

脲-AlCl₃ 类离子液体催化 α -烯烃齐聚制备 PAO 基础油

张艳华^{1,2}, 钱建华¹, 张丹¹, 李君华^{1*}

(1. 辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001;

2. 辽宁省丹东生态环境监测中心, 辽宁 丹东 118002)

摘要:通过一步合成法制备了 Sur-AlCl₃、Ur-AlCl₃ 类离子液体催化剂, 并利用拉曼光谱、红外光谱、核磁共振谱、凝胶色谱、高温气相色谱等对 2 种催化剂及其合成的聚 α -烯烃基础油 (PAO) 产品进行了表征分析。结果表明, AlCl₃ 和 N 元素配位的 Ur-AlCl₃ 具有适宜的酸性, 催化齐聚的较优条件为: AlCl₃ 的摩尔分数为 0.67, 催化剂用量为质量分数 1.25%, 齐聚温度 115°C, 齐聚时间 90 min, 在此条件下可得到无机械杂质的、100°C 运动黏度为 5.701 mm²/s 的低黏度基础油。该 PAO 产品产率高达 91%、凝点为 -59°C、黏度指数 130、多分散指数 (PDI) = 1.3, 产物组分以三、四聚体为主, 说明其具有优异的理化性能。AlCl₃ 和 S 配位的 SUr-AlCl₃ 具有更强的路易斯酸性, 催化齐聚的产物组分更集中。

关键词:聚 α -烯烃; 1-辛烯; 催化齐聚; PAO 基础油; 类离子液体

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)S1-0234-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S1.044

Study on preparation of PAO base oil from α -olefins polymerization over urea-AlCl₃ ionic liquid analogue

ZHANG Yan-hua^{1,2}, QIAN Jian-hua¹, ZHANG Dan¹, LI Jun-hua^{1*}

(1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China;

2. Liaoning Dandong Ecological Environment Monitoring Center, Dandong 118002, China)

Abstract: Ionic liquid catalysts, such as Sur-AlCl₃, Ur-AlCl₃, are synthesized via one-step method. Raman spectroscopy, infrared spectroscopy, nuclear magnetic hydrogen spectroscopy, gel chromatography, and high-temperature gas chromatography (HPC) are utilized to characterize and analyze Sur-AlCl₃, Ur-AlCl₃ and poly α -olefin (PAO) base oil product synthesized over these two catalysts. Results indicate that Ur-AlCl₃ with the coordination of AlCl₃ and N element has suitable acidity. The better conditions for catalytic oligomerization over Ur-AlCl₃ are as follows: the molar fraction of AlCl₃ in the catalyst is 0.67, the dosage of catalyst is 1.25 wt%, polymerization temperature at 115°C, and oligomerization time is 90 min. Under these conditions, a PAO base oil with a kinematic viscosity of 5.701 mm²·s⁻¹ at 100°C but without mechanical impurities can be obtained. The prepared PAO product is mainly composed of tripolymer and tetrapolymer. The yield of PAO product is as high as 91%, the freezing point is -59°C, the viscosity index is 130, and the polydispersity index (PDI) is 1.3, indicating that the product has excellent physical and chemical properties. SUr-AlCl₃ coordinated by AlCl₃ and S has stronger Lewis acidity, over which the PAO product obtained has a more concentrated component.

Key words: poly α -olefins; 1-octene; catalytic oligomerization; PAO base oil; ionic liquid analogue

润滑油作为石油产品的重要组成部分, 一个国家
对润滑油的使用水平能够反映出这个国家的经济
发展水平^[1]。基础油是润滑油的核心组成部分, 基
础油在润滑油中所占比重在 90% 以上^[2-4], 所以基
础油的优劣决定着润滑油的性能质量高低。因此,
具有良好理化性能的合成润滑油基础油应运而生,
开始被广泛使用^[5-9]。其中聚 α -烯烃基础油
(PAO) 具有良好的低温流动性、温度范围宽、低倾

点、高闪点、高黏度指数、低挥发损失、热氧化安定性
好以及生物降解性好等优点^[10-13]。PAO 当前市场
供应量已超过 60 万 t/a, 其中低黏度 PAO 占 75%
以上^[14-17]。

