

Synthesis, Properties and Applications of Poly(α -olefins): A Review

Polymerization
Quarterly, 2018
Volume 7, Number 4
Pages 60-72
ISSN: 2252-0449

Seyed Amin Mirmohammadi*¹, Naeimeh Bahri-Laleh²,
Mehdi Nekoomanesh-Haghighi², Farshid Nouri²

1. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 13185-768, Tehran, Iran
2. Department of Polymerization Engineering, Faculty of Engineering, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 12 July 2017, Accepted: 7 October 2017

Abstract

Oligomerization of higher α -olefin monomers for production of fuels, synthetic lubricants and oils has attracted a lot of interest in recent years. The Poly(α -olefin) (PAO) fluids are usually produced from 1-dodecene (C_{12}) and 1-decene (C_{10}) as starting materials. Various synthetic protocols are employed in oligomerization processes. They are mostly based on (1) conventional Lewis acid such as $AlCl_3$ and BF_3 /donor systems, (2) metallocene catalysts based on Ti, Zr, and Hf metals and cyclopentadienyl and indenyl ligands, (3) Cr/silica catalysts known as Phillips catalysts and (4) ionic liquids as active precursors. PAOs are graded and differentiated for different applications by their kinematic viscosities at 100 °C (or KV_{100}). The most usual grades have kinematic viscosity between 2 cSt to 100 Sct. Due to the importance of PAO lubricants in industry, this paper is dedicated to this material. In this regard, after a short introduction on conventional lubricants, we mainly focus on PAO based synthetic oils. In this regard, first conventional catalysts in α -olefin oligomerization will be introduced in brief. Then, PAO properties, uses, and analysis methods will be reported and aimed to further raise interest in PAO research in the country.

Key Words

polyalphaolefin (PAO),
oil,
lubricant,
oligomerization,
cationic

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mirmohammadi.sa@gmail.com

مروری بر روش‌های سنتز، خواص و کاربرد پلی‌آلفا‌ولفین‌ها در صنعت روغن و روانکارها

سید امین میرمحمدی^{۱*}، نعیمه بحری لاله^۲، مهدی نکومنش حقیقی^۳، فرشید نوری^۴
 ۱- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکزی، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی: ۱۳۱۸۵-۷۶۸

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی پلیمرشدن، صندوق پستی: ۱۴۹۷۵-۱۱۲

دریافت: ۱۳۹۶/۴/۲۱، پذیرش: ۱۳۹۶/۷/۱۵

اولیگومرشدن آلفا‌ولفین‌های سنگین برای سنتز محصولات سوختی، روغن و روانکار در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. مونومرهای استفاده شده در این زمینه اغلب از بین ۱-دودکن و ۱-دکن انتخاب می‌شوند. تبدیل آلفا‌ولفین‌ها به محصولات مدنظر با استفاده از کاتالیزگرهای متنوعی انجام می‌شود که به‌طور عمده شامل: ۱- اسیدهای لویس مانند آلومینیم تری‌کلرید و بورتری‌فلوئورید در مجاورت دهنده‌های بازی، ۲- کاتالیزگرهای متالوسن بر پایه زیرکونیم، هافنیم و تیتانیم با لیگاندهای سیکلوپنتادی‌انیل و ایندیل، ۳- کاتالیزگرهای کروم-سیلیکای معروف به کاتالیزگرهای فیلیپس و ۴- مایعات یونی هستند. محصولات تولید شده با کاتالیزگرهای مختلف محدود و وسیعی از گرانشی حرکتی را، از ۲ cSt تا ۱۰۰ cSt شامل می‌شوند که برای کاربردهای ویژه مستعدند. با این چشم‌انداز در این مقاله، پس از مقدمه‌ای کوتاه در زمینه صنعت روغن و روانکارها، نحوه گروه‌بندی روغن‌های تجاری بر اساس نظام موسسه نفت آمریکا توضیح داده می‌شود. سپس، به دلیل خواص ویژه روغن‌های طبقه چهارم، که به نام پلی‌آلفا‌ولفین‌ها شناخته می‌شوند، روش سنتز آن‌ها با انواع سامانه‌های کاتالیزگری بررسی و کاربردهای این محصولات در صنعت روانکاری معرفی می‌شوند. در ادامه نیز خواص پلی‌آلفا‌ولفین‌های تولید شده و روش‌های تجزیه این روغن‌ها بررسی می‌شود.

بسپارش
 فصلنامه علمی-ترویجی
 سال هفتم، شماره ۴
 صفحه ۶۰-۷۲، ۱۳۹۶
 ISSN: 2252-0449

چکیده



سید امین میرمحمدی



نعیمه بحری لاله



مهدی نکومنش حقیقی



فرشید نوری

واژگان کلیدی

پلی‌آلفا‌ولفین،
 روغن،
 روانکار،
 اولیگومرشدن،
 کاتیونی

مقدمه

روانکاری به‌عنوان علم تسهیل حرکت قطعات درگیر است که امروزه یکی از شاخه‌های علم مهندسی را تشکیل می‌دهد. از میان همه روانکارهای متداول، روغن‌های موتور جایگاه ویژه‌ای دارند و این بدان علت است که روغن‌های موتور در شرایطی به‌مراتب دشوارتر از سایر روانکارها مصرف می‌شوند. روغن موتور از ترکیب روغن پایه و افزودنی‌های مناسب تهیه و در سطوح کیفی مختلف و گرانی‌های با درجات متفاوت عرضه می‌شود [۱]. در ادامه به معرفی انواع روغن‌های پایه پرداخته می‌شود.

روغن پایه

روغن پایه حجم اصلی تشکیل‌دهنده انواع روغن‌های خودرو و روغن‌های صنعتی است. به‌طور کلی، روغن‌های پایه به دو نوع معدنی (نفتی) و سنتزی تقسیم می‌شوند. روغن‌های پایه معدنی از پالایش برش‌های نفتی و روغن‌های پایه سنتزی به‌طور شیمیایی تهیه می‌شوند. بر اساس تقسیم‌بندی مؤسسه نفت آمریکا (American Petroleum Institute, API)، روغن‌های پایه در ۵ گروه طبقه‌بندی می‌شوند (جدول ۱). سه گروه اول شامل انواع روغن‌های معدنی و گروه چهارم، روغن‌های سنتزی پلی‌آلفا‌ولفین هستند. در گروه پنجم، روغن پایه‌ای جای دارد که در چهار گروه اول قرار ندارد [۱].

روغن‌های پایه معدنی

این گروه از روغن‌های پایه، از فرایندهای مختلف پالایش حاصل می‌شوند که روی برش‌های نفتی انجام می‌شود. در این فرایندها، هیدروکربن‌های آروماتیکی و مولکول‌های درشت پارافینی با روش‌های استخراج و جداسازی حذف شده یا با روش‌های کاتالیزگری به ترکیبات مفیدتری تبدیل می‌شوند. بسته به فناوری روش‌های به‌کار رفته برای این منظور، سه نوع روغن پایه شامل گروه I، II و III برحسب طبقه‌بندی API به‌دست می‌آید [۲]. این گروه‌ها در مقدار ترکیبات اشباع، گوگرد، شاخص گرانی‌های

جدول ۱- طبقه‌بندی روغن‌های پایه توسط API [۲].

گروه	مقدار ترکیبات اشباع (%wt)	مقدار گوگرد (%wt)	شاخص گرانی‌های
I	< ۹۰	> ۰/۰۳	۸۰-۱۲۰
II	≥ ۹۰	≤ ۰/۰۳	۸۰-۱۲۰
III	≥ ۹۰	≤ ۰/۰۳	≥ ۱۲۰
IV	پلی‌آلفا‌ولفین‌ها (PAO)		
V	همه روغن‌های پایه به‌استثنای گروه‌های ۱ تا ۴		

مشخصات فیزیکی و شیمیایی و پایداری شیمیایی و گرمایی تفاوت دارند.

روغن‌های پایه سنتزی

اولین بار روغن‌های پایه سنتزی را در جنگ جهانی دوم آمریکا و آلمان در موتورهای هواپیما آزمایش کردند. مشاهده شد، در صورت استفاده از روغن‌های سنتزی، روشن کردن موتور در آب و هوای سرد بسیار آسان است (به‌دلیل شاخص گرانی‌های زیاد) و تشکیل دوده که هنگام استفاده از روانکارهای معمولی در رادیاتور روغن ایجاد می‌شد، به‌طور معنی‌داری کاهش می‌یابد.

