

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

ҚАРШИ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

Қўл ёзма ҳуқуқида

УДК 547.912 66.074.48

ЖАББОРОВ ФАРҲОД БЎРИЕВИЧ

**“Маҳаллий чиқиндилар асосидаги хом ашёлардан дизел ёқилғиси учун
депрессор қўндирмалари олиш технологиясини яратиш ”**

5A140503 – «Нефть ва газ кимёси ва технологияси»

**Магистр академик даражасини олиш учун ёзилган
диссертация**

**Илмий раҳбар:
к.ф.н., доц. Хакимова.З.М.**

Қарши-2016

МУНДАРИЖА

Кириш	3
I. Боб. Адабиётлар шарҳи.....	11
1.1. Присадкалар тўғрисида умумий маълумотлар	11
1.2. Нефт маҳсулотлари учун турли присадкаларни олиниши.....	22
I. боб бўйича хулоса.....	25
II.Боб. Тажрибалар қисми	26
2.1 Депрессорли присадкаларнинг умумий тавсифи ва синфланиши.....	26
2.2. Дизел ёқилғиларга депрессорли присадкалар.....	32
2.3 Депрессор присадкаларнинг кимёвий табиати.....	39
2.4 Этиленнинг винилацетат билан сополимерлари ва уларнинг композициялари.....	40
2.5. Этилен ва винилацетат асосидаги учламчи сополимер-лари.....	46
2.6. Этиленнинг бошқа кутбли мономерлар билан сополи-мерлари.....	49
2.7. Полиолефинли присадкалар.....	52
2.8. Полиэфирли присадкалар.....	54
II. боб бўйича хулоса.....	58
III. Боб. Олинган натажалар таҳлили	59
3.1. Полиметакрилатлар синтези ва уларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш.....	59
3.2. Присадкалар молекуляр характеристикалари, уларнинг самарадорлигига таъсири.....	66
3.3. Присадаларни қўллашнинг техник-иқтисодий аспектлари.....	80
3.4. Дизел ёқилғилари учун маҳалий чиқиндилардан депрессор присадкалар олиш ва уларни физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш.....	90
III. боб бўйича хулоса.....	93
Хулоса	94
Фойдаланилган адабиётлар	95-101

KIRISH

Президент Ислам Каримов 2012 йил 17 февраль куни Тошкентдаги Симпозиумлар саройида «Юксак билимли ва интеллектуал ривожланган авлодни тарбиялаш – мамлакатни барқарор тараққий эттириш ва модернизация қилишнинг энг муҳим шарти» халқаро конференциясидаги маърузаларида “Кадрлар тайёрлаш миллий дастури деб ном олган Таълим соҳасини ислоҳ қилиш дастури мамлакатимизда янги жамият қуришнинг босқичма-босқич ва тадрижий ривожланиш принципига асосланган иқтисодий ва сийосий ислохатларнинг биз танлаган “Ўзбек модели”- ўз тараққиёт йўлимизнинг ажралмас таркибий қисмидир. Ушбу дастур жиддий изланиш тадқиқотларнинг, жаҳондаги тараққий топган илғор тажрибасини умумлаштиришнинг натижаси сифатида ўтмишдан мажбуран сингдирилган коммунистик мафкуранинг қолип ва андозаларидан бутунлай воз кечиш, одамларнинг, биринчи навбатда, униб-ўсиб келаётган авлоднинг онгида демократик кадриятларни мустақамлашга қаратилган бўлиб, қисқача айтганда, бу дастур ҳаётда ўз фикрига, ўзининг қарашлари ва қатъий гражданлик позициясига эга бўлган, ҳар томонлама етук ва мустақил фикрлайдиган шахсни шакллантиришни мақсад қилиб қўяди. Фақат миллий ва умумбашарий кадриятлар уйғунлиги заруриятини теран англайдиган, замонавий билимларни, интеллектуал салоҳият ва илғор технологияларни эгаллайдиган инсонларгина ўз олдимизга қўйган стратегик тараққиёт мақсадларига эришиши мумкин” деб таъкидладилар [1,2].

Ўзбекистон республикаси мустақилликка эришгандан сўнг нефт ва газ саноати ҳам кескин ривож топди. Нефтни қайта ишлаш буйича қуввати йилига 11,9 млн. тоннадан ошиб, ишлаб чиқараётган маҳсулотларининг анчагина қисмини дизел ёқилғилари ташкил этмоқда. Ёқилғи мустақиллигига эришган давлатимизда соҳа мутахассисларининг галдаги асосий вазифаси ишлаб чиқарилаётган маҳсулотларнинг сифатини жаҳон стандартлари талабларига қадар яхшилаш бўлиб қолмоқда.

Барча мамлакатларда амалга оширилаётган автомобил транспортини

дизеллаштириш жараёни дизел двигателининг карбюраторли двигателга нисбатан тежамлилиги ва юқори фойдали иш коэффетцентига эга эканлиги билан боғлиқ. Дизел ёқилғисига ортиб бораётган талабларни, унга тегишли присадкаларни киритиш билан қондириш мумкин.

Нефтдан олинадиган ёқилғи сурков материалларни рационал ишлатиш, уларнинг сифатини яхшилаш ва ресурсларни кенгайтириш ҳозирги замон нефтни қайта ишлаш ва нефткимёвий саноатларнинг асосий масалалари бўлиб ҳисобланади. Шимолий давлатлар учун ёқилғи сурков материалларининг паст ҳароратли хоссаларини яхшилаш муаммоси жуда муҳим ва долзарбдир. Бу муаммонинг қийин ечилишига нефтларнинг парафинли эканлиги яъни ўзининг таркибида сезиларли даражада нормал ва кам тармоқланган тузилишли алканларни сақланганлиги сабаб бўлади.

Нормал ва кам тармоқланган тузулишли алканлар нефтнинг бошқа углеводородларидан юқорироқ қотиш ҳарорати билан фарқ қилади бу эса ҳам нефтнинг, ҳам ундан қайта ишлаш натижасида олинадиган маҳсулотларнинг паст ҳароратли хоссалари (ҳаракатланувчанлик, оқувчанлик ва бошқалар)нинг ёмонлашувига олиб келади.

Парафин углеводородларини турли хил йўқотиш усуллари ишлаб чиқилган бўлиб буларга дизел ёқилғиларни карбамидли депарафинизациялаш, кетонароматик эритувчиларда дистиллятли ва қолдиқ мойларни депарафинизациялаш киради. Лекин улар жуда қимматга тушади ва ёқилғи ҳамда мойларнинг бошқа хоссалари нуқтаи – назаридан олганда парафинли углеводородларни йўқотиш ҳамма вақт ҳам яхши таъсир кўрсатмайди. Одатда нефт маҳсулотларининг талаб қилинаётган паст ҳароратли хоссаларини таъминлаш мақсадида уларни енгилроқ нефт фракциялари билан суюлтирадилар.

Ҳозирги вақтда нефтни қайта ишлаш жараёнини чуқурлаштириш учун қилинаётган уринишлар назарга олинса бу йўл нефт ресурсларидан рационал фойдаланиш стратегиясига зид бўлиб ҳисобланади.

Нефт, ёқилғи ва мойларнинг паст ҳароратли хоссаларини самара ва иқтисод жиҳатидан яхшилаш усули бўлиб депрессорли присадкаларни қўллаш ҳисобланади. Бу моддалар жуда кам миқдорда (одатда 0,05 – 0,10%) киритилганда паст ҳароратларда қотиш ҳароратининг сезиларли даражада пасайиши ва оқувчанликнинг яхшиланиши кузатилади. Бошқа барча усуллардан фарқли ўлароқ бу йўналиш нефт ресурсларидан рационал фойдаланишни, нефт маҳсулотлари ва нефтларнинг паст ҳароратли хоссаларини комплекс яхшиланишини таъминлайди.

Мойларнинг қотиш ҳароратини уларнинг таркибида бўлган смолали – асфальтен моддалар пасайтириши 20 – чи йилларда аниқланган эди. Кейинроқ эса бу моддаларнинг худди шундай таъсири мазутларда ҳам аниқланган. Аммо смолали асфальтен моддаларнинг депрессорли присадкалар сифатида қўлланиш имконияти чегараланган, чунки уларнинг ёқилғи сурков материалларда миқдорининг кўплиги қиздирувчи ва сурковчи қурилмаларда қурум ҳосил бўлишининг кўпайишига, юқори ҳароратли коррозиянинг тезлашишига ва яна кўпгина бошқа нохуш ҳолларга олиб келади.

Депрессорли присадкаларнинг ривожланиш тарихи 1931 йилдан бошланади, ўшанда биринчи синтетик присадка хлорланган парафиннинг нафталин ўзаро таъсири натижасида ҳосил бўлган парафлоу – маҳсулот олинган эди. Шундан кейин тезда бу депрессорли присадканинг саноатда ишлаб чиқарилиши ва уни сурков мойларига ишлатилиши йўлга қўйилган; у ҳозиргача ўзининг амалий аҳамиятини сақлаб келмоқда. Мойларга депрессорларни қўллаш амалиётида худди шундай ўринни 1936 йилда хлорланган парафиннинг фенол билан ўзаро таъсири натижасида ҳосил бўлган маҳсулот сантопур присадкаси эгаллаб турибди.

Депрессорли присадкаларнинг саноатда ривожланиш 40-чи йилларда Аз НИИ присадкаларнинг ишлаб чиқаришдан бошланган.

Парафлоу присадкаси каби бу хлорланган парафинларнинг нафталин билан ўзаро таъсир маҳсулотидир фақатгина фарқи шундаки Аз НИИда

диалкил нафталиннинг миқдори кўпроқдир. Ундан кейинроқ эса алкилфенол асосида Аз НИИИИАТИМ депрессорли присадка ишлаб чиқилди.

