



## سنتز پلی آلفا‌ولفین مورد استفاده در روغن موتور با کاتالیزگر کاتیونی $AlCl_3$

آمنه رهبر، نعیمه بحری لاله، مهدی نکومنش حقیقی\*

<sup>۱</sup> پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی پلیمریزاسیون  
m.nekoomanesh@ippi.ac.ir\*

### چکیده

در این پژوهش، سنتز پلی آلفا‌ولفین (PAO) مورد استفاده در روغن موتور، با استفاده از کاتالیزگر کاتیونی  $AlCl_3$  بررسی شده است. محصول با روش‌های طیفسنجی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)، کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC)، و گرانشی سنجی مورد شناسایی قرار گرفت. نتایج نشان داد در حضور حلال گرانشی محصول کاهش یافته و اجزای با وزن مولکولی کوچکتر تولید می‌شوند که در محدوده گرانشی مناسب برای استفاده در روغن موتور قرار می‌گیرند.

**کلید واژگان:** پلی آلفا‌ولفین، رزونانس مغناطیسی هسته، الیگومر شدن، روغن موتور

### ۱- مقدمه

پلی آلفا‌ولفین‌ها از اولیگومر شدن آلفا‌ولفین‌های سنگین با استفاده از انواع کاتالیزگرهای کاتیونی، فیلپس، متالوسن و محلول‌های یونی به دست می‌آیند. امروزه پلی آلفا‌ولفین‌ها به طور وسیعی به عنوان روغن‌های اتومبیل مورد استفاده قرار می‌گیرند. این روغن‌ها معمولاً با یکی از استرهای آلی ترکیب شده و به عنوان روغن‌های پایه در روغن‌های یاتاقان، روغن‌های دنده و روانکارهای توربین‌های گاز کوچک کاربرد دارند. کلبه روغن‌های پایه که در حال حاضر در ایران تولید می‌شوند به روش استخراج حلال پالایش می‌شوند و محصول جزء روغن‌های گروه I طبقه بندی API است. هنوز هیچ واحدی برای تولید روغن‌های گروه II و بالاتر در ایران راه اندازی نشده و تولیدکنندگان روانکارها، نیاز خود به این روغن‌های پایه را از طریق واردات تامین می‌کنند. روغن‌های PAO هر چند ممکن است گزینه ارزان قیمتی نباشند، اما فرمول نویسان هنگام نیاز به تهیه روغن‌هایی با عملکرد بالا به استفاده از آنها ناگزیر می‌شوند.<sup>[1]</sup> چندین دهه از عرضه روغن‌های سنتزی به بازار می‌گذرد و طی این سال‌ها مشخصات این محصولات افزایش یافته است، بطوریکه استفاده از آنها دیگر فقط برای کاربردهای خاص منحصر نبوده و به سایر سطوح نیز گسترش یافته‌اند. با اینکه پلی آلفا‌ولفین‌ها ۹٪ بازار روانکارها را تشکیل می‌دهند، اما بازار مصرف روغن‌های سنتزی در حال رشد است و پلی آلفا‌ولفین‌ها رایج ترین گزینه برای جایگزینی روغن‌های پایه معدنی هستند.<sup>[2]</sup>

از ویژگی‌های بارز PAO‌ها در مقایسه با روغن‌های معدنی، شاخص گرانشی ( $VI$ , index viscosity) زیاد است که باعث می‌شود تغییرات گرانشی آنها با دما کم باشد. برخی دیگر از این ویژگی‌ها شامل غیرسمی بودن، کاهش ساییدگی در ماشین‌آلات، مقاومت گرمایی و اکسایش زیاد، و زیست تخریب پذیری است که همه این ویژگی‌ها باعث جلب توجه کاربران به استفاده از PAO به جای روغن‌های معدنی شده است.<sup>[3, 4]</sup>

پلی آلفا‌ولفین‌ها معمولاً با استفاده از کاتالیزگرهای اولیگومر شدن آلفا‌ولفین‌ها که از ۱-اکتن تا ۱-دودکن را شامل می‌شوند، به دست می‌آیند. ۱-دکن معمول‌ترین آنها در این مورد است، هر چند که اولفین‌های سبک‌تری چون اتیلن و پروپیلن و کوپلیمر آنها نیز ممکن است، استفاده شوند. به طور معمول در صنعت  $AlCl_3$  برای تولید روغن‌هایی با شاخص گرانشی زیاد (بین ۱۳۰ و ۲۰۰



( و گرانیروی حرکتی زیاد (بین ۴۰-۱۰۰ cSt و  $\text{BF}_3$  برای سنتز روغن هایی با گرانیروی کم (کمتر از ۱۰ cSt) به کار می روند. با توجه به شرایط بسیار سخت و لزوم تجهیزات خاص در تولید PAO های با وزن مولکولی کم - که در صنعت عموماً با کاتالیزگر  $\text{BF}_3$  که گازی خورنده است، انجام می شود- در این پژوهش استفاده از کاتالیزگر  $\text{AlCl}_3$  برای ساخت صنعتی پلی آلفا اولفین های با وزن مولکولی کم (کمتر از ۱۰۰۰ g/mol) مورد بررسی قرار گرفته و برای کنترل وزن مولکولی از حلال استفاده شده است. با به کارگیری آزمون های GPC، NMR و گرانیروی سنجی، هویت شناسی محصولات سنتز شده انجام شده است.