این روغن‌ها حاصل فرایندهای پتروشیمیایی ویژه هستند. اگرچه آن‌ها نسبت به روغن‌های پایه معدنی گران‌تر هستند، اما مقاومت گرمایی و شیمیایی بسیار بیشتری داشته و گستره دمایی کاربرد آن‌ها وسیع‌تر است. این روغن‌ها در گروه چهارم و پنجم طبقه‌بندی API (انجمن نفت آمریکا) قرار می‌گیرند.

گروه IV طبقه‌بندی API به روغن پایه‌ای از خانواده پلی‌آلفا‌ولفین‌ها (PAO) مربوط است. تولید PAO در جهان حدود ۹٪ کل بازار تولید روغن‌های پایه را به خود اختصاص می‌دهد. PAOها ترکیباتی هستند که مشخصات فنی آن‌ها شامل شاخص گرانی‌های زیاد و نقطه ریزش کم بوده و فراریت و پایداری در برابر اکسایش آن‌ها نسبت به روغن‌های پایه مصرفی متداول بسیار بهتر است. به‌علت آنکه این روغن‌ها در دماهای کم نیز سیال‌بودن خود را حفظ می‌کنند، انواع سبک‌تر PAO در تولید روغن‌های موتور چندمنظوره کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده و انواع سنگین‌تر آن در بخش تولید روانکارهای صنعتی از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است [۳].

سایر روغن‌های پایه که جزء چهار گروه یاد شده محسوب نمی‌شوند، در گروه V قرار می‌گیرند، مانند: سیلیکون، فسفات‌استر، پلی‌آلکیلین‌گلیکول (PAG)، پلی‌آل‌استر، زیست‌روانکارها (biolubes) و غیره. به‌طور کلی، این گروه از روغن‌های پایه با سایر گروه‌ها مخلوط می‌شوند تا خواص روغن را بهبود بخشند. به‌عنوان مثال، روغن کمپرسور پایه پلی‌آلفا‌ولفینی با پلی‌آل‌استر مخلوط می‌شود. استرها قدرت شویندگی بیشتری دارند و طول عمر روغن PAO را افزایش می‌دهند. از ویژگی‌های بارز روغن‌های پایه این گروه گرانی‌های و نقطه ریزش کم و سیالیت مناسب در دماهای کم است که در روغن‌های موتور موجب صرفه‌جویی در مصرف سوخت و کاهش مقدار انتشار آلاینده‌های ورودی به محیط زیست می‌شود [۲].

روغن‌های پایه پلی‌آلفا‌اولفینی

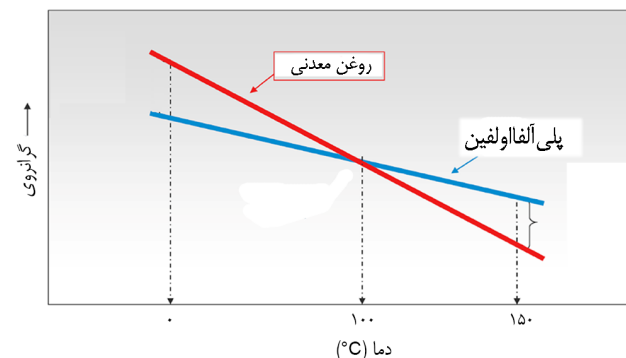
پلی‌آلفا‌اولفین‌ها (PAO) اولیگومرهای حاصل از آلفا‌اولفین‌های خطی هستند که به‌عنوان روغن در صنعت کاربرد گسترده‌ای دارند. این روغن‌ها نسبت به روغن‌های معدنی عملکرد بهتری نشان می‌دهند. از ویژگی‌های بارز PAOها در مقایسه با روغن‌های معدنی، شاخص گرانروی (viscosity index, VI) زیاد است که باعث می‌شود تغییرات گرانروی آن‌ها با دما کمتر باشد. شکل ۱ نمودار گرانروی-دما را برای PAOها در مقایسه با روغن‌های معدنی نشان می‌دهد [۴].

برخی دیگر از این ویژگی‌ها شامل غیرسمی بودن، کاهش ساییدگی در ماشین‌آلات، مقاومت گرمایی و اکسایش زیاد است که همه این ویژگی‌ها باعث جلب توجه کاربران به استفاده از PAO به‌جای روغن‌های معدنی شده است [۵].

PAOها جایگاه خاصی در بازار روغن‌های روانکار به خود اختصاص داده‌اند. با توجه به اهمیت ویژه روغن‌های PAO، در ادامه مقاله بدان پرداخته می‌شود. نخست، روش‌های سنتز پلی‌آلفا‌اولفین‌ها با انواع سامانه‌های کاتالیزگری شرح داده می‌شود. سپس، روش‌های تجزیه روغن‌ها، خواص و انواع کاربردهای آن‌ها و شرکت‌های تولیدکننده به‌طور مفصل بررسی می‌شوند.

سنتز پلی‌آلفا‌اولفین‌ها

پلی‌آلفا‌اولفین‌ها معمولاً با استفاده از کاتالیزگرهای اولیگومرشدن (پلیمرشدن به محصولات با وزن مولکولی کم) آلفا‌اولفین‌ها به‌دست می‌آیند که از ۱-اکتن تا ۱-دودکن را شامل می‌شوند. 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.



شکل ۱- اثر دما بر گرانروی در روغن‌های پایه معدنی و پلی‌آلفا‌اولفینی [۴].

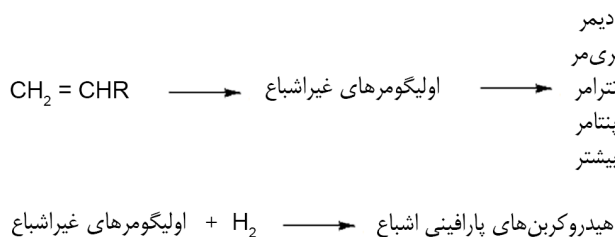
در حقیقت، PAOها هیدروکربن‌های سنتزی اشباع هستند که با فرایند دومرحله‌ای (اولیگومرشدن و هیدروژن‌دارشدن) سنتز می‌شوند (شکل ۲). در مرحله اول، اولیگومرشدن مونومرها به محصولاتی غیراشباع با وزن مولکولی کم انجام می‌شود. در مرحله هیدروژن‌دارشدن، محصولات غیراشباع تولید شده به‌وسیله کاتالیزگرهایی چون نیکل و پالادیم هیدروژن‌دار شده که نتیجه آن تولید محصولاتی با مقاومت اکسایشی بسیار زیاد است [۶،۷]. برای تولید محصولاتی با گرانروی و برش خاص، عمل تقطیر روی مخلوط محصولات انجام می‌شود که این مرحله می‌تواند قبل یا بعد از مرحله هیدروژن‌دارشدن باشد [۸].

پلیمرشدن آلفا‌اولفین‌ها، همیشه مخلوطی از محصولات با وزن مولکولی‌های مختلف را به‌دست می‌دهد. در شکل ۳ نمودار رنگ‌نگاری گازی محصول حاصل از پلیمرشدن ۱-دکن با استفاده از کاتالیزگر BF₃-ROH آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، گستره‌ای از محصولات با وزن مولکولی‌های مختلف تولید شده است [۹].

کاتالیزگرهای استفاده شده برای اولیگومرشدن آلفا‌اولفین‌ها به‌طور عمده شامل اسیدهای لوییسی مانند BF₃ و AlCl₃، کاتالیزگرهای متالوسن، کروم-سیلیکا و محلول‌های یونی [۵،۱۰] هستند که در ادامه به توضیح هر یک از آن‌ها پرداخته می‌شود.