1937 йилда мойларга депрессорли присадка сифатида полиалкилметакрилатнинг қўлланилишига патент берилиб, сўнгра эса савдодаги номи акрилоид бўлган бу присадканинг саноат миқёсида ишлаб чиқарилиши йўлга қўйилган. Шу лаҳзадан бошлаб депрессорли присадкаларни олиш учун полимерлар негиз сифатида ишлатилиши бошланди. 1938 йилда полибутен (савдодаги номи паратон) ишлаб чиқилди, 40 – чи йилларда полиакриламид ва полиалкилстирол, 50-чи йилларда карбон кислоталар тўйинмаган эфирларнинг полимер ва сополимерлари, 60 – чи йилларда этиленнинг турли мономерлари билан сополимерлари ва бошқалар таклиф қилинган эди. Кейинги йиллар ва ҳозирги вақтгача нефт маҳсулотларига депрессорли присадкалар сифатида таклиф қилинган ва саноатда ишлатиладиган кўпчилик турли – туман кимёвий моддалар орасида синтетик полимер моддалар устун туради [3,4]. Бу полимерли присадкаларнинг бир қатор афзалликлари билан тушунтирилади: самарадорлиги анча юқори, хлор ва бошқа коррозияловчи – агрессив моддаларнинг йўқлиги, қўлланишни оширувчи металлларнинг йўқлиги, тежамлилиги ва энг муҳими уларни синтез қилиш жараёнида хоссаларини ўзгартириш имконияти кенглиги. Эҳтимол депрессорли присадкаларнинг ривожланишига таъсир кўрсатувчи полимер кимёси ва технологиясининг ривожи ҳамда охири 30-40 йил ичида тегишли равишда полимер материалларнинг саноат миқёсида ишлаб чиқарилиши бўлса керак. Бу сезиларли даражада нефт ва нефт маҳсулотларининг нафақат паст ҳароратли хоссаларини яхшилашда балки яна бошқа мақсадлар учун полимерларнинг кенг қўлланишида ўз таъсирини кўрсатади [3].

Депрессорли присадкаларни қўллаш структурасидаги вақт ўтиши билан ўзгариб турган. Депрессорли присадкаларнинг ишлаб чиқиш мақсади ва ишлатиш объекти бўлиб фақат сурков мойлари ҳисобланар эди, 60 – йиллардан ва айниқса 70 – йиллардан бошлаб депрессорли присадкаларни

нефтлар, дистиллятли ва қолдиқ ёқилғилар учун ишлатиш актиал бўлиб қолди. Тез орада шу нарса маълум бўлдики мойларга депрессор сифатида ўзини яхши томондан кўрсатган присадкалар топиб ва нефтга киритилганда улар самарадорсиз ёки самарадорлиги паст бўлар экан, шундай қилиб депрессорли присадкаларнинг ривожланиши уларни нефтлар, дизелли ва қозонхона ёқилғиларида ишлатиш йўналиши бўйича бораяпти. Қозонхона ёқилғиларининг ҳажми мойлар ишлаб чиқариш ҳажмидан бир неча марта кўп эканлигини ҳисобга олган ҳолда қўйиладиган асосий талаблардан бири бўлиб ихтиро қилинаётган присадкаларнинг тежамлилиги ҳисобланади.

Ёқилғиларга депрессорли присадкаларнинг ривожланишида асосий ўринни энг арзон нефткимёвий хом ашё бўлган этилен сополимерлари асосида олинган присадкалар эгаллайди [5,7]. Улар орасида энг оммабопи этиленнинг винилацетат билан ҳосил қилган сополимери бўлиб чиқди. Бу присадкалар дизел ва печ ёқилғиларида, мазут ва нефтларда муваффақиятли қўлланиб келинмоқда.

Бу депрессорли присадкаларнинг етакчи гуруҳи билан бир қаторда полимер ва мономолекуляр органик моддаларнинг бошқа синфлари ҳам ривожланмоқда. Ёқилғи ва мойларни ҳамда бу нефт маҳсулотларини ишлатадиган техникани такомиллаштириш, мавжуд бўлган ва янги очилаётган конлардаги нефтларнинг турли – туман таркиби депрессорли присадкаларни кашф этувчиларни олдиға янги вазифаларни қўяди, бунда кашфиётчилар ҳар қайси ишлатиш соҳасининг махсус хусусиятларини ҳисобга олиши керак.

Охирги йилларда иккита ва ундан ортиқ компонентли фаол моддадан таркиб топган композицион депрессорли присадкаларни ишлаб чиқиш тенденцияси кузатилаяпти.

Бундай присадкалар компонентлар таъсирининг синергизмига ёки нефт маҳсулотларининг паст ҳароратли хоссаларига комплекс таъсири туфайли катта самарадорликка эга.

Депрессорли присадкаларнинг ривожланиши тарихида уларнинг таъсир механизмига катта эътибор берилган. Депрессор қандай таъсир кўрсатиши ва нима учун бир ҳолда унинг таъсири самарали бўлса, бошқа ҳолда эса самарасиз бўлишига депрессор молекулаларнинг қайси қисмлари ҳисобидан у ёки бу таъсир таъминланишини аниқлаш учун тадқиқотчилар турли хил эксприментал усулларни қўллаганлар, улар қуйидагилардан иборат: оптик микроскопия, рентген, ИҚ – спектроскопия, электрон микроскопия, диэлектрик усуллар. Депрессорли присадкаларнинг ассортименти кенгайгани сари депрессорларнинг таъсир механизми бўйича эксприментал материал тўплана бошлаган ва бу материал асосида бу ҳодисанинг табиати тўғрисида кенг умумлаштиришлар қилишга имкон яратилган.

Присадкалар молекуляр тавсифи (характеристикаси)нинг нефт ва нефт маҳсулотларининг таркибига қараб уларнинг депрессорлик хоссаларига таъсирини ўрганиш бўйича ва керакли хоссаларга эга бўлган присадкаларни мақсадли синтез қилиш бўйича фундаментал тадқиқотлар ўтказилди.

Магистрлик диссертация ишининг долзарблиги: Ўзбекистон республикаси мустақилликка эришгандан сўнг нефт ва газ саноати ҳам кескин ривож топди. Нефтни қайта ишлаш бўйича қуввати йилига 11,9 млн. тоннадан ошиб, ишлаб чиқараётган маҳсулотларининг анчагина қисмини дизел ёқилғилари ташкил этмоқда. Ёқилғи мустақиллигига эришган давлатимизда соҳа мутахассисларининг галдаги асосий вазифаси ишлаб чиқарилаётган маҳсулотларнинг сифатини жаҳон стандарлари талабларига қадар яхшилаш бўлиб қолмоқда.

Депрессорли присадкалар ёқилғи ва мойларнинг фойдаланиш хусусиятини анча яхшилаш мақсадида минимал миқдорда қўшилади. Шулардан келиб қикиб, Шуртан газ кимё мажмуаси маҳаллий хом-ашё ва уларнинг чиқиндиларидан фойдаланиб, кам миқдорда қўшиб, дизель ёқилғилари учун депрессор присадкалар синтез қилиш долзарб вазифалар ҳисобланади.

Илмий тадқиқот ишининг мақсади: Присадкалар тўғрисидаги умумий маълумотларни йиғиш ва уларни қиёсий таҳлил қилиш, ҳамда полимер присадкаларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш. Шунингдек, маҳаллий хом ашё ва уларнинг чиқиндилари асосида дизел ёқилғисини депрессор присадкаларни синтез қилиш ва уларнинг олиниш технологиясини ишлаб чиқишдан иборатдир.

Полиметакрил кислотаси ва полиметилакрилат полимер перепаратлари асосида дизел ёқилғилари учун депрессор присадкалар синтез қилинади ва уларнинг олиниш ва ишлатилиш технологиялари яратилади. Қўйилган мақсадлардан келиб чиқиб қўйидаги вазифалар белгиланди.

Илмий тадқиқот ишининг вазифалари.

- Мотор ёқилғиларининг детонацион барқарорлигини оширадиган присадкалар синтез қилиш.
- Дизел ва реактив ёқилғиларнинг ёнишини яхшиловчи присадкалар олиш.
- Ёқилғиларни сақлашда нефт мойларини ишлатишда уларнинг кимёвий барқарорлигини яхшилайдиган присадкалар олиш.
- Ёқилғиларга қурумга қарши присадкалар – двигателларда қурум ҳосил бўлишини камайтирадиган присадкалар олиш.

Илмий тадқиқот объекти:

Тадқиқотлар объекти бўлиб Шуртан газ кимё мажмуаси маҳаллий чиқиндилари.

Илмий тадқиқот методлари: ИҚ-, ¹H ЯМР, рентген тузилиши (РТТ) анализи.

Тадқиқотнинг методологик асоси. Республикамизнинг “Таълим тўғрисида”ги қонуни ва “Кадрлар тайёрлаш миллий дастури” миллий таълим тараққиёти ва миллий кадрлар тайёрлаш тизимини истиқболларини ривожлантиришга замин яратди.

Мустақил тараққиёт йўлини босиб ўтаётган мамлакатимизнинг келажак ворислари-ёш авлоднинг билим даражасини оширишда бошқа фанлар қатори нефть газ кимёсининг ҳам муносиб ўрни бор.

Магистрлик диссертация ишининг илмий-амалий аҳамияти. Синтез килинган депрессор присадкалар Бухоро нефтни қайта ишлаш заводи ишлаб чиқарадиган дизел ёқилғисига қўшиб синовдан ўтказилди. Депрессор присадкаларни маҳаллий чиқиндилар асосида лаборатория шароитида олиниш усуллари ишлаб чиқариш йўлга қўйилмоқда.

Магистрлик диссертация ишининг мазмуни. Диссертация ишининг биринчи боби адабиётлар шарҳи янги адабиёт маълумотлар ҳамда интернет маълумотлари асосида ёритилди. Иккинчи бобида олинган натижалар таҳлил этилди. Учинчи бобида олинган моддалар тажрибалари керакли ИҚ-спектрлар ҳамда ПМР спектрлари асосида ёритилган.

Магистрлик диссертациясининг ҳажми ва тузилиши. Иш кириш, учта боб, олти бўлим, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхатидан иборат бўлиб, 101 саҳифа, 9 та жадвал, 4 та чизма, 18 та расмдан иборат. Диссертация мавзусига оид 3та мақола, ва 1та тезис чоп этирилди.

Тадқиқотнинг асосий масалалари ва фаразлари:

Нефтдан жуда кўплаб (эритувчилар, автомобил, авиацион ёқилғилар олинади) кейинги вақтларда ривожланган мамлакатларда нефть маҳсулотларидан ёқилғи сифатида кам фойдаланилмоқда. Кўпроқ нефтни кимёвий қайта ишлаш натижасида халқ хўжалигининг турли соҳалари учун тайёр маҳсулотлар олинмоқда.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги:

Тадқиқотнинг илмий янгилиги шундан иборатки олдинги адабиётларда этилен ва пропилен сополимерлари ўрганилган эди. Биз этилен винилатцетат сополимерлари юқори самарадорликка эга эканлиги ўргандик.