目前生产低黏度 PAO 的主要催化剂是三氟化
硼催化剂, 但三氟化硼属于有毒物质, 接触或者吸入
后会对皮肤和肺部产生剧烈的有害刺激, 除危害人
体健康外, 还会严重污染环境。因此, 一些科学家提

收稿日期: 2024-05-10; 修回日期: 2025-01-09

基金项目: 辽宁省科技厅揭榜挂帅 (科技攻关专项) (2021020845-JH1/104); 抚顺市“抚顺英才计划”项目 (FSYC202201001); 辽宁省教育厅化
工新材料创新团队项目 (LJ222410148052)

作者简介: 张艳华 (1998-), 女, 硕士生, 研究方向为催化 α -烯烃齐聚制备润滑油基础油, yanhuazhang1226@163.com; 李君华 (1982-), 男, 博士,
教授, 研究方向为烯烃齐聚、甲醇转化及润滑油助剂, 通讯联系人, lijunhua0521@163.com。

出使用环境友好型且对人体更安全的催化剂代替三氯化硼催化剂进行实验^[11-12]。类离子液体(ionic liquid analogues)也被称为液体配位配合物(LCC),其原料多为廉价易得、毒性较小的羧酸、多元醇、酰胺等,且制备简单、对水较为不敏感;类离子液体催化剂不仅规避了离子液体存在的缺点,而且兼具离子液体的可灵活设计性、良好热稳定性和低挥发性等优点^[18-20]。类离子液体或可作为合成低黏度PAO基础油中BF₃的安全替代品。故本研究合成Ur-AlCl₃、SUr-AlCl₃2种类离子液体催化剂,催化1-辛烯齐聚,制备低黏度聚 α -烯烃基础油。

1 实验

1.1 药品及仪器

1-辛烯(AR,中国石油抚顺石化公司);无水三氯化铝(AR,安徽泽升科技有限公司);尿素(AR,安耐吉);硫脲(AR,安耐吉)。N-1300旋转蒸发仪(上海爱朗有限公司);Bruker 400核磁共振氢谱仪(布鲁克科技有限公司);INVENIO S红外光谱仪(布鲁克科技有限公司);8860 GC System凝胶气相色谱(安捷伦科技有限公司);M3 GC System高温气相色谱(炫一科学仪器有限公司)。

采用一步法合成制备类离子液体催化剂^[20]。在伴有磁力搅拌器的油浴锅中放入三口烧瓶,在三口烧瓶中加入AlCl₃和供体分子,在氮气氛围下使两者均匀混合,持续搅拌反应物(10~28 h, 80~110℃)直至得到均匀透明的液体即类离子液体催化剂,分别是尿素-三氯化铝(Ur-AlCl₃)、硫脲-三氯化铝(SUr-AlCl₃)。所有类离子液体在使用前都存放在手套箱中。

1.2 1-辛烯齐聚反应

将1-辛烯倒入组装好的玻璃仪器中,同时用氮气不断吹扫三口烧瓶,确保氮气氛围。把装入催化剂的注射器从手套箱中取出,并立即通过橡胶塞插入三口烧瓶,尽可能快地将催化剂注入到瓶中。反应一定时间后加入去离子水,搅拌3~10 min,使反应猝灭,离心使分层明显。移出上层液体,进行水洗、白土精制和旋蒸等处理得到PAO产物。

1.3 催化剂的表征以及齐聚产物的性能测试

利用红外光谱分析特征吸收带的波长位置与吸收谱带强度,得到了不同类离子液体催化剂的路易斯酸强度。利用拉曼光谱对实验所用催化剂进行结构表征。用红外光谱、核磁氢谱对齐聚产物PAO基础油进行了结构表征以及运动黏度、机械杂质和凝

点等相关的理化性能的测定,并利用凝胶色谱测定了分子质量和分子质量分布系数,利用高温气相色谱测定了基础油的组分组成。

2 结果和讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 催化剂的红外光谱表征

用纯乙腈作为分子探针,通过INVENIO S红外光谱仪,对类离子液体催化剂的路易斯酸强度进行表征测试。类离子液体催化剂样品的制备方法是将催化剂与乙腈以一定的体积比混合,在液池中固定后进行扫描测试。扫描范围为600~4 000 cm⁻¹,分辨率为4 cm⁻¹。

