金属配合物双(四甲基环戊二烯基)二氯化锆为主催化剂, 1-己烯为反应物, 甲基铝氧烷(MAO)为助催化剂, 考察了反应条件对茂金属催化剂催化 1-己烯齐聚反应活性的影响。结果表明, 茂金属催化剂 1-己烯齐聚反应活性和产物收率均随反应温度的升高和反应体系中铝锆比(Al/Zr)的增加而增加。通过降低反应体系中 1-己烯的加入量可以使 1-己烯齐聚反应在较低的 Al/Zr(200:1)和较低的反应温度(40℃)下具有较高的齐聚反应活性和产物收率。茂金属催化剂双(四甲基环戊二烯基)二氯化锆具有较高的 1-己烯齐聚反应活性, 其反应活性可达  $10^6 \text{ g}/[\text{mol}(\text{Zr})\cdot\text{h}]$  以上。

**关键词:**茂金属; 1-己烯; 齐聚; 甲基铝氧烷; 反应条件

**中图分类号:** TQ316.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2019)02-0167-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.02.037

## Synthesis of oligomer from 1-hexene catalyzed by metallocene complex

WANG Bin\*

(Yanshan Branch, Sinopec Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 102500, China)

**Abstract:** The effect of reaction conditions on the activity of metallocene in catalyzing 1-hexene oligomerization is investigated by using metallocene complex  $\text{Zr}[(\text{CH}_3)_4\text{Cp}]_2\text{Cl}_2$  as main catalyst and methylaluminumoxane (MAO) as promoter. The result indicates both the reaction activity and the product yield increase with the rising reaction temperature and the rising ratio of Al/Zr in 1-hexene oligomerization. The relatively high oligomerization reaction activity and product yield can be achieved by decreasing the added amount of 1-hexene under low reaction temperature (40℃) and low ratio of Al/Zr (200:1). Metallocene catalyst  $\text{Zr}[(\text{CH}_3)_4\text{Cp}]_2\text{Cl}_2$  exhibits excellent activity in 1-hexene oligomerization, exceeding  $10^6 \text{ g}\cdot\text{mol Zr}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ .

**Key words:** metallocene; 1-hexene; oligomerization; methylaluminumoxane; reaction condition

合成润滑油基础油是通过有机合成的方法制备的一类重要的润滑油基础油。与传统的矿物润滑油基础油相比, 由于聚合单体为纯净物或同系物, 因此, 合成润滑油基础油具有一定的化学结构和优良的物理化学性能。合成润滑油基础油种类较多, 主要分为烃类油、酯类油和其他合成油 3 类, 其中, 聚  $\alpha$ -烯烃合成油 (PAO) 是使用较多的一类合成润滑油基础油, 其产量约占世界合成润滑油基础油市场份额的 45%<sup>[1-2]</sup>。

PAO 是在催化剂的作用下通过  $\alpha$ -烯烃的齐聚反应及加氢饱和后制得的一类润滑油基础油, 与其他润滑油基础油相比, PAO 具有更好的黏温性能和抗氧化安定性, 具有较高的黏度指数和较低的倾点, 可以在较为苛刻的环境中使用, 同时由于其主要组成为烃类物质, 因此 PAO 能够与矿物油以任意比例混合并且能够满足日益严格的环保法规的要求<sup>[3]</sup>。

合成 PAO 用催化剂主要有三氯化铝催化剂、三氯化硼催化剂、Ziegler-Natta 催化剂、茂金属催化剂

和离子液体催化剂等<sup>[4-6]</sup>。茂金属催化剂由于具有单一的活性中心和较高的催化活性, 成为近年来的研究热点并已成功应用于工业生产中<sup>[7-10]</sup>。助催化剂是茂金属催化体系的重要组成部分, 是引发齐聚反应必不可少的组分。目前可用于  $\alpha$ -烯烃齐聚反应的助催化剂主要有烷基铝氧烷、改性烷基铝氧烷和有机硼化物<sup>[11-14]</sup>。