## ۲- بخش تجربی

الیگومر شدن منومر ۱-دکن در یک راکتور استیل ۲ لیتری مجهز به همزن، حسگرهای دما و فشار، و ژاکت حرارتی انجام شد. راکتور در  $100^\circ\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه با عبور گاز نیتروژن خشک شده و سپس با کاهش دمای آن تا  $70^\circ\text{C}$ ، راکتور آماده تزریق مقادیر تعیین شده کاتالیزگر  $\text{AlCl}_3$ ، حلال، و سپس کمک کاتالیزگر و منومر بصورت قطره قطره می شود. در طول انجام واکنش دما در محدوده  $120-130^\circ\text{C}$  ثابت نگه داشته می شود. بعد از گذشت یک ساعت واکنش متوقف و محصول جمع آوری می شود. بعد از صاف کردن روغن با محلول سود و آب دی یونیزه چندین مرتبه شستشو داده شده، و سپس توسط تقطیر خلاء محصول عاری از منومرهای عمل نکرده و حلال می شود.

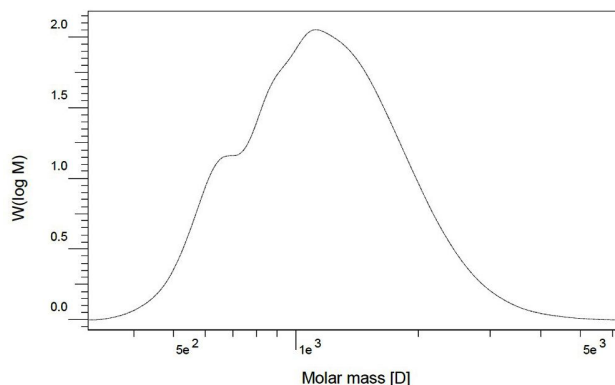
## ۳- نتایج و بحث

### بررسی نتایج GPC

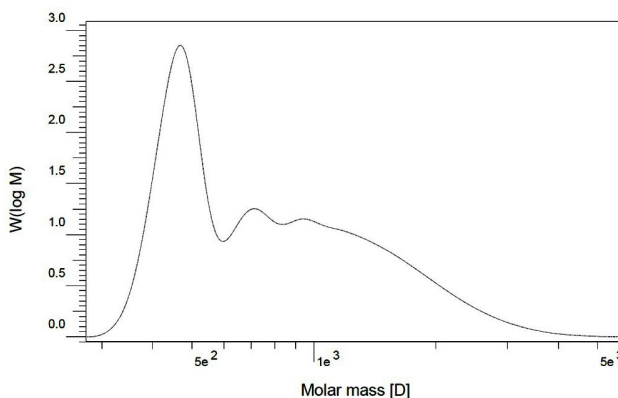
هدف از انجام آزمون GPC تعیین وزن مولکولی نمونه های تهیه شده است. نتایج حاصل از آزمون در دو حالت استفاده (S) و عدم استفاده از حلال (N) در واکنش، در شکل ۱ و ۲، و جدول ۱ آمده است.

جدول ۱. نتایج حاصل از GPC و گرانیروی سنجی در  $100^\circ\text{C}$

نمونه	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	PDI	$KV_{100^\circ\text{C}}$
S	۶۸۰	۹۲۴	۱/۳	۸/۹
N	۱۰۵۰	۱۲۷۲	۱/۲	۱۴/۴