在2 257、2 291 cm⁻¹处显示出2个谱带,是纯乙腈CN伸缩振动的特征峰。当乙腈与催化剂混合后,在2 300~2 400 cm⁻¹处出现了一个新的谱带,这说明存在着路易斯酸性位点。IR光谱(图1)显示了2种不同类离子液体催化剂的不同路易斯酸强度。研究发现,酸度增加,第三个谱带会向更高的波数方向移动,因此催化剂在波段3处不同程度的高波数偏移表明,路易斯酸度以Ur-AlCl₃≤SUr-AlCl₃顺序增强。这是由于Ur、SUr与AlCl₃的配位元素不同,SUr-AlCl₃相较于Ur-AlCl₃催化剂具有较高路易斯酸强度,主要原因是AlCl₃与S配位时表现出的路易斯酸度不同于与O配位时的酸度。结果表明,SUr-AlCl₃的路易斯酸强度最大,是本研究适宜的催化剂。而Ur-AlCl₃具有廉价易得、无毒、易降解等优点,所以Ur-AlCl₃亦可作为本研究的催化剂。

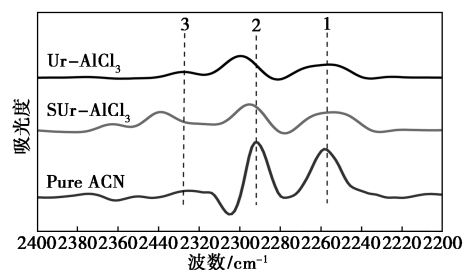


图1 纯乙腈和不同类离子液体催化剂的FT-IR谱图

2.1.2 催化剂的拉曼光谱表征

对SUr-AlCl₃、Ur-AlCl₃2种类离子液体催化剂进行Raman分析,如图2所示:[AlCl₄]⁻在349.6 cm⁻¹处的特征峰已经基本消失,315.1 cm⁻¹处的特征峰归属于[Al₂Cl₇]⁻,即[AlCl₄]⁻基本全部转化为

[Al₂Cl₇]⁻, 故 2 种催化剂均具有较强酸性。

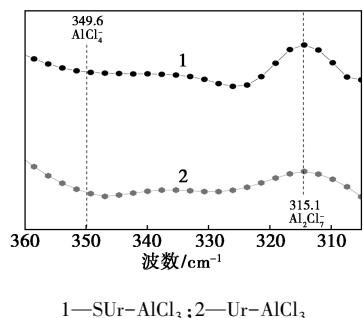


图 2 SUr-AlCl₃ 和 Ur-AlCl₃ 的 Raman 谱图

2.2 齐聚反应的影响因素

2.2.1 配体与 AlCl₃ 摩尔比对齐聚反应的影响

在催化剂用量为质量分数 1.25%、齐聚时间 90 min、齐聚温度 115℃ 的条件下,探究尿素与 AlCl₃ 不同摩尔比对齐聚产物 PAO 理化性能的影响,实验结果见表 1。

表 1 尿素与 AlCl₃ 摩尔比对 1-辛烯齐聚物理化性能的影响

LCC	xAlCl ₃	K _v 40/ (mm ² ·s ⁻¹)	K _v 100/ (mm ² ·s ⁻¹)	黏度 指数	产率/ %
Ur-AlCl ₃	0.50	—	—	—	—
Ur-AlCl ₃	0.60	32.568	5.956	128	60.2
Ur-AlCl ₃	0.67	30.001	5.701	130	90.8
Ur-AlCl ₃	0.71	30.101	5.732	130	84.6

AlCl₃ 的摩尔比影响催化剂的催化性能,进而影响齐聚产物 PAO 的性质。随着 AlCl₃ 含量增加,PAO 的黏度指数和产率提高。结果如表 1 所示: xAlCl₃=0.5 时,由于催化活性太低,没有产物生成。当 AlCl₃ 的摩尔比从 0.60 变为 0.67 时,转化率提高到近 91%。但随着 AlCl₃ 摩尔比的进一步增加,产率开始下降。因此,本文中均采用 xAlCl₃=0.67 进行实验。