کاتالیزگر آلومینیم کلرید و بور تری فلئورید

آلومینیم کلرید برای تولید روغن‌هایی با شاخص گرانروی زیاد (بین ۱۳۰ و ۲۰۰) و گرانروی حرکتی (kinematic viscosity) زیاد (بین ۱۰۰-۴۰ cSt) و BF₃ برای سنتز روغن‌هایی با گرانروی کم (کمتر از ۱۰ cSt) به‌کار می‌روند. اختلاف این دو به قدرت اسیدی (لویس) آن‌ها مربوط می‌شود. BF₃ با قدرت اسیدی زیاد، یون



۲ cSt
۴ cSt
۶ cSt
۸ cSt
۱۰ cSt
۴۰ cSt
۱۰۰ cSt

انواع درجه‌ها براساس تقطیر گرانروی

شکل ۲- شیمی تولید پلی‌آلفا‌اولفین‌ها [۸].

جدول ۲- اثر مقدار کاتالیزگر $AlCl_3$ بر گرانروی پلی ۱-دکن در غلظت ثابت کمک‌کاتالیزگر [۱۲].

VI	KV ₄₀ الف	KV ₁₀₀ ب	غلظت (%wt)	
			الکل	$AlCl_3$
۱۵۸	۵۶۱	۵۳/۶		۱
۱۶۱	۷۱۵	۶۴/۶		۲
۱۶۹	۸۸۵	۷۹	۰/۱۸	۳
۱۷۰	۹۶۱	۸۴/۴		۴
۱۷۱	۱۰۲۰	۸۸/۴		۶

گرانروی حرکتی در: (الف) $40^{\circ}C$ و (ب) $100^{\circ}C$ و (پ) شاخص گرانروی.

اثر شرایط فرایند بر محصول روغن نهایی سنتز شده با کاتالیزگرهای $AlCl_3$ و BF_3

در این قسمت، اثر شرایط فرایند و نسبت مواد اولیه در سامانه کاتالیزگری روی محصول روغن نهایی در صورت استفاده از کاتالیزگرهای بر پایه $AlCl_3$ و BF_3 بررسی می‌شود.

اثر نوع کاتالیزگر آلومینیمی و طول زنجیر مونومر

برای بررسی اثر کاتالیزگر بر خواص روغن، از سه کاتالیزگر $AlCl_3$ ، Et_2AlCl و $Et_3Al_2Cl_3$ برای اولیگومرشدن مونومرهای ۱-پنتن، ۱-هگزن، ۱-اکتن و ۱-دودکن استفاده شد [۱۶]. گرانروی حرکتی روغن‌های سنتز شده با وجود کاتالیزگر $AlCl_3$ کمتر از کاتالیزگرهای Et_2AlCl و $Et_3Al_2Cl_3$ به دست آمد. مقدار شاخص گرانروی با افزایش طول مونومر افزایش یافت، ولی برای نقطه ریزش، نظمی مشاهده نشد. همچنین با افزایش طول مونومر، وزن مولکولی محصول نهایی از پلی (۱-پنتن) به پلی (۱-اکتن) افزایش و سپس کاهش یافت.

اثر دمای اولیگومرشدن

اثر دمای اولیگومرشدن بر خواص روغن نهایی با وجود مونومرهای مختلف از ۱-هگزن تا ۱-دودکن و استفاده از کاتالیزگر $Et_3Al_2Cl_3$ بررسی شد [۱۶]. نتایج نشان داد، دما اثر شگرفی بر KV_{100} (گرانروی حرکتی در دمای $100^{\circ}C$) روغن‌های سنتزی دارد، به طوری که با افزایش دما، وزن مولکولی روغن و در نتیجه KV_{100} کاهش می‌یابد.

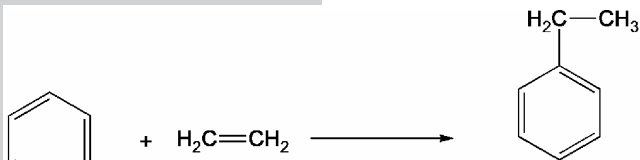
اثر نوع و مقدار حلال

استفاده از حلال در مدت اولیگومرشدن با استفاده از کاتالیزگر $AlCl_3$ را افراد مختلف گزارش کرده‌اند. طبق یافته‌های پژوهشگران، حلال آلیفاتیک مانند هگزان باعث افزایش گرانروی می‌شود

کربونیومی تشکیل می‌دهد که اولیگومرشدن اولفین‌ها را شروع می‌کند. از آنجاکه این فرایند سریع انجام می‌شود به محصولاتی با وزن مولکولی کم منتهی می‌شود.

هر دو کاتالیزگر اغلب در کنار آب یا الکل برای اولیگومرشدن آلفا‌ولفین‌ها به کار گرفته می‌شوند. آب و الکل به‌عنوان فعال‌کننده استفاده می‌شوند که حدواسط فعال را تولید می‌کنند. از طرفی، به دلیل ماهیت کاتیونی اولیگومرشدن، انواع کربوکاتیون ایجاد می‌شود که به تولید زنجیرهای پلیمری با ساختار و وزن مولکولی مختلف منجر می‌شود. Mandai و همکاران از پودر آلومینیم و پلی‌استر به همراه $AlCl_3$ به‌عنوان مخلوط کاتالیزگر برای اولیگومرشدن اولفین‌ها استفاده کردند و در ادامه نیز هیدروژن‌دارشدن را با استفاده از رانی نیکل انجام دادند. نتایج به‌دست آمده نشان داد، استفاده از پودر آلومینیم تنها، به ایجاد هالوژن آزاد در حین اولیگومرشدن منجر می‌شود [۱۱]. Davis و Kumar روی پلیمرشدن ۱-دکن با استفاده از مخلوط $AlCl_3$ و الکل‌هایی چون متانول، اتانول، پروپانول و غیره کار کردند. آن‌ها نشان دادند، گرانروی محصول نهایی با افزایش وزن مولکولی الکل، کاهش می‌یابد [۱۲].

نشاندهنده کاتالیزگر $AlCl_3$ بر محمل‌های متفاوت گزارش شده است [۱۳]. این کار افزون بر کاهش هزینه استفاده از کاتالیزگر، مشکلات زیست‌محیطی ناشی از آن را نیز می‌کاهد. بور تری‌فلوئورید نیز به‌طور گسترده برای اولیگومرشدن آلفا‌ولفین‌ها به کار می‌رود. اما با این تفاوت که برای تهیه روغن‌های با گرانروی کم استفاده می‌شود که در دماهای کم کاربرد دارند. Barrett و همکاران فرایند اولیگومرشدن دومرحله‌ای ۱-دکن را با استفاده از کاتالیزگر بور تری‌فلوئورید-بوتانول گزارش کردند [۱۴]. در سال ۱۹۸۰ Shubkin، اولیگومرشدن اولفین‌های سنگین $C_{12}-C_{16}$ را با استفاده از کاتالیزگر $BF_3 \cdot 2H_2O$ انجام داد. روغن‌های حاصل گرانروی بسیار کمی داشتند [۱۵].



شکل ۴- واکنش آلکیل‌دار شدن فریدل-کرافتس [۱۸].

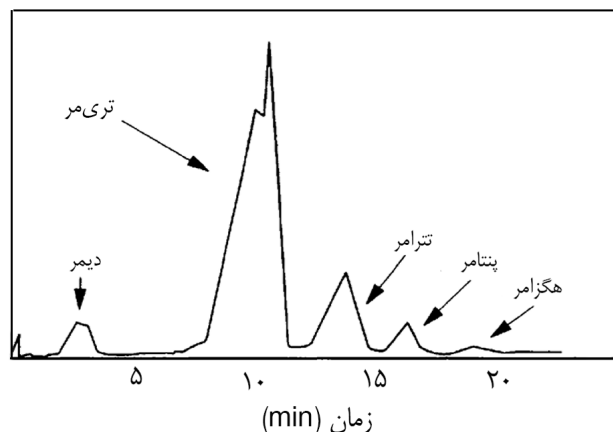
می‌شود. اما ترکیبات استری به‌راحتی در مجاورت آب، آبکافت می‌شوند و مقاومت اکسایشی و گرمایی کمتری نسبت به PAOها دارند. همچنین، ترکیبات استری گران هستند. در ثبت اختراعی [۱۹] پس از اولیگومرشدن آلفا‌ولفین‌ها با طول شاخه C_6-C_{20} ، محصول به‌دست آمده با ترکیبات آروماتیک مانند بنزن، آلکیل‌بنزن و نفتالن به محصول آریل‌دار شده تبدیل شد. برای این کار، پس از گذشت ۱-۱۶ h از شروع اولیگومرشدن، ترکیب آروماتیکی به مخلوط واکنش اضافه شد. PAOهای آریل‌دار شده خواص گرما اکسایشی و آبکافتی بیشتری داشتند [۱۹]. با افزودن جزء آروماتیکی به ساختار PAO، خاصیت حلال‌پوشی و پراکنش بهبود می‌یابد و دیگر نیازی به استفاده از ترکیبات استری (که خواص آبکافتی ضعیفی دارند) در فرمول‌بندی روغن نیست. ادعا شده است، PAOهای آریل‌دار می‌توانند جایگزین افزودنی‌های استری در فرمول‌بندی روغن موتور یا روغن صنعتی شوند. همچنین، به‌عنوان مواد افزودنی سوخت نیز کاربرد دارند [۱۹].