I. БОБ. АДАБИЁТЛАР ШАРҲИ

1.1. Присадкалар тўғрисида умумий маълумотлар

Присадкалар деб шундай кимёвий моддаларга айтиладиким, уларнинг кам миқдорда қўшилиши нефт маҳсулотларининг эксплуатацион хоссаларини анча яхшиланишига олиб келади. Шунингдек присадкалар ёқилғи ва мойларнинг фойдаланиши хусусиятини анча яхшилаш мақсадида минимал миқдорда қўшилади.

Нефт ёқилғиси ва мойларининг турли сифат ва хоссаларига қўйиладиган талаблар доимо ошиб борапти.

Шуни тан олиш керакки, баъзи бир ҳолларда нефт ёқилғиси ва мойлари углеводородларининг кимёвий хоссалари двигател ва машиналарнинг қаттиқ ишлатиш шароитларига мос келмайди. Бу мос келмаслиги реактив авиация учун ноуглеводородли ёқилғи турлари ва синтетик сурков мойларини излашни келтириб чиқарди.

Нефт ёқилғиси ва мойларига қўлланиладиган кўп сонли присадкаларни уларнинг вазифасига қараб қуйидаги гуруҳларга бўлиш қабул қилинган:

1. Антидетонаторлар-мотор ёқилғиларининг детонацион барқарорлигини оширадиган присадкалар. Масалан: Тетраэтил қўрғошин (ТЕК), метил циклопентадиен-трикарбонилмарганец (МЦТМ)ларнинг антидетонаторлар сифатида уларнинг хоссалари ва аҳамияти юқорида кўриб чиқилган.

2. Дизел ва реактив ёқилғиларнинг ёнишини яхшиловчи присадкалар. Бу гуруҳ присадкаларига ёқилғи алангаланишининг кечикиш даврини камайтирувчи моддалар киради.

3. Антиоксидловчилар – ёқилғиларни сақлашда нефт мойларини ишлатишда уларнинг кимёвий барқарорлигини яхшилайдиган присадкалар.

4. Металларнинг деактиваторлари - сақлаш пайтида ёқилғи компонентларининг оксидланишига металларнинг каталитик таъсири.

5. Антикоррозион присадкалар, яъни нефт маҳсулотлари таркибидаги коррозияга учрайдиган моддаларни коррозиясини тўхтадади.

6. Диспергент-стабилизаторлар сақлаш пайтида ёқилғиларда чўкмаларнинг тўпланишини олдини оладиган присадкалар.

7. Ёқилғиларга курумга қарши присадкалар – двигателларда курум ҳосил бўлишини камайтиради.

8. Депрессаторлар - ёқилғи ва мойларнинг паст ҳароратли хусусиятларини яхшиловчи присадкалар.

9. Авиа ёқилғиларда муз кристалларининг ҳосил бўлишига қаршилик қиладиган ва музлашга қарши присадкалар - автомобил двигателларининг карбюраторларида музлашни олдини оладиган.

10. Ёқилғиларда статистик электрнинг тўпланишига қарши присадкалар.

11. Мойларнинг қовушқоқлик хоссаларини яхшиловчи присадкалар.

12. Эскиришга қарши присадкалар - мойларнинг чегарани мойлашда сурковчи хоссаларини яхшилайдиган.

13. Мойларни ювувчи присадкалар - двигателларнинг поршенли гуруҳларида курум тўпланишининг олдини оладиган.

14. Мойларнинг кўпикланишига қарши присадкалар.

15. Кўп функцияли присадкалар нефт маҳсулотларининг бир вақтнинг ўзида турли эксплуатацион хоссаларини яхшиловчи.

Антиоксидловчи (оксидланишга қарши). Мотор ёқилғилари ва турли мақсадларга ишлатиладиган мойларнинг кимёвий барқарорлигини ошириш мақсадида уларга антиоксидловчи присадкалар қўшилади.

Антиоксидловчиларнинг қўшилиши оксидланиш реакцияларини маълум даражада секинлаштиришга ёрдам беради. Бу катта амалий аҳамиятга эга.

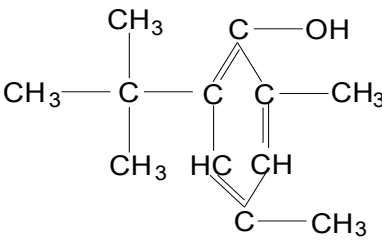
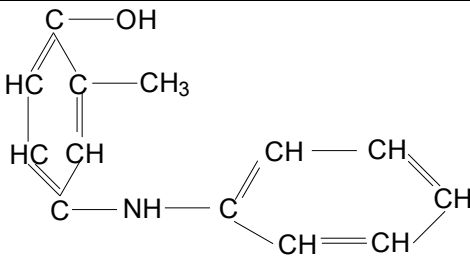
Тўйинмаган компонентларни сақлаган мотор ёқилғиларига антиоксидловчиларни қўшган уларнинг оксидланиш индукцион даври анча узаяди бу эса ёқилғини сақлаш муддатини узайтиради. Антиоксидловчи присадкаларнинг қалин қатламда оксидланадиган трансформатор, трубина ва шунга ўхшаган нефт мойларига қўшилиши улардан узлуксиз

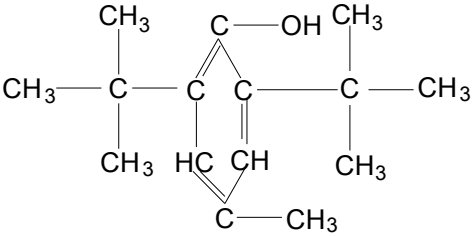
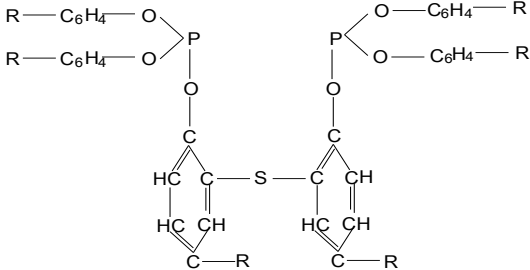
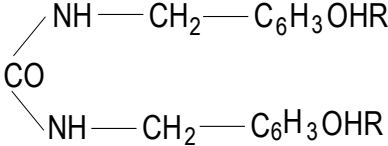
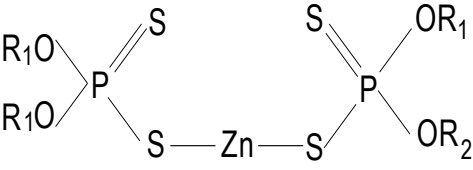
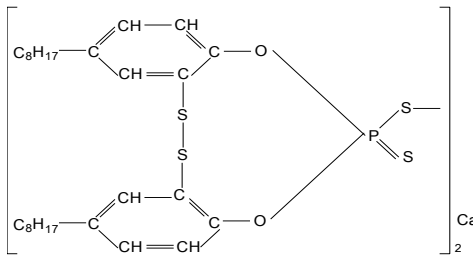
фойдаланиши муддатини узайтиради ва ниҳоят юпқа қатламда ҳам оксидланишга дучор бўладиган мотор мойларига қўшиладиган присадкалар тўпламида антиоксидловчиларнинг бўлиши уларнинг термооксидловчи барқарорлигини оширади [8].

Антиоксидловчилар сифатида турли-туман органик моддалар таклиф қилинган. Улар орасида фенол, полифенол, алкилфенол, олтингугирт, фосфорт металллар (Ba,Zn)ни сақлаган мураккаб органик бирикмалар ҳам бор.

Антиоксидловчиларнинг таъсир этиш механизми шундан иборатки, присадка молекулалари занжир реакцияларини узиб секинлаштирувчи хусусиятга эга бўлиб қолади. Антиоксидловчиларнинг баъзи бир турлари оксидланишнинг энг бошида ўзининг таъсирини кўрасатади шу билан улар бирламчи радикаларнинг пайдо бўлишини секинлаштиради. Бошқа присадкалар антиоксидлашни тўхтатиш учун фаол пероксидлар билан реакцияга киришиб уларни барқарор кислород сақлаган бирикмаларга айлантиради. Турли антиоксидловчиларнинг самарали таъсири кўпинча барқарорлаштирилаётган маҳсулотнинг кимёвий таркиби ҳамда муҳит омиллари айниқса ҳароратга боғлиқ бўлган кўпчилик присадкаларнинг секинлаштирувчи таъсири 160-170 °C дан юқори бўлмаган ҳароратларда намоён бўлади.

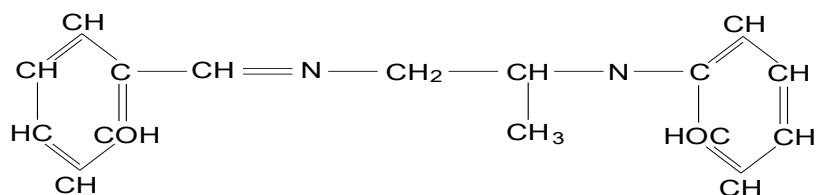
Антиоксидловчи присадкалар ва уларнинг ишлатилиш соҳалари.