2.2.2 催化剂用量对齐聚反应的影响

催化剂中活性组分的含量由催化剂的用量决定,这意味着催化剂的用量关乎着齐聚产品的性质。当催化剂使用过量时,副反应则会增加。催化剂用量太少时,由于活性中心不足,无法使烯烃完全齐聚,进而影响转化率和产品收率。在 AlCl₃ 的摩尔分数为 0.67、时间为 90 min、温度为 115℃ 的齐聚条件下,催化剂用量对齐聚产物的影响如图 3 所示。

由图 3 可知,当催化剂用量从质量分数 0.25% 增加到 1.5% 时,产率呈现先增加后减小的趋势,

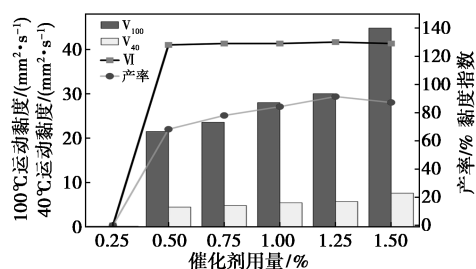


图 3 Ur-AlCl₃ 用量对 PAO 黏度指数和产率的影响

PAO 基础油 100℃ 运动黏度在 4~8 mm²/s,黏度指数在 128~130。催化剂用量为质量分数 1.25% 时,产率达到最高,高达 91%。所以从经济角度而言,质量分数 1.25% 是较佳的催化剂用量。

2.2.3 齐聚温度对齐聚反应的影响

在 AlCl₃ 的摩尔分数 0.67、催化剂用量为质量分数 1.25%、时间为 90 min 的齐聚条件下,探究齐聚温度对齐聚产物的影响如图 4 所示。在 85~135℃ 反应条件下得到的齐聚产物黏度指数均高于 120,均具有较好的黏温性能。而且在此温度范围内,PAO 基础油的产率基本保持不变。稳定在 (89±2)%。随着温度的升高,黏度分布向较轻的产物转移。但 125℃ 时,运动黏度开始变大,猜测是因为类离子液体催化剂“分解”,催化剂路易斯酸性强度减小所致。综上所述,115℃ 为较佳齐聚温度。

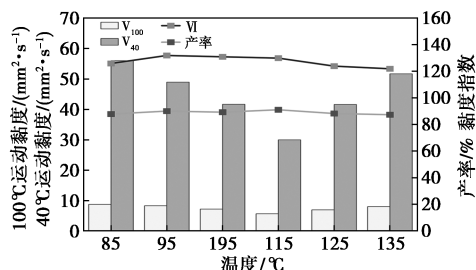


图 4 齐聚温度对 PAO 黏度指数和产率的影响

2.2.4 齐聚时间对齐聚反应的影响

在 AlCl₃ 的摩尔分数为 0.67、催化剂用量为质量分数 1.25%、温度为 115℃ 的齐聚条件下,探究齐聚时间对催化齐聚效果的影响。如图 5 所示,齐聚时间对齐聚反应有十分重要的影响。随着齐聚时间的增加,齐聚反应进行完全,产率不断增加,当齐聚时间为 90 min 时,产率达到最高,为 91%。当齐聚时间在 30~180 min 范围时,PAO 基础油 100℃ 运动黏度 4~8 mm²/s,黏度指数 126~130。齐聚时间大于 90 min 后,产率基本保持不变。综上所述,90 min 为较佳齐聚时间。

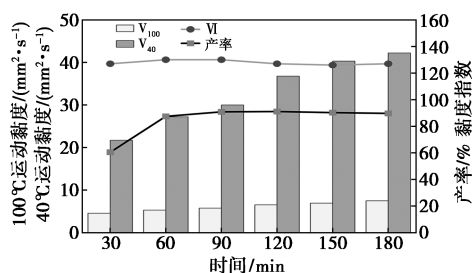


图5 齐聚时间对PAO黏度指数和产率的影响

2.2.5 类离子液体催化剂种类对齐聚反应的影响

从表2得到,2种催化剂均可合成没有机械杂质的、凝点低于-55℃的PAO基础油。但Ur-AlCl₃催化剂合成的产物不仅产率、黏度指数要优于SUR-AlCl₃催化剂催化齐聚的产物,而且多分散指数PDI亦是如此。因此对Ur-AlCl₃催化剂所合成的PAO基础油进行进一步表征分析。