اثر نوع و مقدار دهنده

دهنده‌های الکلی و آب برای سنتز PAOها با استفاده از کاتالیزگر $AlCl_3$ و BF_3 گزارش شده‌اند. با افزایش وزن مولکولی دهنده از متانول به پروپانول، بوتانول و دکانول مقدار گرانشی در اولیگومرشدن ۱-دکن با استفاده از کاتالیزگر $AlCl_3$ کمتر می‌شود [۱۲]. همچنین، در باره اثر مقدار الکل بر گرانشی محصول، گفته شده است که با افزایش مقدار الکل، نخست گرانشی PAO افزایش و سپس کاهش می‌یابد. برای روشن شدن موضوع به جدول ۴ مراجعه شود.

۳-۱-۲- سامانه کاتالیزگری بر پایه کروم

چند روش برای اولیگومرشدن اولفین‌ها با استفاده از کاتالیزگرهای بر پایه کروم وجود دارد. کاتالیزگرهای کرومی که برای این منظور استفاده می‌شوند، در حالت کاهش یافته هستند و اغلب روی سطوحی مانند سیلیکا نشانده می‌شوند. کروم استفاده شده به‌عنوان کاتالیزگر اغلب از جنس کروم اکسید است که از اکسایش



شکل ۳- نمودار رنگ‌نگاری گازی محصولات حاصل از اولیگومرشدن ۱-دکن با استفاده از کاتالیزگر BF_3-ROH [۹].

[۱۶]. در سال ۱۹۸۳ Kumar و همکار [۱۲] از هپتان در حین اولیگومرشدن ۱-دکن به‌وسیله $AlCl_3$ استفاده کردند. حلال مزبور باعث افزایش گرانشی حرکتی از cSt ۵۴/۱ به cSt ۶۳/۳ در دمای $100^\circ C$ شد. آن‌ها از نسبت ۱:۱ حلال هپتان به مونومر استفاده کردند و غلظت $AlCl_3$ را تغییر دادند، در حالی که غلظت دهنده ۱-پروپانول ثابت بود. نتایج نشان داد، با افزایش غلظت کاتالیزگر، گرانشی زیاد می‌شود (جدول ۲).

استفاده از تولوئن برای تغییر گرانشی محصول را Azizov و همکاران [۱۷] گزارش کردند. در این مقاله نیز از کاتالیزگر $AlCl_3$ استفاده شده بود. نتایج موجود در جدول ۳ نشان می‌دهند، در مجاورت تولوئن، گرانشی و وزن مولکولی محصول کاهش می‌یابد. برای سازوکار اثر تولوئن بر اولیگومرشدن آلفا‌ولفین‌ها با کاتالیزگر $AlCl_3$ می‌توان به واکنش فریدل-کرافتس اشاره کرد (شکل ۴) [۱۸].

این واکنش به اضافه شدن حلقه آروماتیک به انتهای روغن سنتز شده منجر می‌شود. به‌نظر می‌رسد، وجود حلقه آروماتیک موجب بهبود عملکرد روغن در دماهای زیاد می‌شود. برای روشن شدن مطلب به این موضوع اشاره می‌شود که به‌منظور افزایش انحلال‌پذیری مواد افزودنی و لجن تشکیل شده در خود روغن و مشخصه‌درزگیری در اثر تورم PAOها از ترکیبات استری استفاده

جدول ۳- اثر حلال تولوئن بر وزن مولکولی محصول پلی (۱-دکن) در مجاورت کاتالیزگر مایع یونی بر پایه $AlCl_3$ [۱۷].

M_w/M_n	M_n	M_w	
۱/۱۹	۳۷۴۰	۴۴۵۰	در نبود تولوئن
۱/۲۳	۴۳۴	۵۳۴	در بود تولوئن

جدول ۴- اثر مقدار الکل بر گرانروی پلی (۱-دکن) در غلظت ثابت کاتالیزگر [۱۲].

غلظت $AlCl_3$ (%wt)	غلظت الکل (%wt)	درجه تبدیل (%)	KV_{100} (cSt) الف
	۰/۱۵	۹۲	۳۹/۸
	۰/۲۰	۹۶	۴۵/۵
	۰/۴۶	۹۵	۷۵/۳
	۰/۵۶	۹۵	۸۷/۰
۳	۰/۷۰	۹۴	۱۰۱/۰
	۰/۷۲	۹۴	۸۶/۹
	۰/۷۴	۹۳	۷۷/۵
	۰/۸۳	۹۵	۷۵/۰

(الف) گرانروی حرکتی در $100^\circ C$.

با وزن مولکولی کم منجر می‌شود که آن را برای کاربردهایی مانند روانکار مناسب می‌کند.

به‌طور کلی می‌توان گفت، بسیاری از کاتالیزگرهای کرومی که برای اولیگومرشدن اولفین‌ها استفاده می‌شوند، روی سیلیکا نشاندۀ شده و محصولی با گرانروی حرکتی بسیار زیاد (بیش از ۱۰۰ cSt) و شاخص گرانروی بیش از ۱۵۰ را تولید می‌کنند. مزیت سامانه‌های کاتالیزگری مانند سامانه‌های کرومی تولید محصول با ساختار زنجیر مشخص شانه‌ای شکل است. برعکس سامانه‌های کاتیونی که به دلیل ماهیت کربوکاتیونی و امکان نوآرایی زنجیر ساختارهای متفاوتی تولید می‌کنند (شکل ۵) [۲۱]. ساختار یک‌دست PAO سنتز شده با کاتالیزگرهای کوئوردیناسیونی باعث دستیابی به خواص رئولوژیکی بهبود یافته می‌شود.

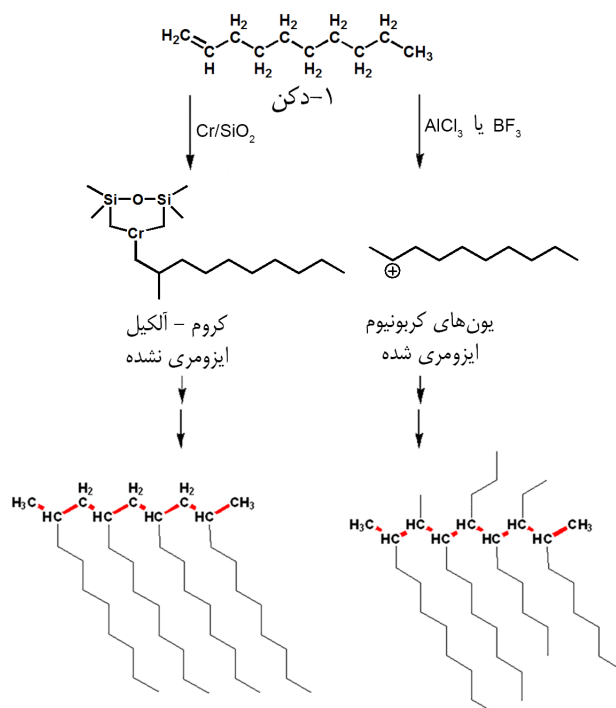
کاتالیزگرهای متالوسن

در ابتدا Kaminsky نشان داد، کاتالیزگر متالوسن در کنار کمک‌کاتالیزگر متیل‌آلومینوکسان برای پلیمرشدن اولفین‌ها بسیار فعال است [۲۲]. کاتالیزگرهای متالوسن نیز مثل کاتالیزگرهای کرومی محصولاتی یک‌پارچه (بدون نوآرایی) با گرانروی زیاد (بیش از ۱۰۰ cSt) تولید می‌کنند. شکل ۶ ساختار برخی کاتالیزگرهای متالوسنی را برای سنتز و تولید پلی‌آلفا‌ولفین‌ها نشان می‌دهد.