شکل ۱. نمودار GPC نمونه N

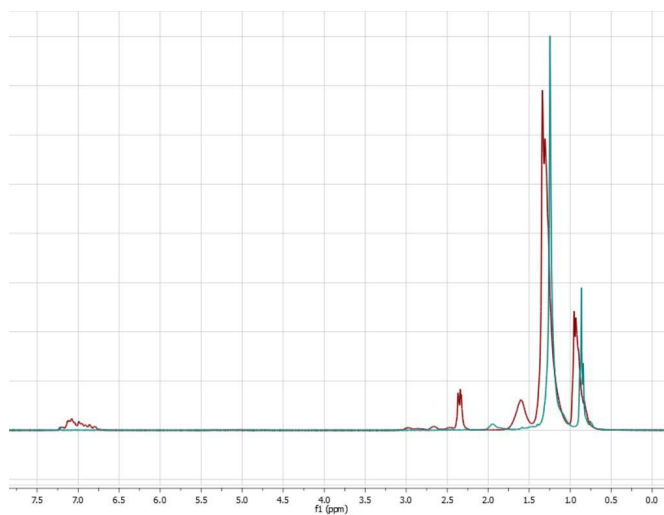


شکل ۲. نمودار GPC نمونه S

همانطور که در شکل ۱ و ۲، و جدول ۱ پیداست استفاده از حلال در شرایط مشابه، موجب کاهش قابل توجه وزن مولکولی شده است و به تبع آن درصد اجزای با گرانی کمتر در محصول بیشتر شده است. گرانی حرکتی در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  برای روغن‌های سنتز شده محاسبه شد.  $\text{KV}_{100^{\circ}\text{C}}$  برای نمونه سنتز شده در غیاب حلال برابر با  $14/4$  و برای نمونه سنتز شده در حضور حلال تولوئن برابر با  $8/9$  بدست آمد. همانطور که از نتایج پیداست حضور حلال باعث کاهش قابل ملاحظه‌ای در  $\text{KV}_{100^{\circ}\text{C}}$  شده است که با نتایج GPC همخوانی دارد.

بررسی طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)

طیف  $^1\text{H}$  NMR نمونه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. هیدروژن‌های آلیفاتیک، اولفینیک و آروماتیک در محدوده‌های ppm  $3-8$ ،  $4/5-6/5$  ppm و  $6/5-7/5$  ppm دارای رزونانس هستند. همانطور که در شکل پیداست، رزونانس گروه آروماتیک حلال در نمودار نمونه S (نمودار قرمز رنگ) دیده می‌شود که موید ورود گروه آروماتیک به زنجیره‌های الیگومری از طریق واکنش فریدل کرافتس است. این انتقالات به حلال در مرحله انتشار زنجیر رخ می‌دهد و موجب کاهش وزن مولکولی محصول می‌شود، که در نتایج GPC دیده شد.



شکل ۳. نمودار HNMR دو نمونه

#### ۴- نتیجه گیری

برای تولید صنعتی پلی آلفا اولفین های سبک به عنوان روغن پایه، از  $\text{BF}_3$  استفاده می شود. استفاده از این کاتالیزگر نیازمند تجهیزات خاص و پیچیده برای مهار خطرات آن است. لذا در این پژوهش سعی شد از  $\text{AlCl}_3$  به عنوان جایگزینی برای الیگومر شدن کاتیونی آلفا اولفین استفاده شود. برای تولید اجزای با وزن مولکولی کم که قابل استفاده برای روغن موتور باشند از حلال استفاده شد تا واکنش های انتقال به حلال باعث کاهش درجه الیگومر شدن و تولید الیگومر های سبک شود. نتایج GPC نشان داد کاهش وزن مولکولی مدنظر اتفاق افتاده است. نتایج HNMR نیز ورود حلال به زنجیر های الیگومر حاصل را تأیید کرد.

#### ۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله از پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران که حامی مالی این پژوهش بود، تشکر می نمایند.

#### ۶- مراجع

- [1] Jamshidi, P., (1394) Base oil. Available in 22 September 2019 at [http://www.opex.ir/opex\\_content/media/image/2015/04/4224\\_orig.pdf](http://www.opex.ir/opex_content/media/image/2015/04/4224_orig.pdf)
- [2] Ray, S., Rao, P. V. C., & Choudary, N. V., (2012) Poly- $\alpha$ -olefin-based synthetic lubricants: a short review on various synthetic routes. *lubrication Science*, 24, 23-44.
- [3] Sadjadi, S., Bahri-Laleh, N., Nekoomanesh-Haghighi, M., Ziaee, F., Dehghani S., Shirbakht, S., Rahbar, A., Salehi Barough, M., & Mirmohammadi, S. A., (2019) Rationalizing chain microstructure in the poly- $\alpha$ -olefins synthesized by cationic  $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{O}$  catalytic system. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 24, 556-570.
- [4] Nifant'ev, I. E., Vinogradov, A. A., Vinogradov, A. A., Sedov, I. V., Dorokhov, V. G., Lyadov, A. S., Ivchenko, P. V., (2018) Structurally uniform 1-hexene, 1-octene, and 1-decene oligomers: Zirconocene/MAO-catalyzed preparation, characterization, and prospects of their use as low-viscosity low-temperature oil base stocks. *Applied Catalysis A, General*, 549, 40-50.