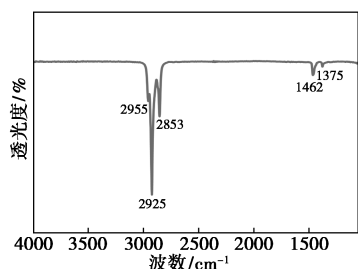
表2 类离子液体催化剂种类对1-辛烯齐聚物理化性能的影响

LCC	机械杂质/ %	凝点/ ℃	M _n / (g·mol ⁻¹)	M _w / (g·mol ⁻¹)	PDI
Ur-AlCl ₃	无	-59	400	500	1.30
Sur-AlCl ₃	无	<-60	200	300	1.50

2.3 Ur-AlCl₃催化1-辛烯齐聚产物分析

2.3.1 齐聚产物红外谱图分析

在最佳聚合条件下得到的齐聚产物红外光谱图如图6所示。

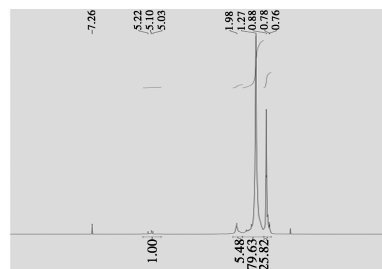
图6 Ur-AlCl₃催化齐聚产物PAO的红外谱图

由图6可以看出,1-辛烯1650 cm⁻¹处—C=C—的伸缩振动吸收峰和3085 cm⁻¹处—C=C—的C—H伸缩振动吸收峰都已消失,说明Ur-AlCl₃催化1-辛烯齐聚反应进行得较为完全。2955、2853 cm⁻¹处的吸收谱带分别是由甲基的C—H键的不对称伸缩振动和对称伸缩振动产生;1375、2925 cm⁻¹吸收谱带分别是由甲基的C—H对称弯曲振动产生和亚甲基C—H键对称伸缩振动产生。1462 cm⁻¹处的吸收谱带为甲基C—H键反对称弯曲振动产生,由

于烷烃分子C—H键的弯曲、伸缩振动是最具特征的振动。而且在直链烷烃中—CH₃和—CH₂的C—H键弯曲和伸缩频率基本保持不变,所以根据—CH₃和—CH₂的C—H键弯曲、伸缩频率可判定本实验产物PAO基础油结构较为规整。

2.3.2 齐聚产物核磁谱图分析

在最佳聚合条件下得到的齐聚产物¹H NMR如图7所示。化学位移在0.76×10⁻⁶~0.91×10⁻⁶之间的H归属于甲基碳上的H,积分面积为25.82;1.27×10⁻⁶处的H归属于亚甲基碳上的H,积分面积为79.63;1.98×10⁻⁶处的H归属于次甲基碳上的H,积分面积为5.48;在4.78×10⁻⁶~5.38×10⁻⁶之间的H归属于—C=C—碳上的H,积分面积为1。表明齐聚产物中还存在微量的烯烃。通过对比积分峰面积的大小,发现1.02×10⁻⁶~2.15×10⁻⁶范围内的峰面积所占比例明显大于0.76×10⁻⁶~0.91×10⁻⁶的峰面积。说明齐聚产物中亚甲基、次甲基的含量之和远高于甲基含量。这进一步说明了齐聚产物结构较为规整。

图7 Ur-AlCl₃催化齐聚产物PAO的¹H NMR

支化度(BI)是指完全支化单元、末端单元之和与重复单元的比值,表示合成产物的结构与完美树形分子的接近程度,反映了齐聚产物的支化程度,其中A为积分面积。支化度(BI)的计算公式如下所示:

$$BI = [1/3A(\text{CH}_3)]/[1/2A(\text{CH}_2 + \text{CH})]$$

由上式计算可得到齐聚产物的支化度为0.2022,表明所制得的PAO基础油支化度比较小且具有较长线性侧链。

2.3.3 齐聚产物凝胶色谱(GPC)谱图分析

在最佳齐聚条件下,得到的1-辛烯齐聚产物的分子质量如表3所示。利用GPC测定PAO基础油分子质量是目前使用最广泛的方法之一。齐聚产物的分子质量系数与产物性能具有一定联系。从表3中可以看出Ur-AlCl₃类离子液体催化1-辛烯齐聚产物的分子质量分布接近正态分布,多分散指数为