作为合成 PAO 原料的  $\alpha$ -烯烃, 主要包括  $\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$  的  $\alpha$ -烯烃, 其中 1-癸烯是合成 PAO 产品的理想原料, 由其生产的 PAO 产品分子具有直链烷烃骨架和规则的长侧链梳状结构, 因而具有优异的黏温性能和低温流动性<sup>[15-19]</sup>。1-癸烯因其产能有限、价格较高, 增加了 PAO 的生产成本, 限制了其作为合成 PAO 原料的使用<sup>[20-21]</sup>。为了降低 PAO 的生产成本, 人们试图利用 1-癸烯以外其他碳数的  $\alpha$ -烯烃 (如 1-己烯、十二烯) 作为生产 PAO 的原料<sup>[22-25]</sup>。

笔者以茂金属配合物双(四甲基环戊二烯基)二氯化锆为主催化剂, MAO 为助催化剂, 研究了反

应条件对 1-己烯齐聚反应活性和产物收率的影响。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

1-己烯,分析纯,北京燕山石化公司生产;双(四甲基环戊二烯基)二氯化锆,分析纯,北京百灵威试剂有限公司生产;甲基铝氧烷(MAO,甲苯溶液,1.5 mol/L),北京百灵威试剂有限公司生产;甲苯,分析纯,北京长海化工厂生产;正癸烷,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

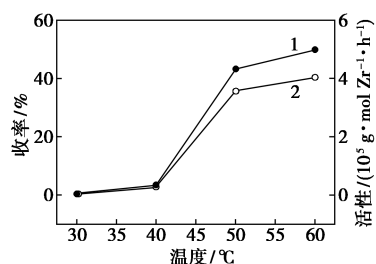
### 1.2 实验方法

搭建反应装置并确保反应体系密闭,利用氮气置换反应体系中的空气 3 次,确保反应在无水、无氧的环境下进行。在室温下将一定量的 1-己烯加入至反应釜中,磁力搅拌下逐渐升温至一定温度并保持。向反应釜中依次加入一定量的茂金属催化剂/甲苯溶液和 MAO/甲苯溶液,利用水浴控制反应体系温度恒定。反应一定时间后取少量反应后溶液,加入冰冻的稀盐酸终止反应,利用安捷伦 GC-7890A 型气相色谱分析产物组成,并计算反应活性和产物收率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应温度对 1-己烯齐聚反应活性的影响

反应温度对双(四甲基环戊二烯基)二氯化锆催化 1-己烯齐聚反应活性的影响如图 1 所示。



1—产物收率;2—反应活性

图 1 不同温度下  $Zr[(CH_3)_4Cp]_2Cl_2$  催化 1-己烯齐聚反应活性

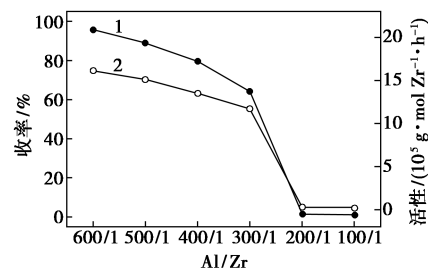
反应条件:1-己烯用量为 20 mL, Al/Zr=200:1, 反应时间为 1 h。

从图 1 中可以看出,随着反应温度的升高,茂金属催化剂对 1-己烯齐聚反应活性和产物收率均不断增加。当反应温度大于 50°C 时,催化剂具有较高的催化活性。

### 2.2 Al/Zr 对 1-己烯齐聚反应活性的影响

Al/Zr 对双(四甲基环戊二烯基)二氯化锆催化 1-己烯齐聚反应活性的影响如图 2 所示。从图 2 中

可以看出,随反应体系中 Al/Zr 的降低,甲基取代的茂金属配合物  $Zr[(CH_3)_4Cp]_2Cl_2$  催化下的 1-己烯齐聚反应活性和产物收率均先不断下降后保持基本不变,当 Al/Zr 小于 200:1 时,1-己烯齐聚反应活性和产物收率均不再显著变化,因此,反应体系中 Al/Zr 大于 300:1 时,齐聚反应具有较高的反应活性和产物收率。