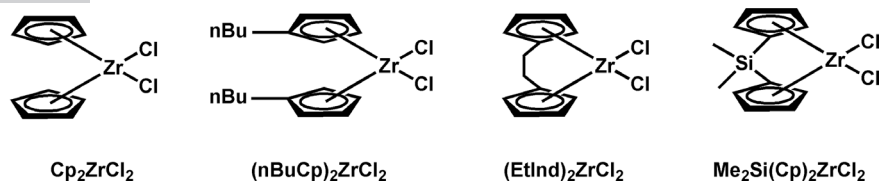
در ابتدای پژوهش‌ها در باره کاتالیزگرهای متالوسن، تنها تولید پلی‌آلفا‌ولفین‌ها با گرانروی زیاد (بیش از ۱۰۰ cSt) مد نظر بود. اما در سال‌های اخیر، شرکت شورون فیلیپس موفق به تولید پلی‌آلفا‌ولفین در محدوده وسیعی از گرانروی حرکتی (۱۵۰-۲ در دمای $100^\circ C$) شده است [۲۳].

PAOهای متالوسنی شرکت اکسون موبیل با نام تجاری SpectraSyn Elite در انواع ۶۵، ۱۵۰ و ۳۰۰ و در شرکت شورون

نمک‌های کروم در دماهای بیش از $200^\circ C$ در مجاورت هوا یا اکسیژن به‌دست می‌آید [۲۰]. حین اولیگومرشدن، از ترکیبات کاهنده مانند $CO \cdot H_2$ و ترکیبات آلکیل-فلز مانند AlR_3 و R_2Mg استفاده می‌شود. پلی‌آلفا‌ولفین‌هایی که با کاتالیزگرهای برپایه کروم سنتز می‌شوند، معمولاً گرانروی و شاخص گرانروی بسیار زیادی دارند. در سال ۱۹۸۹، Wu با استفاده از کاتالیزگر کروم بر پایه سیلیکا، پلی‌آلفا‌ولفین‌هایی را با گرانروی بسیار زیاد به‌دست آورد [۲۱]. سپس، او سطح سیلیکا را اصلاح و ۱-دکن را با استفاده از همان کاتالیزگر در مجاورت هیدروژن اولیگومر کرد. Wu نشان داد، این کار موجب کنترل گرانروی محصول شده و به تولید محصول



شکل ۵- نحوه عملکرد سامانه کاتالیزگری کرومی و روش کاتیونی در اولیگومرشدن ۱-دکن [۲۱].



شکل ۶- ساختار کاتالیزگرهای متالوسن استفاده شده در اولیگومرشدن آلفا اولفین‌ها [۵].

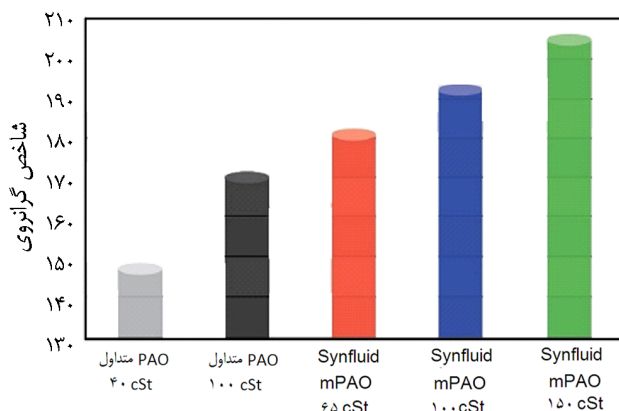
در سال ۲۰۰۲، Kenneth و همکاران اولیگومرشدن ۱-دکن با سامانه کاتالیزگری دوتایی آلومینیم‌تری کلرید و تری‌متیل‌آمین هیدروکلرید با نسبت ۲ به ۱ را گزارش کردند [۲۵]. آن‌ها مدعی شدند، این سامانه کاتالیزگری مزایایی چون در دسترس بودن، قیمت کم و روش تهیه آسان دارد. در سال ۲۰۰۴، Kenneth با گروهی دیگر از همکاران دو ثبت اختراع را در این زمینه به ثبت رساندند. اولی به روش تهیه محلول یونی $HClAlCl_3 \cdot TMA$ (تری‌متیل‌آمین) در نسبت مولی ۲ به ۱ [۲۶] و دومی به اولیگومرشدن ۱-دکن و ۱-دودکن در دماهای مختلف و غلظت‌های متفاوت با استفاده از کاتالیزگر مزبور مربوط می‌شود [۲۶].

در سال ۲۰۱۵، Hogg و همکاران کمپلکس‌های کوئوردیناسیونی مایع جدیدی را برای اولیگومرشدن ۱-دکن در تولید PAO معرفی کردند. این سامانه کاتالیزگری از ترکیب هالید فلز $(GaCl_3)$ با مولکول دهنده از خانواده آمین، آمید یا فسفین تشکیل شده بود. با استفاده از این سامانه کاتالیزگری محصول PAO با گرانیوی حرکتی cSt ۴-۶ در دمای $100^\circ C$ ، اندیس گرانیوی بیش از ۱۲۰ و نقطه ریزش برابر $57^\circ C$ - به دست آمد. این روش نقطه عطفی در تهیه PAOهای با گرانیوی کم محسوب می‌شود. به دلیل اینکه در صنعت برای دستیابی به این گرانیوی کم باید از سامانه BF_3 (که گازی خورنده بوده و کارکردن با آن بسیار مشکل است) استفاده شود [۲۷].

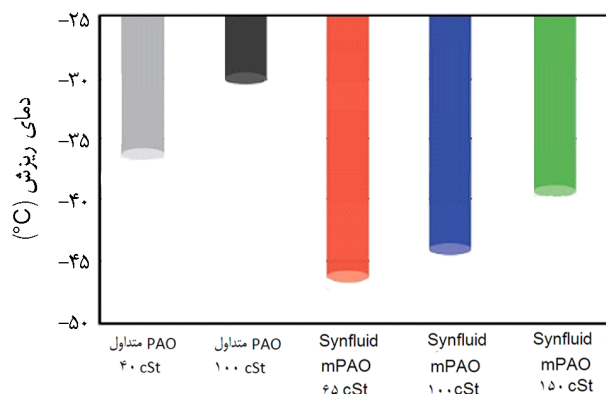
فیلیپس با نام تجاری Synfluid در سه نوع mPAO 65، mPAO 100 و mPAO 150 عرضه می‌شوند. این محصولات جدیدترین محصولات پلی آلفا اولفینی هستند که دارای خواص بسیار بهبودیافته مانند شاخص گرانیوی زیاد و نقطه ریزش بسیار کمتر نسبت به PAOهای متداول هستند [۲۴]. به عنوان مثال، نقطه ریزش و اندیس گرانیوی PAO های شرکت شورون فیلیپس با نوع متداول آن در شکل‌های ۷ و ۸ مقایسه شده است.

کاتالیزگرهای محلول‌های یونی

در سال‌های اخیر، نتایج چند پژوهش در باره اولیگومرشدن اولفین‌ها با محلول‌های یونی گزارش شده است. محلول‌های یونی به عنوان نمکی با دمای ذوب کمتر از دمای جوش آب تعریف می‌شوند. مایعات یونی با نام نمک مذاب و حلال طراح (designer solvents) نیز شناخته شده‌اند. بسیاری از محلول‌های یونی، از بخش‌های کاتیونی آلی و آنیونی معدنی تشکیل می‌شوند که در دمای محیط مایع هستند. کم‌بودن دمای ذوب این محلول‌ها به نامتقارن بودن کاتیون و آنیونی کم شبکه بلور مربوط می‌شود. کاتیون ترجیحاً باید نامتقارن باشد. بنابراین، گروه‌های آلکیل باید متفاوت باشند. قطبیت و آب‌دوستی-آب‌گریزی محلول‌های یونی را می‌توان با ترکیب مناسب آنیون و کاتیون تنظیم کرد. به دلیل همین ویژگی‌های منحصر به فرد از محلول‌های یونی با نام حلال طراح یاد می‌کنند.