1.3, 分子质量分布比较窄, 进一步说明了齐聚产物的支化度比较低, 表明所制得的 PAO 基础油黏温性能较好。同时, 根据产物的数均分子质量, 可计算齐聚产物的齐聚度。公式如下:

$$\begin{aligned} M_n &= 400 \text{ g/mol} \\ M(C_{8n}H_{16n+2}) &= M_n \\ 96n + 16n + 2 &= 400 \\ n &\approx 4 \end{aligned}$$

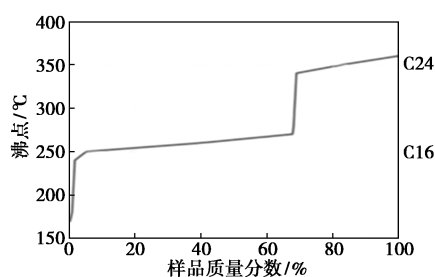
通过计算得到 $Ur-AlCl_3$ 类离子液体催化 1-辛烯齐聚产物的齐聚度为 4。

表 3 $Ur-AlCl_3$ 催化齐聚产物 PAO 分子质量

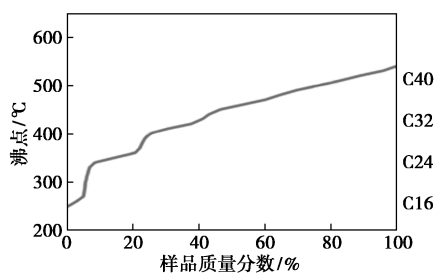
重均分子质量 $M_w/(g \cdot mol^{-1})$	400
数均分子质量 $M_n/(g \cdot mol^{-1})$	300
Z 均分子质量 $M_z/(g \cdot mol^{-1})$	500
多分散指数 PDI	1.3
Bulk $CH_3/1000TC$	187.7

2.3.4 齐聚产物高温气相色谱谱图分析

在最佳齐聚条件下, $SUr-AlCl_3$ 、 $Ur-AlCl_3$ 催化聚合产物的模拟蒸馏曲线如图 8 所示。从模拟蒸馏曲线图 8(a) 中可以发现, $SUr-AlCl_3$ 催化得到的齐聚产物中已基本不含有齐聚单体 (C_8), 产物组分主要由三聚体和二聚体构成, 基本不含有其他较重的低聚物, 但缺陷是二聚体占据整个组分的 60% 左右。说明 $SUr-AlCl_3$ 催化剂齐聚得到的产物组分很窄, 经蒸馏提纯后可成为生产低黏度 PAO 的适宜



(a) $SUr-AlCl_3$ 催化剂



(b) $Ur-AlCl_3$ 催化剂

图 8 $SUr-AlCl_3$ 、 $Ur-AlCl_3$ 催化齐聚产物 PAO 的模拟蒸馏曲线

催化剂。由图 8(b) 可知, 产物组分主要由三、四、五聚体构成, 不含有六聚体和其他较重的低聚物, 是生产低黏度 PAO 的适宜催化剂。

3 结论

(1) 合成了 $SUr-AlCl_3$ 、 $Ur-AlCl_3$ 2 种不同酸度的催化剂, 发现 $AlCl_3$ 与 N 元素配位合成的 $Ur-AlCl_3$ 催化剂是合成低黏度 PAO 基础油的适宜催化剂。 $AlCl_3$ 与 S 元素配位合成的 $SUr-AlCl_3$ 催化剂, 经处理后或可成为生产低黏度 PAO 基础油的更适宜催化剂。

(2) 在 $n(Ur) : n(AlCl_3) = 1 : 2$ 、质量分数 1.25%、115°C、90 min 条件下反应, $Ur-AlCl_3$ 催化齐聚的产物产率可高达 91%。该 PAO 基础油 100°C 运动黏度为 5.701 mm²/s、黏度指数 130、凝点 -59°C, 而且产物组分以三聚体、四聚体、五聚体为主, 具有较好的理化性质。