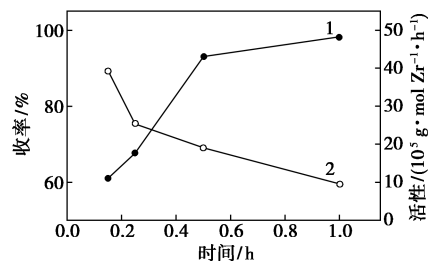
1—产物收率;2—反应活性

图 2 不同 Al/Zr 下  $Zr[(CH_3)_4Cp]_2Cl_2$  催化 1-己烯齐聚反应活性

注:1-己烯用量为 20 mL, 反应温度为 60°C, 反应时间为 1 h。

### 2.3 反应时间对 1-己烯齐聚反应活性的影响

反应时间对双(四甲基环戊二烯基)二氯化锆催化的 1-己烯齐聚反应活性和产物收率的影响如图 3 所示。由图 3 可以看出,随着反应时间的增加,1-己烯齐聚反应产物收率不断增加,而齐聚反应活性不断降低。当反应时间为 0.5 h 时,1-己烯齐聚反应具有较高的反应活性和产物收率。



1—产物收率;2—反应活性

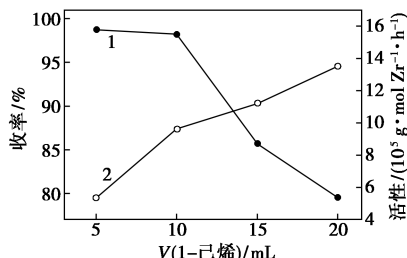
图 3 不同反应时间下  $Zr[(CH_3)_4Cp]_2Cl_2$  催化 1-己烯齐聚反应活性

注:1-己烯用量为 10 mL, Al/Zr=400:1, 反应温度为 60°C。

### 2.4 反应物加入量对 1-己烯齐聚反应活性的影响

反应物 1-己烯加入量对双(四甲基环戊二烯基)二氯化锆催化下的 1-己烯齐聚反应活性的影响如图 4 所示。从图 4 中可以看出,随着反应体系中反应物 1-己烯加入量的增加,双(四甲基环戊二烯基)二氯化锆催化下的 1-己烯齐聚反应活性逐渐增加,而产物收率逐渐降低。当反应物 1-己烯的加入

量为 10 mL 时,齐聚反应具有较高的反应活性和产物收率。过多的反应物不利于反应的彻底进行,将导致较低的产物收率。

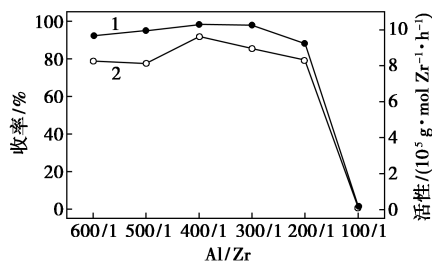


1—产物收率;2—反应活性

图4 不同反应物加入量下  $Zr[(CH_3)_4Cp]_2Cl_2$  催化1-己烯齐聚反应活性

注:Al/Zr=400:1,反应温度为60℃,反应时间为1 h。

在茂金属配合物  $Zr[(CH_3)_4Cp]_2Cl_2$  催化下的1-己烯齐聚反应中,反应物加入量是影响反应结果的重要因素,当反应物1-己烯加入量为10 mL或20 mL时,产物收率和反应活性有较大差异。因此为进一步说明反应物1-己烯加入量对反应活性和产物收率的影响,选取反应物1-己烯加入量分别为10 mL和20 mL,以茂金属配合物  $Zr[(CH_3)_4Cp]_2Cl_2$  为主催化剂,MAO为助催化剂,在不同Al/Zr和反应温度下进行1-己烯齐聚反应,并对反应结果进行比较。反应物1-己烯加入量为10 mL时,Al/Zr对  $Zr[(CH_3)_4Cp]_2Cl_2$  催化剂1-己烯齐聚反应活性的影响如图5所示。