Номи	Кимёвий тузилиши	Қўлланиладиган соҳалар
2,4 – Диметил-6-трет-бутил-фенол (топанол А)		Бензинлар, реактив ёқилғи
Параоксиди-фениламин		Бензинлар, трансформат ва турбин майлар

ФЧ-16, ФЧ-14	Кўмир смоласдан полифеноллар аралашмаси	Бензинлар, керосинлар
Ёғоч смолали ингибитор (Б)	Полифеноллар ва уларнинг дилитил эфирлари аралашмаси	Бензинлар, керосинлар
Бензилпараамин- фенол	$C_6H_5 - CH_2 - NH - C_6H_4OH$	Бензинлар, мойлар
2,6 – Ди – трет – бутил – 4 – ме- тилфенол (ионол, топанол 0)		Бензинлар, ректив ёқилғилар. Асосийси мой.
Аз НИИ - 10		Трансформатор- ли ва бошқа қо- вушқоқлиги паст бўлган мой
АзНИИ – 11		Турбин, трансформатор мойлар
ДФ – 11 Диалкил дитиофосфат рух		Дизел мойлари (бошқа присад- калар билан биргаликда)
АН – 22к		Мотор мойлари

Металларнинг диактиваторлари. Узоқ вақт сақланганда ҳамда двигителларнинг ёқилғи системаларида бўлганда мотор ёқилғиларнинг металларга тегиб туради. Мис тузлари ёрдамида тозалашга дучор олтингугуртли нефтларнинг бензинлари эритилган ҳолдаги мис ионларини сақлайди. Баъзи бир металлар айниқса мис, бронза, ванадий, кўрғошин ёқилғи углеводородларининг оксидланиши учун фаол катализаторлар бўлиб ҳисобланади. Шундай металларнинг таъсири шароитида соф антиоксидловчи

присадкаларнинг қўлланилиши етарли эмас, чунки антиоксидловчи тез сарф бўлади. Металларнинг каталитик таъсирини сусайтирувчи присадкаларни ишлаб чиқариш зарур бўлади. Бундай присадкалар металларнинг деактиваторлари деб ном олди. Уларнинг антиоксидловчилар билан биргаликда ишлатилиши уларнинг умумий барқарорлаштирувчи таъсирини оширади. Таклиф қилинган кўп сонли моддаларда сапител альдегиднинг аминлар билан конденсацияланиш маҳсулотлари, масалан NN¹-дисамития-1, 2-пропандиямин (дисамития денпропилендиамития) амалда қўлланилади.



Бунга ўхшаш моддаларнинг таъсир этиш механизми уларнинг фаол металлар билан фаол бўлмаган комплекс бирикмаларнинг ҳосил бўлиши билан боғлиқ деб ҳисоблайдилар. Бошқача қилиб айтганда, металларнинг деактиваторлари металл ионлари билан ўзаро таъсирлашиб уларнинг оксидланиш жараёнларига таъсирининг олдини олиб антиоксидловчиларнинг таъсирини кучайтиради.

Антикоррозион присадкалар. Мотор ёқилғилари ва мойларида ёқилғи ва мой қувурлари, насослар, цистерналарда тўпланиши мумкин. Подшипникларнинг рангли металлардан ясалган викладишларининг коррозияси энг хавфли коррозиядир, бу коррозия оксидланишнинг нордон маҳсулотлари, олтингугуртли бирикмалар таъсирида тузулади. Намлик иштирокида коррозия кескин кучаяди. Олтингугуртли ёқилғининг ёнишида ва намлик борлигида агрессив бўлган сульфит ва сульфат кислоталар ҳосил бўлади. Олтингугуртли ёқилғининг ёниш маҳсулотлари айланиб юрадиган сурков мойига ҳам тушиши мумкин. Сув ва ёқилғидаги эриган ҳавонинг борлиги темир аппаратуранинг занглашига олиб келади.

Коррозия билан курашиш мақсадида ёқилғи ва мойларга махсус присадкалар қўшилади. Антикоррозион присадкалар металл юзасида осон

адсорбцияланадиган кутбли моддалардир. Уларнинг таъсир этиш механизми металлга нордон ва бошқа фаол агентларнинг таъсирини олдини олувчи маномолекуляр химоя катламини ҳосил қилишдан иборат. Бундай моддаларга юқори молекуляр ёғ кислоталар, ёғ ва нафтен кислоталарнинг тузлари оксикислоталар, аминлар ва шунга ўхшаганлар киради. Санаб ўтилган моддалар углеводородларда яхши эрийди ва кутубли муҳит ҳосил қилади. Шунинг учун ҳам улар мотор ёқилғиларига присадка сифатида танланган[8].

Олтингугуртланган мойлар, рецинол ва олеин кислоталарнинг олтингугуртланган эфирлари, алкилфенолларнинг сульфитлари, фосфорит кислота эфирлари ҳам тиофосфорли присадкалар мотор мойларига присадкалар ҳисобланади. Бу моддаларнинг барчаси металлда химоя пардасини осон ҳосил қилади.

Олтингугуртли ёқилғиларнинг ёниши натижасида ҳосил бўладиган маҳсулотлар таъсирида вужудга келади деган коррозиянинг олдини олиш учун нейтралловчи моддалар: рух нафтенати, нитратлар, карбонатлар ва бошқа моддалар қўшилади.

Бу турдаги присадкаларга занглаш ингибиторларини ҳам киритиш мумкин. Занглаш ингибиторлари бўлиб нафтен ва сульфонафтен кислоталарнинг эфирлари ва бошқа кутбли органик моддалар ҳисобланади.

Дизел ва қозонхона ёқилғилари учун диспергент - барқарорлаштирувчилар. Тўйинмаган олтингугуртли бирикмаларни сақлаган дизел ва қозонхона ёқилғиларида сақланиш вақтида баъзан оксидланиш жараёнлари натижасида эримайдиган чўкмалар тушади. Фойдаланиш нуқтаи назаридан бу ҳол нохуш ҳол бўлиб ҳисобланади, суюқ фазадан эримайдиган чўкма олиш учун дисперинт-стабилизатларни қўллаш таклиф қилинган. Эримайдиган оксидланиш маҳсулотларининг ёқилғида тўпланиш вақтида улар коллоид характериға эға ёқилғи эса коллоид система бўлиб ҳисобланади. Демак бу присадкаларнинг вазифаси бу системани

барқарорлаштириш, эримайдиган моддаларнинг заррачаларини майда дисперсли ҳолатида сақлаб туришидан иборат.

Бундан ташқари, бу турдаги присадкалар одатда бир вақтнинг ўзида антиоксидловчилик таъсирга эга, яъни оксидларнинг маҳсулотларининг ҳосил бўлишига тўсқинлик қилади. Ёқилғилар учун дисперинт-стабилизаторлар сифатида турли хил сирт фаол моддалар: металлларнинг нафтенатлари, сульфонатлари, фенолятлари “қутбли” полимерлар деб аталади ва кўпгина бошқа моддалар дисперинт-стабилизаторлар сифатида таклиф қилинган. Амалда асосан қутбли полимерлар қўлланилмоқда. Улар иккита мономерларни юқори молекулали сополимерлари бўлиб, бу мономерларнинг бири қутбсиз характерга, иккинчиси эса қутбли характерга эга бўлади.

Ёқилғилар қурумига қарши присадкалар. Этилланган бензинларнинг ёнишида бром-кўрғошинли қурумлар ҳосил бўлади, улар эса электр токини яхши ўтказгани учун запал свечаларнинг нормал ишини издан чиқаради. Бундан ташқари бу қурумлар тоза қурум қатламлариларининг ўз-ўзидан ўт олиши ҳароратини кескин пасайтиради, бу эса ўз навбатида ишчи аралашмасининг муддатидан олдин аланганишига сабаб бўлади. Кўрсатилган ходисалар карбюратор турдаги двигателларнинг фойдаланиш шароитларини анча ёмонлаштиради. Олтингугуртли ва ароматланган ёқилғиларни ёқишда дизел двигателларида қурумнинг ҳосил бўлиши двигателдан нормал фойдаланишга халақит беради. Бу носозликлар билан курашишда ёқилғиларга “қурумга қарши” присадкалар қўшилади. Этилланган бензинларга фосфор сақланган бирикмалар масалан, трикрезилфосфат, хлорпропилтиофосфат ва бошқалар киритилади. Бу присадкаларнинг таъсири шундан иборатки фосфор кўрғошин билан бирикма ҳосил қилади. Бу бирикмалар электр ўтказувчан эмас ва углеродли қурилмаларнинг ўз-ўзидан алангаланиш ҳароратини пасайтириш. Дизел ёқилғисига присадкалар ёниш жараёнини яхшилаб қурум ҳосил бўлишини камайтиришга мўлжалланган.

Депрессаторлар. Паст ҳароратларда нефт мойлари қотиб ўзининг ҳаракатчанлигини йўқотади. Бу қиш шароитида мойларни ташишини қийинлаштиради ҳамда совуқда двигателларнинг ишқаланувчи қисмларининг тез ишдан чиқишига олиб келади. Мойларни қотиш сабаби каттик углеводородларнинг кристалл панжара ҳосил қилиш ва паст ҳароратларда қовушқоқликнинг кескин ошишидир. Парафин углеводородларини кристал ҳолда чўқиши дизел ҳамда реактив ёқилғиларни филтрланишини ва бу ёқилғиларни двигателларда узатилишини қийинлаштиради. Энг кўп қўлланиладиган присадкалар қуйидагилар:

Присадкалар	Кимёвий тузилиши
Парафлоу, депрессатор АзНИИ (алкилнафталинлар)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}=\text{C}=\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{21}-\text{CH}-\text{C}=\text{C}=\text{C}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_{21}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH} \quad \quad \text{CH} \quad \quad \text{CH} \end{array} $
Сантопур	$ \begin{array}{c} \text{HC}=\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}=\text{C}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})=\text{CH} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{HC}=\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH} \quad \quad \text{O} \quad \quad \text{R} \quad \quad \text{R} \end{array} $
Алкилфеноллар, масалан АФК- триалкилфинолят кальция	$ \begin{array}{c} \text{C}-\text{R} \quad \quad \text{C}-\text{R} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{HC}=\text{C}-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-\text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{R} \quad \quad \text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{R} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH} \quad \quad \text{CH} \quad \quad \text{CH} \quad \quad \text{CH} \end{array} $
Полиметакрилатлар	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \dots -\text{CH}_2-\text{C}-\dots \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O}-\text{R} \end{array} $

Кўрсатилган присадкаларни ёқилғи ва мойларга қўшиш натижасида қотиш ҳарорати -20, -30 °C га баъзан эса ундан ҳам кўпга пасаяди. Бундан

ташқари, дистиллят мойларнинг қовушқоқлиги присадка иштирокисиз кескин ортади. Депрессаторнинг самарадорлиги қўшиладиган присадканинг миқдориға ҳам, ёқилғи ёки мойларнинг кимёвий таркиби, қовушқоқлиги ва улардаги қаттиқ парафиналарнинг борлигига ҳам боғлиқ бўлади.

Депрессаторларнинг таъсир механизми тўғрисида аниқ фикр йўқ. Эҳтимол парафинларнинг бошланғич кристалланишига улар тўсқинлик қила олмаса керак. Мумкин уларнинг таъсири парафин кристалларининг ўсишини қийинлаштиришидадир.