参考文献

- [1] 刘维民, 许俊, 冯大鹏, 等合成润滑油的研究现状及发展趋势[J]. 摩擦学学报, 2013, 33(1): 91-104.
- [2] Ray S, Rao P, Chou Dary, et al. Poly- α -olefin-based synthetic lubricants: A short review on various synthetic routes[J]. Lubrication Science, 2012, 24(1): 23-44.
- [3] 林吉超. 1-丁烯与 1-十二碳烯共聚制备高级润滑油基础油[D]. 天津: 天津科技大学, 2014.
- [4] 王玉如, 吴双, 马立莉, 等. 高性能聚 α -烯烃润滑油合成技术研究进展[J]. 精细石油化工进展, 2020, 21(2): 33-36.
- [5] 何谷. 新型热增粘润滑油脂的制备及其润滑机理研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- [6] 郑发正, 谢凤. 润滑剂性质与应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006.
- [7] 谷霞, 王若飞, 邵怀启, 等. $AlCl_3$ 促进剂协同催化 1-癸烯齐聚制备聚 α -烯烃合成油[J]. 化工进展, 2020, 39(11): 4497-4502.
- [8] Murphy W R, Blain D A, Gallano A S. Synthetic basics: Benefits of synthetic lubricants in industrial applications[J]. Journal of Synthetic Lubrication, 2002, 18(4): 301-325.
- [9] Rudnick L R, Shubkin R L. Synthetic lubricants and high-performance functional fluids, revised and expanded[M]. Florida: CRC Press, 1999.
- [10] 王成欢. $AlCl_3-Et_3NHCl$ 离子液体催化 α -烯烃齐聚反应的研究[D]. 济南: 山东大学, 2014.
- [11] 段梦婕. 聚 α -烯烃基础油(PAO)的合成与性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2012.
- [12] 霍思念, 张丹, 李君华, 等. 煤基混合烯烃制备聚 α 烯烃合成油的工艺研究[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2022, 42(1): 24-27.

(下转第 244 页)

- epoxidation with H_2O_2 [J]. *Catalysis Today*, 2010, 158 (1): 103–108.
- [12] Yang B T, Cui T X, Zhou Y Y. Preparation of an extra-large pore titanosilicate with 14×12 -ring channels and its catalytic performance in epoxidation [J]. *Journal of Porous Materials*, 2021, 28: 171–181.
- [13] Yang Q H, Wang S L, Lu J Q, *et al.* Epoxidation of styrene on Si/Ti/SiO₂ catalysts prepared by chemical grafting [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 194: 507–514.
- [14] 李学峰, 张立科, 高焕新, 等. 不同硅烷对 HMS 介孔分子筛甲基接枝的对比研究 [J]. *化学研究与应用*, 2011, 23(2): 173–178.
- [15] Wai Phyu Thin, Jiang Pingping, Shen Yirui, *et al.* Entrapment of peroxophosphotungstate in SBA-15 by silylation and its catalytic efficiency in the epoxidation of soybean oil [J]. *Applied Catalysis A, General*, 2020, 596: 117537.
- [16] Matteo Guidotti, Rinaldo Psaro, Isabelle Batonneau-Gener, *et al.* Heterogeneous catalytic epoxidation: High limonene oxide yields by surface silylation of Ti-MCM-41 [J]. *Chem Eng Technol*, 2011, 34 (11): 1924–1927.
- [17] Yuan Qingchun, Hagen Anke, Roessner Frank. An investigation into the Ti-grafting structure on MCM-41 and epoxidation catalysis [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 303(1): 81–87.
- [18] Peña M L, Dellarocca V, Rey F, *et al.* Elucidating the local environment of Ti(IV) active sites in Ti-MCM-48: A comparison between silylated and calcined catalysts [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 44: 345–356.
- [19] Lin Kaifeng, Wang Lifeng, Meng Fanyan, *et al.* Formation of better catalytically active titanium species in Ti-MCM-41 by vapor-phase silylation [J]. *J Catalysis*, 2005, 235(2): 423–427.
- [20] 倪晓磊, 刘靖, 王安杰, 等. 改性 Ti-MCM-41 催化剂对过氧化氢异丙苯环氧化丙烯反应的影响 [J]. *石油化工*, 2016, 45(9): 1050–1054.
- [21] 李惠云, 华伟明, 王绍梅, 等. 介孔分子筛的表面硅烷化与疏水性 [J]. *应用化学*, 2006, 23(10): 1124–1128. ■