شکل ۸- مقایسه شاخص‌های گرانیوی PAOهای متالوسنی شرکت شورون فیلیپس با PAOهای متداول [۲۴].



شکل ۷- مقایسه نقطه‌های ریزش PAOهای متالوسنی شرکت شورون فیلیپس با PAOهای متداول [۲۴].

جدول ۵- تولیدکننده‌های پلی‌آلفا‌ولفین‌های خطی [۲۸].

تولید سالانه (کیلو تن)	محل تولید	شرکت
۴۸	Cedar Bayou، تگزاس آمریکا	CPChem
۹	Pasadena، تگزاس آمریکا	CPChem
۶۳	Berigen، بلژیک	CPChem
۱۶	Elmira، انتاریو کانادا	Chemtura
۱۵	Ankerweg، هلند	Chemtura
۶۰	Gravenchon، فرانسه	ExxonMobil
۸۵	Beaumont، تگزاس آمریکا	ExxonMobil
۵۰	Baytown، تگزاس آمریکا	ExxonMobil
۱۲۰	Feluy، بلژیک	Ineos
۹۰	La Porte، تگزاس آمریکا	Ineos
۱۵	Shanghai، چین	NACO

شرکت‌های تولیدکننده پلی‌آلفا‌ولفین‌ها

جدول ۵ فهرستی از بزرگ‌ترین و اصلی‌ترین تولیدکننده‌های پلی‌آلفا‌ولفین‌های خطی جهان را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، این فناوری بیشتر در دست ایالت متحده آمریکا قرار دارد [۲۸].

روش‌های تجزیه پلی‌آلفا‌ولفین‌ها

در جدول ۶ آزمون‌های استاندارد برای تجزیه پلی‌آلفا‌ولفین‌ها آورده شده است [۲۳]. اغلب، PAOها بر اساس گرانشی حرکتی

(برحسب cSt) در 100°C طبقه‌بندی می‌شوند. محصولات پلی‌آلفا‌ولفینی در گستره وسیعی از گرانشی عرضه می‌شوند که مواد با گرانشی بسیار کم (۲ cSt) تا محصولات با گرانشی بسیار زیاد (۱۰۰۰ cSt) را شامل می‌شود. گرانشی استفاده شده در این طبقه‌بندی، گرانشی حرکتی بوده که با استاندارد ASTM D-445 در 100°C تعیین می‌شود. خواص پلی‌آلفا‌ولفین‌های مرسوم بیشتر به نوع آلفا‌ولفین به کار رفته، کاتالیزگر استفاده شده و فرایندهای تهیه آن‌ها بستگی دارد [۲۹].

جدول ۶- آزمون‌های استاندارد برای تجزیه پلی‌آلفا‌ولفین‌ها [۲۳].

نوع آزمون	استاندارد ASTM	ردیف
گرانشی حرکتی	D 445	۱
نحوه کار با گرانشی سنج‌های موین	D 446	۲
اندازه‌گیری خواص لاستیکی-اثر روان کنندگی مایعات	D 471	۳
اندازه‌گیری آثار کف‌زایی روغن‌های روانکار	D 892	۴
اندازه‌گیری ضریب نفوذپذیری روغن‌های عایق	D 924	۵
اندازه‌گیری کشش سطحی روغن‌ها	D 971	۶
اندازه‌گیری مقدار روغن‌ها و روانکارهایی که در اثر تبخیر از بین می‌روند.	D 972	۷
اندازه‌گیری مقدار مقاومت روغن‌های عایق	D 1169	۸
اندازه‌گیری مقدار چگالی	D 1298	۹
اندازه‌گیری شاخص گرانشی از راه گرانشی حرکتی	D 2270	۱۰
اندازه‌گیری مقدار مقاومت در برابر چگالی	D 2272	۱۱
اندازه‌گیری مقدار رسوب در روغن‌های روانکار	D 2273	۱۲
اندازه‌گیری گرمای ویژه	D 2766	۱۳
اندازه‌گیری مقدار آب در روغن‌ها	E 1064	۱۴

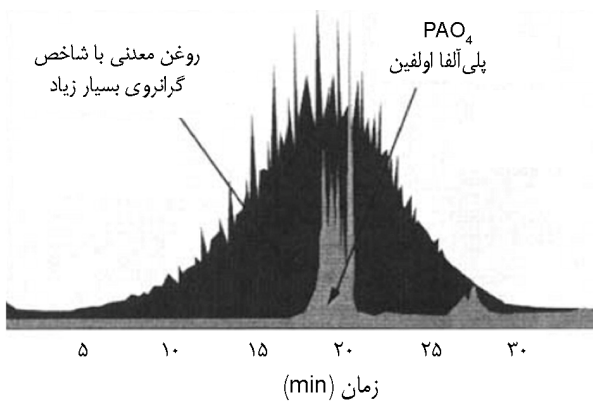
جدول ۷- خواص فیزیکی پلی آلفا اولفین های تجاری شده [۲۹].

PAO-100	PAO-40	PAO-10	PAO-8	PAO-6	PAO-4	PAO-2	خاصیت فیزیکی
۱۰۰	۴۰/۰	۹/۶۰	۷/۸۰	۵/۹۰	۳/۹۰	۱/۸۰	گرانروی حرکتی در ۱۰۰ °C (cSt)
۱۲۵۰	۳۹۵	۶۲/۹	۴۵/۸	۳۱/۰	۱۶/۸	۵/۵۴	گرانروی حرکتی در ۴۰ °C (cSt)
-	-	۳۲۶۵۰	۱۸۱۶۰	۷۸۹۰	۲۴۶۰	۳۱۰	گرانروی حرکتی در ۴۰- °C (cSt)
۱۶۸	۱۵۱	۱۳۷	۱۳۶	۱۳۵	۱۲۵	-	شاخص گرانروی
-۲۰	-۳۴	-۵۳	-۶۳	-۶۸	-۷۰	-۶۵	نقطه ریزش (°C)
۲۸۸	۲۷۲	۲۶۴	۲۵۲	۲۳۵	۲۱۵	>۱۵۵	نقطه اشتعال (°C)
۰/۶	۰/۸	۲/۰	۳/۰	۷/۰	۱۲/۵۰	۹۹/۰	درصد ازدست دادن *Noack

(*): این آزمون مشخص کننده درصد تبخیر بخارهای روغن در دمای زیاد است.

جدول ۸- مهم ترین کاربرد پلی آلفا اولفین های تجاری [۴].

PAO-100	PAO-40	PAO-10	PAO-8	PAO-6	PAO-4	PAO-2	کاربرد
-	+	-	+	+	+	-	روغن موتور گازویلی و بنزینی
+	+	-	-	+	+	-	روغن دنده
-	-	-	-	-	+	+	روغن گیربکس
+	+	-	-	+	+	+	روانکار سامانه های هیدرولیکی
+	+	-	-	+	-	-	روغن یاتاقان
+	+	+	+	+	-	-	روغن کمپرسورهای چرخشی
+	+	-	-	-	+	-	گریس
+	+	-	-	+	+	-	روغن توربین
-	-	-	-	-	-	+	سیال انتقال گرما
-	-	-	-	+	-	+	افشانه روانکار



شکل ۹- مقایسه رنگ نگاری گاز PAO-4 و روغن معدنی با شاخص گرانروی بسیار زیاد [۹].

خواص جریان پذیری گستره کاملی از پلی آلفا اولفین های تجاری بر پایه ۱-دکن در جدول ۷ آورده شده است. ساده ترین راه طراحی و سنتز انواع مختلف، استفاده از گرانروی حرکتی بر حسب mm^2/s (cSt) در دمای ۱۰۰°C است. بنابراین، مایع پلی آلفا اولفین با $\text{KV}_{100} = 4$ cSt به PAO-4 مربوط است. خواص فهرست شده در این جدول به پلی آلفا اولفین هایی مربوط است که در حال حاضر کاربری داشته و در دسترس هستند.

خواص و کاربردهای پلی آلفا اولفین ها

پلی آلفا اولفین ها شماری از ویژگی های روانکار هیدروکربنی

جدول ۹- مقایسه خواص فیزیکی PAO-4 تجاری با روغن معدنی VHVI [۲۹].