Ёқилғиларда муз кристалларининг ҳосил бўлишига тўсқинлик қиладиган присадкалар ва антимузлатувчи присадкалар. Таркибида ароматик углеводородларнинг миқдори кўп бўлган авиацион ва реактив ёқилғиларнинг гигроскопиклиги туфайли уларда намлик йиғилади. Паст ҳароратларда самолёт бакларидаги ёқилғида муз кристаллари ҳосил бўлади. Бу фильтрларнинг тикилишига ва демак ҳалокат хавфини туғдириши мумкин. Ёқилғидан муз тушиб қолишининг олдини олиш учун спирт ва гликолар туридаги присадкалар қўлланилади. Бу присадкаларнинг таъсир этиш механизми шундан иборатки улар сувда эриб унинг музлаш ҳароратини пасайтиради.

Паст ҳароратларда ва ҳавонинг намлиги юқори бўлганда автомобил двигателларнинг карбюраторлари баъзан музлайди. Бу ноҳуш ҳол билан курашишда авто ёқилғига антимузлатувчи присадкалар қўшилади. Буларга турли хил спиртлар, гликолар ва уларнинг эфирлари киради. Бу моддалар ё сувда эриб унинг музлаш ҳароратини пасайтиради ёки миснинг кичкина кристалларида адсорбцияланиб уларнинг яхлит муз қатламини ҳосил қилишига тўсқинлик қиладди.

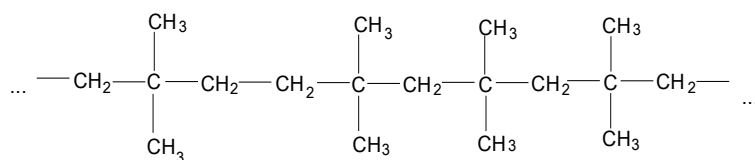
Ёқилғиларда статик электрнинг тўпланишига қарши присадкалар. Нефть ёқилғиларининг электр ўтказувчанлиги паст бўлганлиги сабабли уларда статик электр зарядларнинг тўпланиш жуда хавфлидир. Шу ҳол туфайли неча марта портлаш ва ёнғинлар содир бўлган. Анча катта кучдаги зарядлар матоларни бензинлар билан ювишда ва шунга ўхшаган

операцияларни ўтказишда ҳосил бўлади. Бу ҳолларда ягона ҳимоя ёқилғиларнинг юзасини ошириш ҳисобланади. Ёқилғиларнинг ўтказувчанлигини ошириш учун уларга махсус присадкалар, масалан органик кислоталарнинг тузларини қўшадиладар. Масалан “Шелл” фирмасининг “антистатик” присадкаси иккита тузнинг аралашмаси: ди-(2-этилгексил). Сульфосукцинил кислота калцийли тузи ва ён занжири C_{18} гача бўлган моно- ва диалкил салицил кислоталарнинг хромли тузларидан иборат.

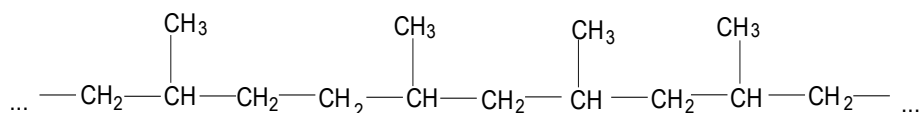
Мойларнинг қовушқоқлик хоссаларини яхшиловчи присадкалари.

Қовушқоқли присадкалар деб шундай моддаларга айтиладики, улар паст қовушқоқлик мойлар билан аралаштирилганда мусбат ҳароратларда уларнинг қовушқоқликни ошириб, паст ҳароратларда эса сезиларли таъсир кўрсатмайди.

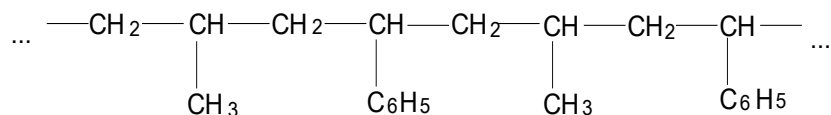
Қовушқоқлиги присадкалар сифатида анча катта қовушқоқликка эга бўлган турли хил изобутиленлар энг кенг қўлланиладиганлардандир. Присадка сифатида қўлланиладиган полиизобутиленларнинг молекуляр массаси 15.000 дан 25.000 гача. Бундай молекуляр массага эга бўлган полимерлар молекуляр мойларда яхши эрувчанликка эга ва юқори молекуляр намуналарга қараганда юқорироқ термик барқарорликка эга. Изобутиленнинг полимерланишини жуда паст ҳароратларда ($-105^{\circ}C$, $-70^{\circ}C$) турли катализаторлар устида олиб борадиладар. Алюминий хлорид устида полимерлаганда энг тармоқланган тузилишли полимер ҳосил бўлади:



Топчиев ва Крецелнинг кўрсатишича Циглер катализатори ($Al(C_2H_5)_3$ нинг $TiCl_4$ билан аралашмаси) устида изобутилен полимерлаганда қуйидаги тузилишли полимер ҳосил бўлади:



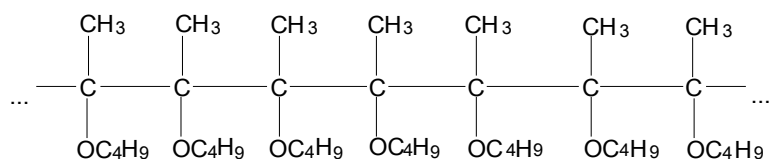
Изобутиленнинг стирол билан сополимери (ИНХП-20) Кулиев томонидан таклиф қилинган. Унинг синтези циглер катализатори устида ҳарорат -50 дан -70 $^{\circ}\text{C}$ бўлганда амалга оширилади. Полимернинг тузилиши тахминан шундай бўлади.



Немков ва Динцес бутан-бутиленли фракциядан молекуляр оғирлиги 3.000 - 4.000 бўлган полибутиларнинг синтезини ишлаб чиқдилар. Бу полимер махсус мойлар учун присадка сифатида яроқли деб ҳисобланди.

Полибутиленлардан ташқари қовушқоқли присадкалар сифатида қуйидагилар таклиф қилинган ва ишлатиляпти:

1. Шостаковский томонидан таклиф қилинган винилни - бутил эфирининг полимерлари (виниполлар) уларнинг молекуляр оғирлиги 9000-12000.



2. Метакрил кислота эфирларининг полимерлари $[\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}]$ мономернинг спирт қисми молекуласининг углерод занжири узунлигига қараб бу турдаги полимерларнинг жуда кўп кўринишлари мавжуд. Чет элда бу присадкалар акрилоид, полиакрилат, вископлекс номлари билан ишлаб чиқилади.

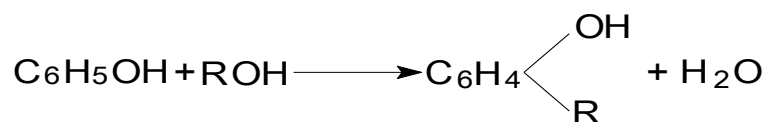
3. Полиакрилотироллар ва бошқалар. Қовушқоқли присадкаларнинг таъсир этиш механизми ҳам етарли даражада аниқланмаган. Баъзи олимлар мойда эриган ҳолатда бўлган полимерларнинг толали, ипсимон молекулалари иссиқлик ҳаракати билан тутамлар ҳоси қилиб шу сабабли мойнинг қовуқоқлигини оширадилар деб ҳисоблайдилар. Кўпчилик полимер присадкаларнинг камчилиги уларнинг термик ва механик барқарорлигининг кичиклигидадир.

1.2. Нефт маҳсулотлари учун турли присадкаларни олиниши

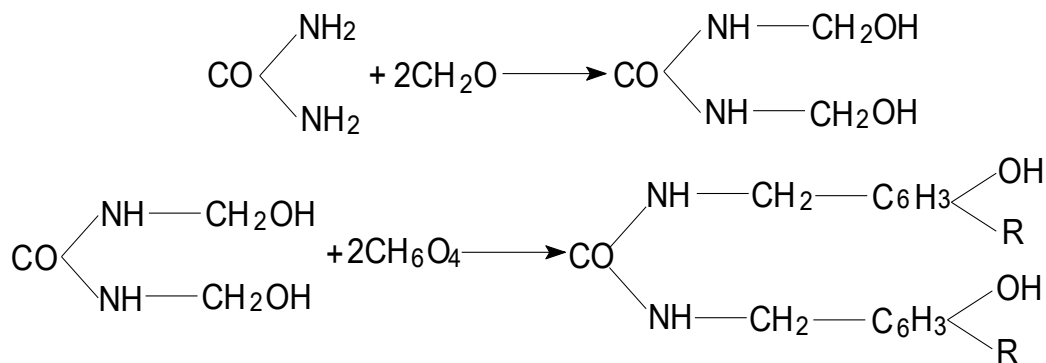
Мураккаб антиоксидловчи, ювувчи, депрессаторли, кўп функционалли ва бошқа присадкаларни ишлаб чиқариш кўп босқичли органик синтез йўли билан олинади. Присадкаларни ишлаб чиқаришда хомашё сифатида нефт ва нефткимёвий синтезнинг маҳсулотлари бўлиш парафинлар, сулфокислоталар, алкилфеноллар, спиртлар ва анорганик реагентлар қўлланилади. Мисол тариқасида турли киёвий тизимига эга бўлган баъзи присадкаларнинг синтезини кўриб чиқамиз[8].

АзНИИ-11 антиоксидловчи присадка синтези.

1. Фенолларни α-олефинлар ёки спиртлар билан оксидлаш:

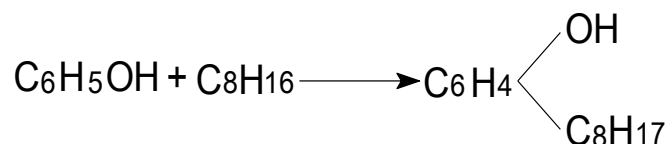


2. Мочевина ва алкилфенолни формалдегид билан конденсацияси:



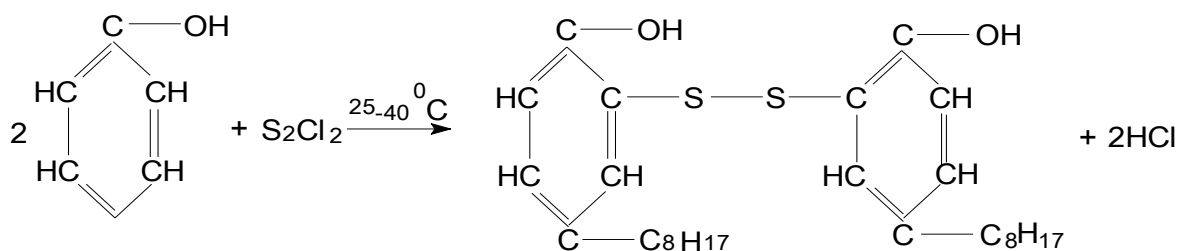
АН-22к антиоксидловчи присадкасининг синтези (Исагулянц, Тишкова, Папок, Зусева).