(上接第 233 页)

- [7] Marzieh G, Somboon C, Zhou K, *et al.* One-step synthesis of stereopure L,L-lactide from L-lactic acid [J]. *Catalysis Communications*, 2018, 114: 33–36.
- [8] Wang L, Wang Y, Liu S, *et al.* Efficient synthesis of dimethyl carbonate via transesterification of ethylene carbonate with methanol over binary zinc-yttrium oxides [J]. *Catalysis Communications*, 2011, 9(4): 45–49.
- [9] 易华燕, 尚书勇, 梅丽, 等. 碳酸二甲酯生产工艺综述 [J]. *广东化工*, 2010, 37(9): 63–65.
- [10] Jagtap S R, Bhor M D, Bhanage B M. Synthesis of dimethyl carbonate via transesterification of ethylene carbonate with methanol using poly-4-vinyl pyridine as a novel base catalyst [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(9): 1928–1931.
- [11] 潘鹤林, 于水. 酯交换法合成碳酸二甲酯研究 [J]. *化学工业与工程*, 1998, 15(2): 17–21.
- [12] 王福君, 郭世卓. 碳酸二甲酯的生产和应用 [J]. *石油化工技术经济*, 2003, 19(2): 40–44.
- [13] 常雁红, 杨彩虹, 李文彬, 等. 非均相酯交换法合成碳酸二甲酯的研究 [J]. *燃料化学学报*, 2001, 29(6): 566–569.
- [14] 汪艳飞, 黄宝华, 方岩雄, 等. 醇酸酯化反应催化剂研究进展 [J]. *广东化工*, 2007, 34(7): 62–66.
- [15] 张立庆, 朱仙良, 朱鸣航. 碳酸二甲酯—甲醇二元体系汽液平衡数据的推算与关联 [J]. *计算机与应用化学*, 2001, (3): 285–286.
- [16] 焦子华, 周传光, 赵文. 稳态反应精馏过程的数学模型及算法研究进展 [J]. *化学工业与工程*, 2004, 21(4): 308–312.
- [17] 孙兰义. 化工流程模拟实训 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [18] 魏静, 解新安, 丁年平, 等. UNIFAC 基团贡献法研究及应用进展 [J]. *当代化工*, 2008, 37(6): 659–665. ■

(上接第 238 页)

- [13] Ahad Hanifpour, Naeimeh Bahri Laleh, Ali Mohebbi, *et al.* Oligomerization of higher α olefins to poly(α olefins) [J]. *Iranian Polymer Journal*, 2022, 31: 107–126.
- [14] 马跃峰, 许健, 蒋海珍, 等. 茂金属催化体系下煤制 α -烯烃制备低黏度 PAO 基础油的工艺研究 [J]. *石油炼制与化工*, 2016, 6(6): 32–36.
- [15] 王秀绘. 聚 α -烯烃润滑油基础油现状分析 [J]. *精细石油化工进展*, 2019, 20(5): 26–29.
- [16] 金树余, 丁洪生, 张冬梅, 等. α -烯烃齐聚制 PAO 催化剂的研究进展 [J]. *应用化工*, 2011, 40(11): 2012–2014.
- [17] 孙进贺, 贾永忠. 类离子液体及其应用 [J]. *中国科学: 化学*, 2016, 46(12): 1317–1329.
- [18] Hu P C, Wang Y D, Meng X H, *et al.* Isobutane alkylation with 2-butene catalyzed by amide-AlCl₃-based ionic liquid analogues [J]. *Fuel*, 2017, 189: 203–209.
- [19] Prabhu S R, Dutt G B. How does the alkyl chain length of an ionic liquid influence solute rotation in the presence of an electrolyte? [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 120(51): 13118–13124.
- [20] 韩金玉, 黄鑫, 王华, 等. 绿色溶剂离子液体的性质和应用研究进展 [J]. *化学工业与工程*, 2005, 22(1): 5–8. ■