VHVI	PAO-4	خاصیت فیزیکی
۳/۷۵	۳/۹۰	گرانروی حرکتی در ۱۰۰ °C (cSt)
۱۶/۲	۱۶/۸	گرانروی حرکتی در ۴۰ °C (cSt)
جامد	۲۴۶۰	گرانروی حرکتی در ۴۰- °C (cSt)
۱۲۱	۱۳۷	شاخص گرانروی
-۲۷	-۷۰	نقطه ریزش (°C)
۲۰۶	۲۱۵	نقطه اشتعال (°C)
۲۲/۲	۱۲/۰	درصد ازدست دادن Noack

ترکیبات غیراشباع هستند. مقدار ناخالصی‌های ترکیبات سولفور و نیتروژن در این روغن‌ها بسیار ناچیز است. با همه این اوصاف، در برخی از آزمایش‌های اکسایش، پلی‌آلفا‌ولفین‌های عاری از مواد افزودنی در مقایسه با روغن‌های نفتی، مقاومت کمتری در مقابل اکسایش نشان داده‌اند. به نظر می‌رسد، این موضوع به سبب مقادیر کم ضد اکسندگی‌های طبیعی باشد که در طول فرایندهای مختلف

مطلوب را دارند. طول زنجیر اثر شگرفی بر ویژگی‌های محصول نهایی دارد، به طوری که گرانروی آلکان‌های راست‌زنجیر با افزایش طول زنجیر به شدت افزایش می‌یابد. این روند در باره نقطه ریزش و شاخص گرانروی نیز صادق است. فراریت پلی‌آلفا‌ولفین‌ها در مقایسه با روغن‌های نفتی با گرانروی یکسان کمتر است. همچنین، روغن‌های پایه سنتزی مزبور دارای مقادیر بسیار کمی

جدول ۱۰. مقایسه نقاط قوت و ضعف تعدادی از روغن‌های پایه متداول [۳۰]

نوع روغن پایه	نقاط قوت	نقاط ضعف	کاربرد
پلی‌آلفا‌ولفین‌ها	VI زیاد، پایداری اکسایشی و گرمای زیاد، فراریت کم، خواص سیالیت مناسب در دماهای کم، غیرسمی	زیست‌تخریب‌پذیری محدود، انحلال‌پذیری کم افزودنی‌ها، خطر از بین رفتن درزگیرها	روغن‌های موتور، دنده، یاتاقان، کمپرسور، گریس‌های دمازیاد
دی‌استرها و پلی‌استرها	غیرسمی، زیست‌تخریب‌پذیر، VI زیاد، خواص خوب در دمای کم، امتزاج‌پذیری با روغن‌های معدنی	مورد استفاده فقط در گرانروی‌های کم، پایداری آبکافتی ضعیف، سازگاری محدود با پوشش‌های رنگی و درزگیرها	روغن‌های کمپرسور، دنده، یاتاقان، موتورجت گریس‌های دمازیاد، روغن پایه مشترک با PAO
فسفات استرها	مقاوم در برابر آتش، کاملاً زیست‌تخریب‌پذیر، مقاومت عالی در برابر سایش، محافظت از خراشیدگی و فرسایش	VI کم، سازگاری محدود با درزگیرها، امتزاج‌ناپذیری با روغن‌های معدنی، پایداری آبکافتی متوسط	سیالات هیدرولیک ضدآتش، مورد استفاده در نیروگاه‌ها، کارخانه‌ها، شناورهای دریایی، معدن و هواپیما
پلی‌آلکیلن‌گلیکول‌ها	روانکاری عالی، غیرسمی، پایداری اکسایشی و گرمای خوب، VI زیاد	انحلال‌پذیری کم افزودنی‌ها، امتزاج‌ناپذیری با روغن‌های معدنی، سازگاری محدود با پوشش‌های رنگی و درزگیرها	کمپرسورهای یخچال، روغن ترمز و سیالات ضدآتش (محلول در آب)، کمپرسورهای گاز (انحلال‌پذیری کم گاز)، دنده‌های مارپیچی دمازیاد، روغن زنجیر، مصارف خوراکی
سیلیکون‌ها	VI بسیار زیاد، پایداری شیمیایی زیاد، سازگاری بسیار عالی با درزگیرها، پایداری اکسایشی و گرمایی بسیار خوب	خواص بسیار بد روانکاری مرزی، امتزاج‌ناپذیری با روغن‌های معدنی و افزودنی‌ها	سیالات دمازیاد، گریس‌های خاص، مواد شیمیایی در تماس با روانکار، برخی روغن‌های ترمز

فیزیکی PAO-4 تجاری و نوعی روغن معدنی (VHVI) با گرانیوی یکسان را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، PAO-4 نه تنها دارای شاخص گرانیوی بیشتر است، بلکه خواص بهتری در هر دو دمای زیاد و کم نسبت به روغن معدنی داراست. به‌عنوان مثال، PAO-4 در 40°C - هنوز مایع است و گرانیوی حرکتی آن قابل اندازه‌گیری است. در حالی که در شرایط مشابه، روغن معدنی به‌شکل جامد درمی‌آید [۲۹]. ویژگی‌های بارز پلی‌آلفا‌ولفین‌ها با برخی روغن‌های متداول در جدول ۱۰ مقایسه شده‌اند [۳۰].

نتیجه‌گیری

در این مقاله، ابتدا مروری بر علم روانکاری و روغن‌های پایه (که بخش اعظم یک روانکار را تشکیل می‌دهند) انجام شد. همان‌طور که گفته شد، بر اساس تقسیم‌بندی API، روغن‌های پایه در ۵ گروه طبقه‌بندی می‌شوند. سه گروه ابتدایی از مشتقات نفتی هستند و به روغن‌های پایه معدنی معروف‌اند. دسته چهارم و پنجم به‌نام روغن‌های پایه سنتزی شناخته می‌شوند. PAO روغن‌های پایه گروه ۴ را تشکیل می‌دهند. این مواد در مقایسه با سایر روغن‌های پایه، دارای شاخص گرانیوی زیاد و خواص بسیار خوب در دمای کم هستند که آن‌ها را برای کاربرد به‌عنوان روغن در دستگاه‌های مختلف، به‌ویژه روغن موتور مستعد می‌سازد. شرکت‌های بزرگ و اصلی تولیدکننده PAOها در این مقاله معرفی شدند. دیده شد، عمده تولید آن‌ها در ایالت متحده آمریکا انجام می‌گیرد. PAOها با توجه به محدوده گرانیوی، از اولیگومرشدن آلفا‌ولفین‌های سنگین، به‌ویژه ۱-دکن، با کاتالیزگرهای مختلف مانند اسیدهای لویس، کاتالیزگرهای متالوسن و کروم-سیلیکا و مایعات یونی تهیه می‌شوند. عمده‌ترین ویژگی مورد استفاده برای طبقه‌بندی PAOها، گرانیوی حرکتی آن‌ها در دمای 100°C است. بر این اساس، محدوده وسیعی از محصولات از گرانیوی cSt ۲ تا cSt ۱۰۰ به بازار عرضه می‌شود که کاربردهای خاص خود را دارند و در این مقاله به‌طور مفصل بدان‌ها پرداخته شد.

پالایش جان سالم به‌دربرده و در روغن‌های پایه نفتی باقی مانده‌اند. پاسخ‌دهی و سازگاری پلی‌آلفا‌ولفین‌ها به ضدآکسندرها نسبت به فرآورده‌های نفتی بهتر است. از طرف دیگر، قطبیت کم این ترکیبات باعث انحلال‌پذیری کمتر افزودنی‌های قطبی در این محصولات می‌شود. این مسئله می‌تواند مشکلاتی برای تورم و بادکردن آب‌بندها و درزگیرها ایجاد کند [۲۹]. امروزه پلی‌آلفا‌ولفین‌ها به‌طور گسترده به‌عنوان روغن‌های اتومبیل استفاده می‌شوند. این روغن‌ها معمولاً با یکی از استرهای آلی ترکیب شده و به‌عنوان روغن‌های پایه در روغن‌های یاتاقان و دنده و روانکارهای توربین‌های گاز کوچک کاربرد دارند. در جدول ۸ کاربرد مهم‌ترین پلی‌آلفا‌ولفین‌ها به‌طور خلاصه نشان داده شده که در جدول ۷ ویژگی آن‌ها گفته شده بود. رشد اصلی محصولات پلی‌آلفا‌ولفینی در اروپای غربی و آمریکای شمالی در اواخر دهه ۸۰ میلادی در پاسخ به افزایش تقاضای بازار در صنعت روانکارهای خودرو اتفاق افتاد و تا به امروز نیز روغن موتور خودرو از کاربردهای اصلی این محصولات است. اما این موضوع روی کاربرد آن‌ها در سایر صنایع اثرگذار نبوده و این پلیمرها همچنان کاربردهای وسیعی در روغن موتورها، روغن‌های دوزمانه (two-stroke oils)، روغن‌های انتقال خودکار (automatic transmission oils)، قیر و گریس‌ها دارند. کاربردهای صنعتی آن‌ها شامل روغن‌های هیدرولیکی، روغن کمپرسور، سیالات انتقال گرما و روغن‌های نوع خوراکی است.