1. Фенолни изобутилен билан алкиллаш:

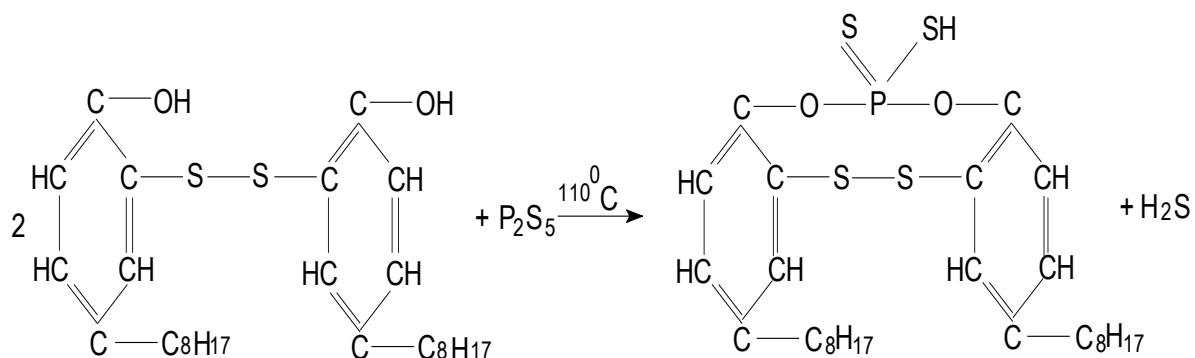


п-трет-октилфенол

2. Октилфенол дисулфидининг олиниши:



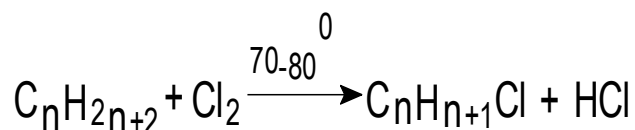
3. Диэфиродитиофосфат кислотанинг олиниши:



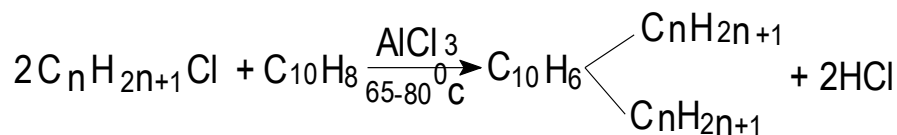
4. Кислота (А) калцийли тузининг унга $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ишлов бериб олиш.

АзНИИ депрессатор синтези (Гейман, Кулиев, Шхиян).

1. Парафинни хлорлаш:

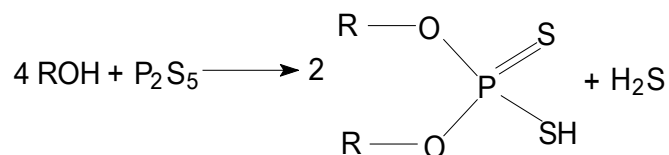
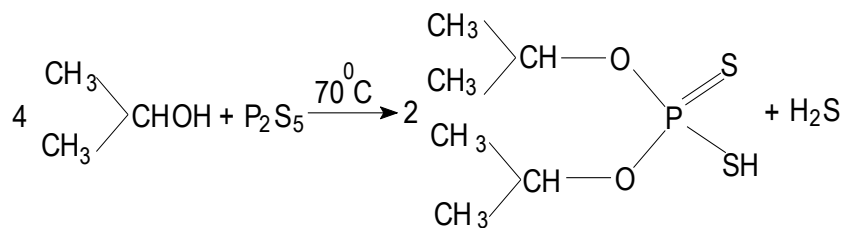


2. Хлорпарафиннинг нафталин керосин эритмасида AlCl_3 иштирокида конденсациялаш:

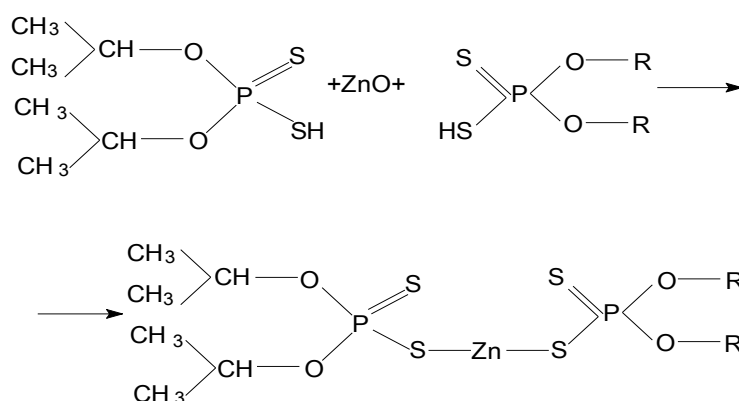


ЛАННИИ-317 кўп функционалли присадка синтези (Санин, Шер, Афанасьев, Рогачевская).

1. Изопропил спирти ва юқори иккиламчи спиртларни фосфорлаш (C_{12} - C_{16}):

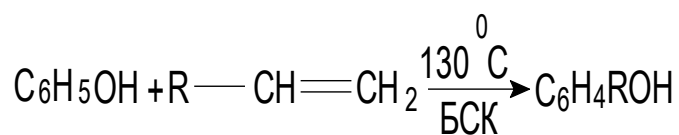


2. Диалкилдитиофосфат кислоталарнинг олинган аралашмаларини рух оксиди билан нейтраллаш:

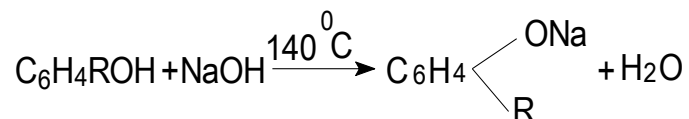


АСК ювувчи присадка синтези (Монастырский).

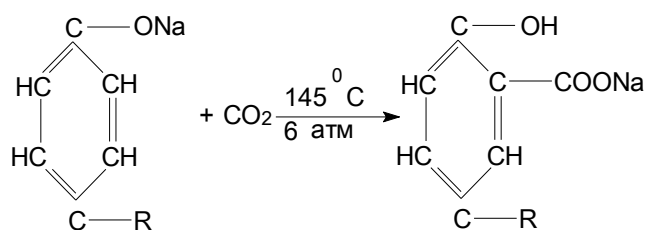
1. Фенолни α -олефинлар билан катализатор бензолсулфокислота иштирокида алкиллаш:



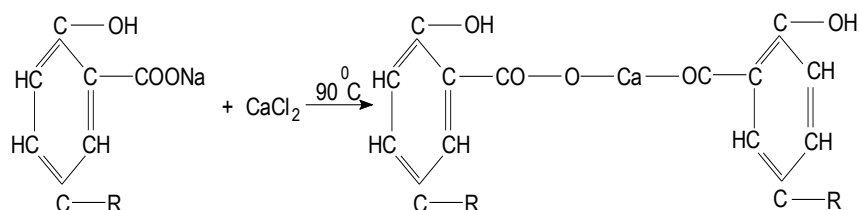
2. Натрий алкилфенолетнинг олинishi:



3. Натрий алкилфенолетини карбоксиллаш:



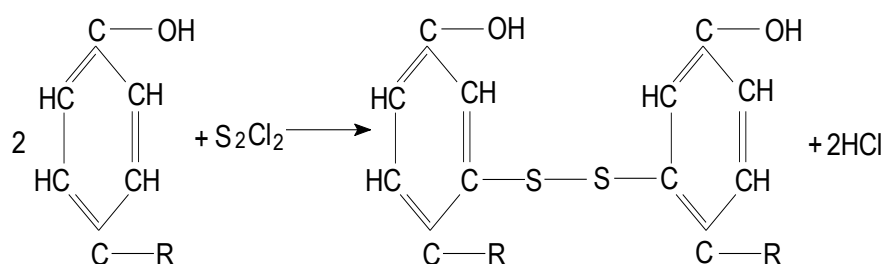
4. Калций алкилсалицилатнинг олиши:



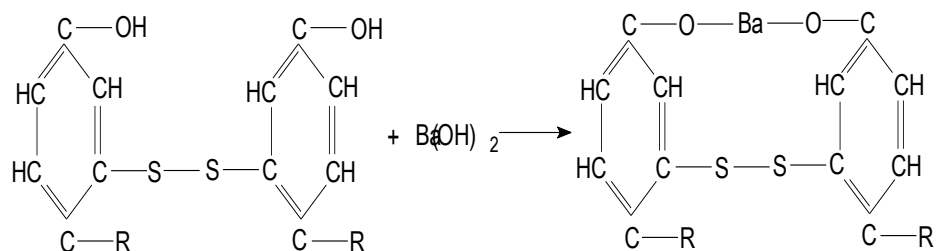
ЦИАТИМ-339 кўп функционалли присадка синтези (Дружинина ва бошқалар).

1. Газ крекингида фенолни алкиллаб алкилфенол олиш.

2. Дисульфид алкилфенол олиш:



3. Барий оксиди гидрати билан дисульфидни қайта ишлаш:



I.Боб бўйича хулоса

1. Адабиёт маълумотлари асосида магистрлик диссертацияси, присадкалар тўғрисидаги умумий маълумотларни йиғиш ва уларни киёсий таҳлил қилиш, ҳамда полимер присадкаларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганилди. Шунингдек, маҳаллий хом ашё ва уларнинг чиқиндилари асосида дизел ёқилғисини депрессор присадкаларни синтез қилиш ва уларнинг олиниш технологиясини ишлаб чиқиш адабиёт маълумотлари асосида солиштирилди

II.Боб. Тажрибалар қисми

2.1. Депрессорли присадкаларнинг умумий тавсифи ва синфланиши

Депрессорли присадкалар одатда фаол модда (яъни депрессорлик хоссаларини бевосита бажарувчи модда)ларнинг органик (одатда углеводородли) эритувчидаги эритмалари бўлиб ҳисобланади. Эритувчининг вазифаси депрессорни нефт ёки нефт маҳсулотида тез эришини ва бир меъёردа тақсимланишини таъминлашдан ҳамда присадкага товар шакл беришдан иборатдир. Нефт ва нефт маҳсулотларига ҳозирги вақтда маълум бўлган турли депрессорли присадкаларни улардаги фаол модданинг кимёвий табиатига қараб қуйидаги синфларга бўлиш мумкин.