1—产物收率;2—反应活性

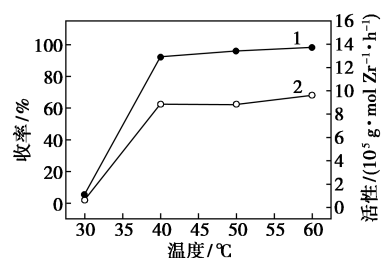
图5 Al/Zr对  $Zr[(CH_3)_4Cp]_2Cl_2$  催化下1-己烯齐聚反应活性的影响

注:1-己烯用量为10 mL,反应温度为60℃,反应时间为1 h。

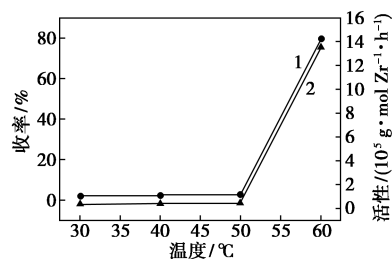
由图5可以看出,与反应物1-己烯加入量为20 mL时的反应数据(如图2所示)相比,当反应物加入量为10 mL时,在较宽的Al/Zr范围内(200:1~600:1), $Zr[(CH_3)_4Cp]_2Cl_2$ 催化下的1-己烯齐聚反应具有较高的催化活性和产物收率,Al/Zr为200:1时反应活性和产物收率分别可达  $8 \times 10^5$  g/(mol Zr·h)和88%以上。而当反应物1-己烯加

入量为20 mL时, $Zr[(CH_3)_4Cp]_2Cl_2$ 催化下的1-己烯齐聚反应活性和产物收率均随Al/Zr的减小而不断下降,当Al/Zr小于300:1时,反应活性和产物收率较差。因此,在茂金属配合物  $Zr[(CH_3)_4Cp]_2Cl_2$ 催化下的1-己烯齐聚反应中,可以通过减少反应体系中1-己烯的加入量,从而减少价格较高的助催化剂MAO的用量,保证齐聚反应在较低的Al/Zr下仍具有较高的反应活性和产物收率,对于降低生产成本、提高反应过程的经济效益具有重要意义。

1-己烯加入量为10 mL和20 mL时,反应温度对  $Zr[(CH_3)_4Cp]_2Cl_2$ 催化剂1-己烯齐聚反应活性的影响如图6所示。



(a)1-己烯用量为10 mL



(b)1-己烯用量为20 mL

1—产物收率;2—反应活性

图6 反应温度对  $Zr[(CH_3)_4Cp]_2Cl_2$ 催化下1-己烯齐聚反应活性的影响

注:Al/Zr=400:1,反应时间为1 h。

从图6中可以看出,当反应物1-己烯加入量较少(10 mL)时,在较低的反应温度下(40℃),茂金属配合物  $Zr[(CH_3)_4Cp]_2Cl_2$ 催化下的1-己烯齐聚反应已经具有较高的反应活性和产物收率,分别可达  $8 \times 10^5$  g/[mol(Zr)·h]和92%以上。而当反应物1-己烯加入量较多(20 mL)时,需在较高的反应温度下(60℃)1-己烯齐聚反应才具有较高的产物收率,低于该温度时反应活性和产物收率均较差。因此,在茂金属配合物  $Zr[(CH_3)_4Cp]_2Cl_2$ 催化下的1-己烯齐聚反应中,可以通过减少反应体系中1-己烯的加入量来降低反应温度,保证齐聚反应在较低的温度下仍具有较高的反应活性和产物收率,对于生产过程中能耗的降低具有重要意义。

因此,在茂金属配合物  $Zr[(CH_3)_4Cp]_2Cl_2$  催化下的 1-己烯齐聚反应中,反应物 1-己烯加入量对反应结果具有重要影响,通过降低反应体系中 1-己烯的加入量,可以使 1-己烯齐聚反应在较低的 Al/Zr(200:1) 和较低的反应温度(40℃)下具有较高的齐聚反应活性和产物收率。