مقایسه خواص فیزیکی پلی‌آلفا‌ولفین‌ها با سایر روغن‌های پایه

پلی‌آلفا‌ولفین‌ها به‌دلیل خواص ذاتی و ویژگی‌های مطلوب به‌سرعت پذیرش پیدا کرده و استفاده شدند. با توجه به مطالب پیش‌گفته، به مقایسه پلی‌آلفا‌ولفین‌ها با سایر روغن‌های پایه (روغن‌های معدنی) پرداخته می‌شود. شکل ۹ نمودار رنگ‌نگاری گازی (GC) محصول PAO-4 تجاری و نوعی روغن معدنی با گرانیوی یکسان VHVI را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، گستره وزن مولکولی در روغن‌های معدنی بسیار پهن است. گستره وزن مولکولی وسیع می‌تواند بر خواص آن، به‌ویژه در دمای کم اثر بگذارد. PAO-4 شامل ترکیباتی از قبیل تری‌مر، تترامر و پنتامر است. جدول ۹ خواص

مراجع

1. Totten G.E., *Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance, and Testing*, ASTM International, USA, 2003.
2. Rudnick L.R., Buchanan R.P., and Medina F., Evaluation of

- Oxidation-Mediated Volatility of Hydrocarbon Lubricant Base Fluids, *J. Synth. Lubr.*, **23**, 11–26, 2006.
3. Knudsen R.D., Kreischer B.E., Abbott R.G., Bridges S.D., Baralt E.J., and Small B.L., Methods of Preparation of an Olefin Oligomerization Catalyst, *US Pat. 8,993,822 B2*, 2015.
 4. Reid-Peters S., Group IV Base Stocks - PAO, *UTS Seminar*, St Petersburg, 2011.
 5. Ray S., Peddy V.C., Rao P.V., and Choudary N.V., Poly- α -Olefin-Based Synthetic Lubricants: A Short Review on Various Synthetic Routes, *Lubr. Sci.*, **24**, 23–44, 2012.
 6. Goswami A., Rathi A.K., Aparicio C., Tomanec O., Petr M., Pocklanova R., Gawande M.B., Varma R.S., and Zboril R., In Situ Generation of Pd@Pt Core-Shell Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide (Pd@Pt/rGO) Using Microwaves: Applications in Dehalogenation Reactions and Reduction of Olefins, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 2815–2824, 2017.
 7. Wang X., Shi H., Kwak J.H., and Szanyi J.N., Mechanism of CO₂ Hydrogenation on Pd/Al₂O₃ Catalysts: Kinetics and Transient DRIFTS-MS Studies, *ACS Catal.*, **5**, 6337–6349, 2015.
 8. Weiss K., Neugebauer U., Blau S., and Lang H., Untersuchungen von Polymerisations- und Metathesereaktionen, XXII Einfach und Zweifach Dimethylsilylen-Verbrückte Metalloendichloride des Ti, Zr und Hf in der Ethen- und Propen-Polymerisation, *J. Organomet. Chem.*, **520**, 171–179, 1996.
 9. Totten G.E. and De Negri V.J., *Handbook of Hydraulic Fluid Technology*, CRC, Marcell Dekker, New York, 320–322, 2000.
 10. Echaroj S., Santikunaporn M., and Chavadej S., Oligomerization of 1-Decene Over Sulfated Alumina Catalysts for the Production of Synthetic Fuels and Lubricants: Modelling and Verification, *React. Kinet. Mech. Cat.*, **121**, 629–644, 2017.
 11. Mandai H., Ukigai T., Tominega A., and Sato M., Method for Preparation of Polyolefin Oil, *US Pat. 4,031,159*, 1977.
 12. Kumar G. and Davis M.A., Oligomerization of Alpha-Olefin, *US Pat. 5,196,635*, 1993.
 13. Sun H., Shen B., Wu D., Guo X., and Li D., Supported Al–Ti Bimetallic Catalysts for 1-Decene Oligomerization: Activity, Stability and Deactivation Mechanism, *J. Catal.*, **339**, 84–92, 2016.
 14. Cupples B.L., Heilman W.J., and Kresge A.N., Method of Making Alpha-Olefin Oligomers, *US Pat. 4,045,508 A*, 1977.
 15. Shubkin R.L., Lubricant, *US Pat. 4,218,330 A*, 1980.
 16. Ko Y.S., Kwon W.S., No M.H., and Yim J.H., A Study on the Control of Microstructures of Polyalphaolefins via Cationic Polymerization, *Polym. Korea*, **39**, 346–352, 2015.
 17. Azizov A.H., Aliyeva R.V., Seidova K.H., Karayeva S.M., and Nazarov I.G., Oligomerization and Alkylation Decene-1 in the Presence Chloroaluminate Ionic Liquids, *Am. J. Chem. Appl.*, **2**, 21–26, 2015.
 18. Clark G., An Industrial Alkylation of Benzene, <http://www.chemguide.co.uk/mechanisms/elsub/indalkyl.html#top>, available in 2000.
 19. Ho S.C.H. and Wu M.M.S., Methods for Preparation of Arylated Poly α -Olefins, *US Pat. 6,071,864*, 2004.
 20. Karimi M., Rahbar A., Haghverdi M., Nekoomanesh Haghghi M., and Bahri-Laleh N., Coordination Polymerization of α -Olefins by Phillips Catalysts, *Polymerization (Persian)*, **5**, 43–57, 2015.
 21. Wu M.M., High Viscosity Index Synthetic Lubricant Compositions, *US Pat. 4,827,064 A*, 1989.
 22. Hanifpour A., Bahri-Laleh N., Nekoomanesh-Haghghi M., and Karimi M., Functional Polyolefins: From Synthesis to Application, *Polymerization (Persian)*, **6**, 29–42, 2016.
 23. Report by Company CPC, Safe Handling and Storage of Synfluid® Polyalphaolefins (PAO) and Synfluid® Metallocene Polyalphaolefins (mPAO), USA, 2015.
 24. Synfluid High Viscosity mPAO, <http://www.cpchem.com/bl/pao/en-us/pages/mpao.aspx>.
 25. Hope K., Driver M., and Harris T., High Viscosity Polyalphaolefins Prepared with Ionic Liquid Catalyst, *US Pat. 6,395,948 B1*, 2002.
 26. Hope K., Stern D., Twomey D., and Collins J., Method for Manufacturing High Viscosity Polyalphaolefins Using Ionic Liquid Catalysts, *US Pat. 7,259,284 B2*, 2004.
 27. Hogg J.M., Coleman F., Ferrer-Ugalde A., Atkins M.P., and Swadzba-Kwasny M., Liquid Coordination Complexes: A New Class of Lewis Acids as Safer Alternatives to BF₃ in Synthesis of Polyalphaolefins, *Green Chem.*, **17**, 1831–1841, 2015.
 28. Camara Greiner E.O., and Inoguchi Y., Chemical Economics Handbook: Linear Alpha-Olefins, SRI Consulting, Report No: 681.5030 B, USA, 2010.
 29. Benda R., Bullen J., and Plomer A., Synthetics Basics: Polyalphaolefins-Base Fluids for High-Performance Lubricants, *J. Synth. Lubr.*, **13**, 41–57, 1996.
 30. Technology of Synthetic Oils (*Persian*), <http://www.parsoilco.com/fa/article/print/4.html>.