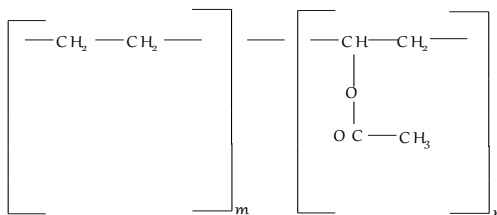
1. Полимер моддалар:

1. Қутубли мономерлар билан этиленнинг сополимерлари;
2. Полиолефинлар ва уларнинг модификациялари;
3. Алкил (мет) акрилатларнинг полимерлари;
4. Малейн ва фумар кислоталар ҳосилаларининг полимерлари;

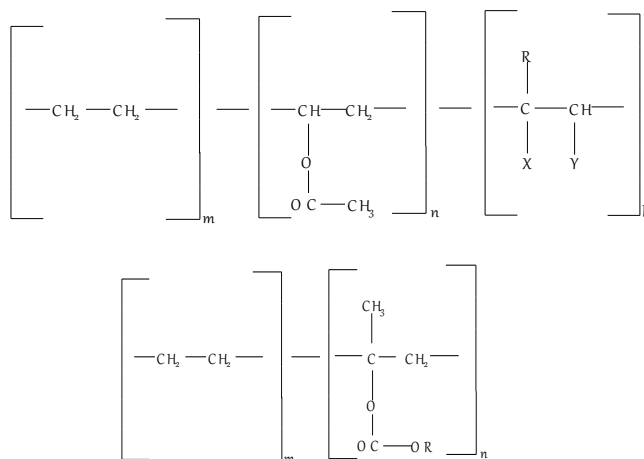
2. Органик (полимер бўлмаган) бирикмалар:

1. Алкилароматик бирикмалар;
2. Смолали – асфальтен моддалар;
3. Мураккаб эфирлар;
4. Азот сақланган бирикмалар;

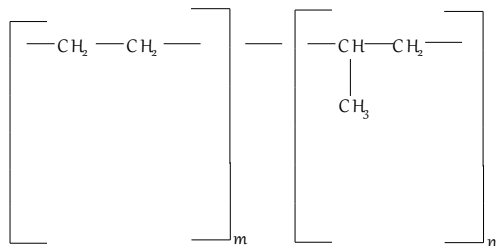
1. Қутубли мономерлар билан этиленнинг сополимерлари: этиленнинг винилацетат билан сополимерлари функционал гуруҳлар, масалан эфир, карбоксил, гидроксил, фенил ёки Н; этиленнинг алкил (мет) акрилатлар билан сополимерлари



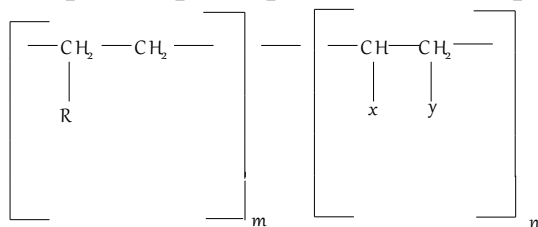
Этилен билан винилацетатни учламчи сополимери



2. Полиолефинлар ва уларнинг модификациялари; тармоқланган полиэтилен (- CH₂ – CH₂ -)_m; этиленнинг пропилен билан сополимерлари (уларнинг модификациялари).



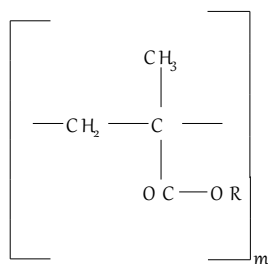
юқори олефинларнинг сополимерлари



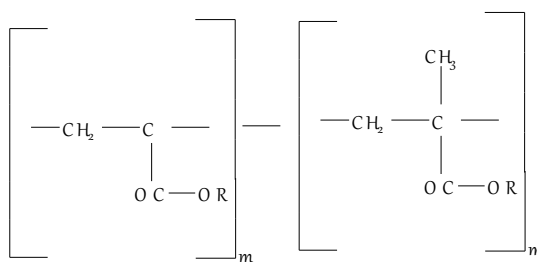
хлорланган полиэтилен (ёки сополимер).



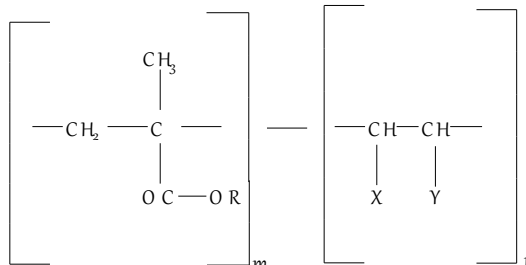
3. Алкил (мет)акрилатларнинг полимерлари; полиалкилметакрилат



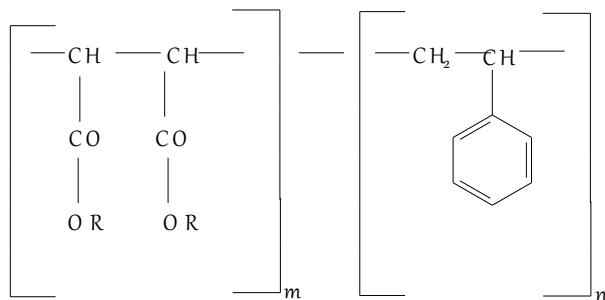
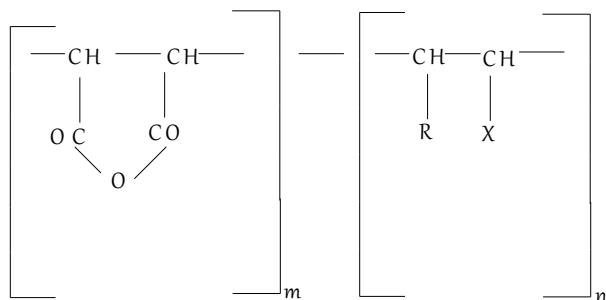
- бу ерда R – юқори алкил
алкилакрилатларни алкилметакрилат билан сополимери



Алкил(мет)акрилатни бошқа бошқа мономерлар билан сополимери

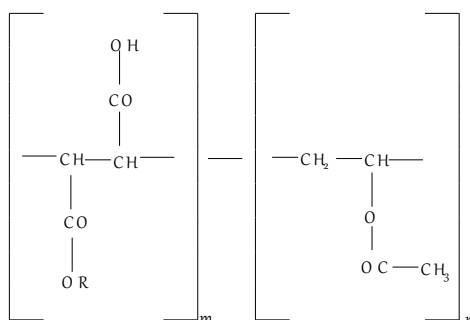


4. Малейн ва фумар кислоталар ҳосилаларининг полимерлари;



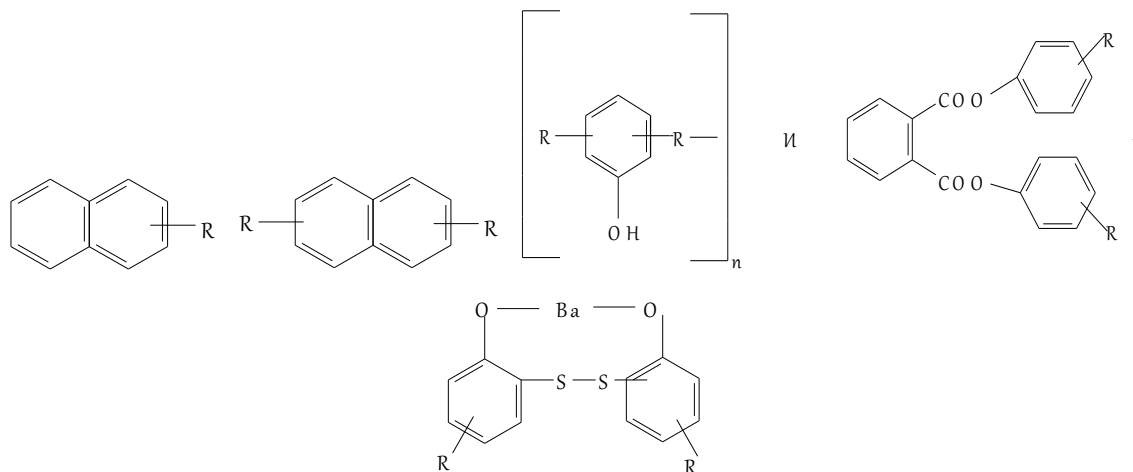
Диалкилмалеинатнинг стирол (ёки бошқа мономер) билан сополимерлари.

Диалкилфумаратни винилацетат билан ёки бошқа мономерлар билан сополимери



2. Органик (полимер бўлмаган) бирикмалар:

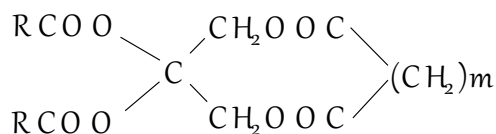
1. Алкилароматик бирикмалар; алкилнафталинлар шунингдек, куйида порафлоу, АзНИИ ва алкилфенол бирикмаларни келтирилган.



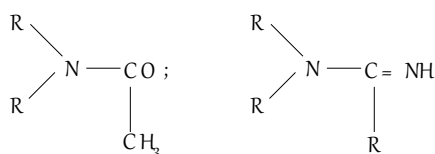
2. Смолали – асфальтен моддалар; Смолали-асфальтен моддаларнинг кимёвий тузилиши мураккаблиги ва ҳар хиллиги уларни умумий кимёвий формула билан ифодалашга имкон бермайди. Бу моддалар нефт ва нефт маҳсулотларининг энг юқори молекулали бирикмалари бўлиб, кимёвий тузилиши жиҳатидан ароматик ва нафтенароматик системаларни алкил занжирлари билан конденсацияланиб кислород, олтингугурт ва азот сақланган беш- ва олти аъзоли гетероҳалқали бирикмалар билан боғланган (асфальтенлар смолаларнинг конденсацияланиш маҳсулоти бўлиб, молекуляр массаси жиҳатидан улардан катта бўлади). Смолали – асфальтен моддалар нефтни қайта ишлашнинг оғир маҳсулотларида тўпланганлиги сабабли уларни тўғри ҳайдаладиган (масалан, гудрон), крекинг қодиқлари ва оксидланган қолдиқлар (масалан, битум)га бўлинган, бу эса моддаларнинг таркиби бўйича фарқидаги умумий характерни ифодалайди. [9].