### 2.5 溶剂甲苯的加入对 1-己烯齐聚反应活性的影响

反应过程中加入一定量的溶剂可以避免反应中大量放热而导致的反应温度迅速升高,从而使反应易于控制。溶剂甲苯对双(四甲基环戊二烯基)二氯化锆催化下 1-己烯齐聚反应活性的影响如表 1 所示。由表 1 中可以看出,在 50℃ 和 60℃ 反应温度下,一定量溶剂甲苯的加入虽然使 1-己烯齐聚反应活性和产物收率略有降低,但反应体系仍具有相对较高的催化活性,这是由于溶剂甲苯的加入使得反应体系中催化剂的浓度下降,因此齐聚反应活性和产物收率下降。

表 1 甲苯对双(四甲基环戊二烯基)二氯化锆催化 1-己烯齐聚反应活性的影响<sup>①</sup>

	1	2 <sup>⑤</sup>	3	4 <sup>⑤</sup>
温度/℃	50	50	60	60
转化率 <sup>②</sup> /%	98.02	76.75	99.42	82.89
选择性/%				
Di-	5.61	1.73	6.69	3.81
Tri-	12.19	20.86	14.26	21.43
Tetra-	10.07	14.15	11.44	14.25
Penta-	9.51	11.38	10.48	12.53
Hexa-	10.03	9.79	10.81	11.39
Hepta <sup>+</sup>	50.52	40.94	45.11	35.54
Total <sup>③</sup>	97.92	98.84	98.80	98.95
产率 <sup>④</sup> /%	95.98	75.86	98.22	82.02
活性/(10 <sup>5</sup> g·mol Zr <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	8.83	8.38	9.62	9.18

注:①反应条件:1-己烯用量为 10 mL, Al/Zr=400:1, 反应时间为 1 h;②反应物 1-己烯转化率;③齐聚反应产物总选择性;④齐聚反应产物收率;⑤加入 20 mL 甲苯。

## 3 结论

以茂金属催化剂  $Zr[(CH_3)_4Cp]_2Cl_2$  为主催化剂, MAO 为助催化剂, 考察茂金属催化剂 1-己烯齐聚反应活性, 结果表明, 茂金属催化剂 1-己烯齐聚反应活性和产物收率均随反应温度的升高及反应体系中 Al/Zr 的增加而增加; 在茂金属配合物 Zr

$[(CH_3)_4Cp]_2Cl_2$  催化下的 1-己烯齐聚反应中, 随反应时间的增加, 反应活性逐渐下降, 产物收率逐渐升高; 一定量溶剂甲苯的加入对反应活性和产物收率无显著影响; 反应物 1-己烯加入量对反应结果具有重要影响, 通过降低反应体系中 1-己烯的加入量, 可以使 1-己烯齐聚反应在较低的 Al/Zr(200:1) 和反应温度(40℃)下具有较高的齐聚反应活性和产物收率。

## 参考文献

- [1] Ray S, Rao P V C, Choudary N V. Poly- $\alpha$ -olefin-based synthetic lubricants: A short review on various synthetic routes[J]. *Lubrication Science*, 2012, 24: 23-44.
- [2] 许健, 彭立, 马国梁, 等. 合成润滑油基础油茂金属聚- $\alpha$  烯烃合成研究进展[J]. *现代化工*, 2012, 32: 28-32.
- [3] 邵怀启, 李会, 林吉超, 等. 聚- $\alpha$ -烯烃合成润滑油催化剂的技术进展[J]. *精细石油化工进展*, 2014, 15: 51-55.
- [4] 吕春胜, 赵俊峰. 聚- $\alpha$ -烯烃合成润滑油基础油的研究进展[J]. *工业催化*, 2009, 17: 1-6.
- [5] 张耀, 段庆华, 刘依农, 等.  $\alpha$ -烯烃齐聚制备聚- $\alpha$ -烯烃合成油催化剂的研究进展[J]. *精细石油化工*, 2011, 28: 82-86.
- [6] 周在孝, 丁洪生.  $\alpha$ -烯烃齐聚制 PAO 催化剂的研究进展[J]. *安徽化工*, 2009, 35: 4-6.
- [7] 姜涛, 陈美超, 邵怀启. 双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆/甲基铝氧烷催化 1-丁烯齐聚[J]. *天津科技大学学报*, 2013, 28: 20-24.
- [8] 江洪波, 毋少庚. 桥联茂金属催化 1-癸烯聚合及其产物结构与性能[J]. *化工进展*, 2015, 34: 1088-1092.
- [9] Zhang Y T, Mu Y, Lv C S, et al. Constrained geometry tetramethylcyclopentadienyl-phenoxytitanium dichlorides: Template synthesis, structures, and catalytic properties for ethylene polymerization[J]. *Organometallics*, 2004, 23: 540-546.
- [10] Yasin T, Fan Z Q, Feng L X. Effect of temperature on the isospecific propylene polymerization catalyzed by rac-dimethylsilylbis(2,4,6-trimethyl-1-indenyl) zirconium dichloride/methyl aluminoxane[J]. *Polyhedron*, 2005, 24: 1262-1268.
- [11] Small B L, Hope K D, Masino A P, et al. Oligomerization of alpha-olefins using metallocene-SSA catalyst systems and use of the resultant polyalphaolefins to prepare lubricant blends; US, 2010/0317904 [P]. 2010-12-16.
- [12] Deckman D E, Winemiller M D, Maxwell W L, et al. Functional fluid lubricant using low NOACK volatility base stock fluids; US, 2004/0033908 [P]. 2004-02-19.
- [13] Small B L, Sydora O L, Masino A P, et al. Oligomerization of olefin waxes using metallocene-based catalyst systems; US, 2011/0082323 [P]. 2011-04-07.
- [14] Emert J, Rossi A, Rea S, et al. Polymers derived from ethylene and 1-butene for use in the preparation of lubricant disperant additives; US, 6030930 [P]. 2000-02-29.

(下转第 172 页)

盐酸处理效果的影响。由于苯的分子直径与 ITQ-13 分子筛孔道直径大小接近,所以选取苯-甲醇烷基化反应来研究该分子筛孔道择形特性,测试酸处理前后 Al-ITQ-13 分子筛的催化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

溴化六甲双铵(质量分数为 98%);二氧化锆(质量分数为 99.99%);九水硝酸铝、氟化铵、氢氧化钠,分析纯;硅溶胶(质量分数为 40%);盐酸(CP)。

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 Al-ITQ-13 分子筛原粉的合成

Al-ITQ-13 分子筛的合成摩尔比为  $n(\text{SiO}_2) : n(\text{GeO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{R}(\text{OH})_2) : n(\text{NH}_4\text{F}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1.00 : 0.05 : x : 0.25 : 0.56 : 10 (x \leq 0.04)$ 。首先将一定量的  $\text{GeO}_2$  溶于自制的模板剂氢氧化六甲双铵溶液( $\text{R}(\text{OH})_2$ , R 代表  $(\text{CH}_3)_3\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ , 质量分数为 20%)中,然后加入九水硝酸铝固体搅拌直到完全溶解,最后加入硅溶胶、氟化铵以及 3% 的晶种,80℃ 水浴下蒸发多余水分,将所得凝胶在 180℃ 下动态晶化 3 d。急冷,抽滤并洗涤至中性,干燥,得到 Al-ITQ-13 分子筛原粉。

#### 1.2.2 分子筛的酸处理

取 0.5 g Al-ITQ-13 分子筛原粉加入到 25 mL 浓度为 0.01 mol/L 的盐酸中,分别在 80、120、160、190℃ 下静态处理 24 h,急冷,抽滤,洗涤,干燥。将原粉与酸处理后的分子筛于马弗炉中 350℃ 下焙烧 3 h,之后再升温至 580℃ 焙烧 5 h,得到 Al-ITQ-13 分子筛样品。由原粉得到的样品记为 AT-0,经盐酸在 80、120、160、190℃ 处理后的样品分别记为 AT-80、AT-120、AT-160、AT-190。

### 1.3 分子筛表征

利用日本理学公司生产的 D/max-2550 型 X 射线粉末衍射仪进行 XRD 测试。利用 ChemiSorb 2720 型程序升温化学吸附仪进行氨程序升温脱附( $\text{NH}_3$ -TPD)测试。利用美国 Micromeritics ASAP2020 型比表面及孔隙度分析仪分析分子筛的比表面积和孔道结构。利用 FEI 公司生产的 NOVA Nano SEM450 型超高分辨场发射扫描电子显微镜观测样品形貌。利用 NexION 300 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定样品中锆元素的含量。利用美国 NICOLET 6700 型红外光谱仪对样品进行红外分析。

### 1.4 催化剂的活性评价

催化剂活性评价在连续固定床反应器上进行。304 不锈钢反应管(400 mm×Φ6 mm)上下两端装填石英砂,中间恒温区装填催化剂,以苯和甲醇为原料, $n(\text{苯}) : n(\text{甲醇}) = 1 : 1$ ,载气为  $\text{N}_2$ (18 mL/min),反应温度为 420℃,反应压力为 0.2 MPa,产物利用 GC 9860 气相色谱仪进行在线分析,取失活前催化剂反应结果的平均值作为催化剂活性数据。苯转化率  $C(\text{B})$ 、甲苯和二甲苯总选择性  $S(\text{TX})$  和总收率  $Y(\text{TX})$  以及甲苯收率  $Y(\text{T})$ 、二甲苯收率  $Y(\text{X})$  作为评价催化剂反应性能的指标,其计算式分别为:

$$C(\text{B}) = E/D \times 100\%$$

$$S(\text{TX}) = (F + G)/E \times 100\%$$

$$Y(\text{TX}) = (F + G)/D \times 100\%$$

$$S(\text{T}) = F/E \times 100\%$$

$$Y(\text{T}) = F/D \times 100\%$$

$$S(\text{X}) = G/E \times 100\%$$

$$Y(\text{X}) = G/D \times 100\%$$

式中: $D$  为原料中苯的物质的量; $E$  为产物中苯系物的物质的量; $F$  为产物中甲苯的物质的量; $G$  为产物中二甲苯的物质的量。

(上接第 170 页)

- [15] Buffet J C, Arnold T A Q, Turner Z R, et al. Synthesis and characterization of permethylindenyl zirconium complexes and their use in ethylene polymerization [J]. RSC Advances, 2015, 5: 87456-87464.
- [16] Eisch J J, Owuor F A, Otieno P O. Metalations with group 4 alkyl-metal(IV) halides: Expedient route to metallocene and nonmetallocene procatalysts [J]. Organometallics, 2001, 20: 4132-4134.
- [17] Zhang Y T, Mu Y. Highly efficient one-step direct synthesis of monocyclopentadienyltitanium complexes [J]. Organometallics, 2006, 25: 631-634.
- [18] 盛亚平, 黄启谷, 陈伟, 等. 茂金属催化剂/MAO 催化 1-癸烯齐聚及其产物的结构与性能 [J]. 化工学报, 2007, 58: 759-764.
- [19] 洪思忠, 刘中文, 宋上飞. 1-十二烯聚合制备中低黏度合成油的研究 [J]. 石油炼制与化工, 2016, 47: 94-97.

- [20] 许健, 李久盛, 马跃锋, 等. 一种低粘度茂金属 PAO 基础油的制备方法: CN, 105885929 [P]. 2016-08-24.
- [21] Wu M M, Pafford B J, Stavens K B. Polyalphaolefins by oligomerization and isomerization; US, 2014/0323665 [P]. 2014-10-30.
- [22] 辻深奈子, 冈本卓治, 藤村刚经, 等.  $\alpha$ -烯烃低聚及其制造方法: CN, 103717623 [P]. 2014-04-09.
- [23] Rossi A, Rea S. Trisubstituted unsaturated polymers; US, 5554310 [P]. 1996-09-10.
- [24] Rossi A, Rea S, Stanat J E, et al. Dilute process for the polymerization of non-ethylene  $\alpha$ -olefin homopolymers and copolymers using metallocene catalyst systems; US, 5859159 [P]. 1999-01-12.
- [25] 母瀛, 倪建国. 一种茂金属催化剂体系催化  $\alpha$ -烯烃齐聚的方法: CN, 101130467 [P]. 2008-02-27. ■