3. Мураккаб эфирлар; юқори монокарбон кислоталар ва кўп атомли спиртларнинг $\text{RCOOCH}_2\text{H}_2\text{OOCR}$ – этиленгликонатлар; $\text{RCOOCH}_2\text{CH}(\text{OOCR})\text{CH}_2\text{OOCR}$ – глицератлар; $(\text{RCOOCH}_2)_4\text{C}$ -пентаэритрит эфирлари. Дикарбон кислоталар ва юқори спиртларнинг $\text{ROOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOR}$,

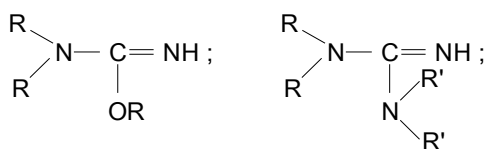
ROOC-(CH₂)_n-COOR, юқори монокарбон пентаэритрит ва дикарбон кислоталари.



4. Азот сақланган бирикмалар: Азот сақланган бирикмалар алкиламинлар RNH₂, R₂NH, R₃N, бу ерда R – юқори алкиламидлар ва алкиламинлар;



алкилизомочевина ва алкилгуаниллар.



Таклиф қилинган синфланишдан шу нарса кўриниб турибдики барча депрессорлар полимер ва полимер бўлмаган моддаларга бўлинган. Бундай бўлиниш полимер моддаларнинг структураси, физик – кимёвий хоссалари, олиниш ва таҳлил усуллари нуқтаи назаридан уларнинг аниқ махсуслиги билан асосланади.

Келтирилган синфланишга кўра турли кимёвий табиатга эга бўлган моддаларнинг кенг тўплами депрессорлик хусусиятини намоён қилади. Лекин уларни турли – туманлигига қарамасдан урта умумий хоссани кўрсатиш мумкин.

- **Биринчидан** уларнинг ҳаммаси ҳатто ўша полимер бўлмаган присадкалар ҳам анча катта молекуляр масса (500 – 10000 оралиғи)га эга. Бу эса нефт маҳсулотлари ва нефтларнинг паст ҳароратли хоссаларини вужудга келтирувчи оғир Н – алканларнинг молекуляр массасидан бир неча марта ортиқдир.

- **Иккинчидан**, депрессорли присадкаларнинг молекулаларида полиметилен занжирнинг кутбли гуруҳлари бирикмасидан иборат: этиленнинг сополимерлари кутбли гуруҳлар билан ажратилган полиэтилен фрагментларини ўзида сақлайди. Полиметакрилатли присадкалар эфир гуруҳлари билан боғланганларида углерод атомли 10 тадан кўп бўлган алкил гуруҳлар эгаллайди; полимер бўлмаган присадкаларда турли хил функционал гуруҳлар билан бир қаторда одатда юқори алкиллар ҳам мавжуд бўлади.

- **Учинчидан**, ҳамма моддалар, ҳатто полимер бўлмаганлари ҳам, молекуляр массаси ҳамда таркиби бўйича полидисперсдир. Бошқача қилиб айтганда, присадка алоҳида модда эмас балки турли хил таркиб ва молекуляр массага эга бўлган молекулаларнинг аралашмасидан иборатдир.

Депрессорли присадкалар фаол модданинг таркиби бўйича бир, икки ва кўп компонентли бўлиши мумкин, ваҳоланки иккинчи ва ундан кейинги компонентлар ҳамма вақт ҳам депрессорли таъсирни мустақил таъминлай оладиган синфланишида кўрсатилган моддалар бўлмаслиги ҳам мумкин. Асосий модданинг депрессорли таъсирини кучайтирувчи ёки қандайдир бошқа хоссаларини яхшиловчи бошқа моддалар ҳам бўлиши мумкин.

Қўлланилиш соҳасига қараб депрессорли присадкалар қуйидаги присадкаларга бўлинади:

1. Дизел ва печларга ишлатиладиган дистеллятли ёқилғиларга қўлланиладиган присадкалар;
2. Мойларни депрафинлаш ва сурков мойларига (трансмиссион мотор) мойларни учун қўлланиладиган присадкалар;
3. Мазутлар учун ишлатиладиган присадкалар;
4. Нефтлар учун ишлатиладиган присадкалар;

Кўп ҳолларда битта присадкани ўзи бир неча объектларда ўз самарасини кўрсатади. Аммо ҳар қайси қўллаш соҳаси уларнинг махсус хусусиятини назарга олган ҳолда қуйиладиган талабларга максимал жавоб берадиган бир қатор депрессорли присадкалар тўпламига эга [9].

Ва ниҳоят шу нарсани таъкидлаш керакки ўзларининг функционал хусусиятлари бўйича депрессорли присадкалар кўп функционалли ҳам бўлиши мумкин, яъни депрессорлик фаоллик билан бир қаторда бошқа хоссаларга масалан дисперсияловчи овчи, ювувчи ва шунга ўхшашларга эга бўлиши мумкин. Эҳтимол, шундай хоссаларга эга бўлганлиги маъқул ва иқтисодий жиҳатдан қулайдир.

2.2. Дизел ёқилғиларга депрессорли присадкалар

Автомобил ва трактор техникасининг ривожланиши дизеллар ишлатишилишининг ошиши билан характерланади, чунки булар карбюраторли двигателларга қараганда бир қатор афзалликларга эга, чунончи ёқилғини кам сарфланиши ҳамда чиқарилган газларнинг заҳарлиги пастлигидир. Бундай мойиллик дизел ёқилғиларга бўлган талабнинг ошишини белгилайди. Дизел ёқилғилар сифатида баъзида каталитик крекинг маҳсулотларининг 20 % гача бўлган миқдорини қўшган ҳолда 160-360 °С гача бўлган чегарада қайнаб чиқадиган оддий ҳайдалган нефт фракцияларини қўллайдилар. Илгари қишки ва арктик дизел ёқилғиларга бўлган талаб кўпроқ нафтен асосли нефтларни қайта ишлаш ҳисобига қондирилар эди.

Ҳозирги вақтда уларни бу мақсадларда ишлатиш ишлаб чиқариш умумий ҳажмининг 2 % дан ошмайди. Парафинли нефтлардан олинган дизел ёқилғиларда *n*-алканларнинг анча кўп миқдори сақланади (15-30 %), улар ёқилғининг қолган углеводородларига қараганда юқорироқ кристалланиш ҳароратига эга. У ёқилғиларда паст ҳароратларда қаттиқ фаза (парафин қатламлари)нинг ҳосил бўлишига сабаб бўлади, бу ҳол эса паст ҳароратли шароитларда дизелларни ёқилғи билан тўлдириш, ишга тушириш ва ишлатишда катта қийинчиликлар туғдиради.

Паст ҳароратларда дизел ёқилғиларни ишлатиш ва уларнинг паст ҳароратли хоссаларини яхшилаш йуллари Б. Я. Энглин [10], З. А. Саблина ва А. А. Гуреев [11], Я. Б. Чертков [12] китобларида ва обзорда [13] чуқур ишлаб чиқилган. Ёқилғиларнинг паст ҳароратли хоссаларини яхшилашнинг ва дизел ёқилғиларнинг қишги турларини олишнинг (карбамидли ва

адсорбцион депафинлаш, фракцион таркибни енгиллатиш, гидроизомерлаш ва бошқалар) барча мавжуд бўлган усулларида энг рационаллиси бўлиб ёқилғиларга махсус моддалар – депрессорли присадкаларни киритиш ҳисобланади, улар ёқилғиларнинг паст ҳароратли хоссаларини нафақат яхшиланнишини таъминлайди, балки қишги навларнинг ресурсларини ҳам кенгайтиради. Амалиётда кўпинча қўлланиладиган дизел ёқилғиларнинг бензин билан аралаштирилиши ёниш иссиқлиги ҳажмининг камайишига ва ёқилғи сарфининг тезроқ ишдан чиқишига олиб келади. Бунда бензин ресурслари камаяди, бундай аралашманинг ёниб кетиш хавфи эса ошади.

Дизел ёқилғиларга депрессорли присадкаларни яратиш бўйича ишлар узоғи билан 20 йил олдин бошланган. Тадқиқотчиларнинг бу муаммога бундай кеч мурожаат қилиши (ярим аср давомида мойларга депрессорли присадкаларни ишлаб чиқаришнинг муваффақиятли ривожланиши билан бир қаторда) депрессорлар ёқилғининг қотиш ҳароратини анча пасайтириши билан бир қаторда, унинг лойқалиниш ҳароратига деярли таъсир қилмаслиги ҳамда айнан шу ҳарорат яқин кунларгача ёқилғини қишги мавсумда ишлатишга яроқлилигининг асосий кўрсаткичи эканлиги билан тушунтирилади. Аммо (депрессорли присадкали ёқилғиларни паст ҳароратлар шароитида кўп сонли синовлардан ўтказиш натижасида) паст ҳароратларда ёқилғиларни ишлатиш масалаларини ечишда лойқаланиш ҳарорати эмас, балки оқувчанлик ҳарорати, ёқилғини ҳайдаб ўтказилиши ва фальтёрланишнинг охириги ҳарорати асосий эканлиги аниқлангандан кейин Россия ва чет элда дизел ёқилғиларга депрессорли присадкаларни синтез қилиш бўйича тадқиқотлар жудаям ривожлана бошлади.

Лойқаланиш ҳарорати t_n деб, ёқилғининг фазали бир жинсли эмаслигини кўз билан кўриш (визуал) мумкин бўлган максимал ҳароратга айтилади.

Қотиш ҳарорати t_k деб, эса шундай ҳароратга айтиладики, бу ҳароратда кичик силжиш ҳаракати таъсирида ёқилғи ҳаракатчанлигини

йўкотади. Бу иккита кўрсаткич дизел ёқилғилар учун қабул қилинган тегишли стандартларда меъёрлаштирилган.

1- жадвал

Стандартлар билан регламент (маълум тартиб қоида)га солинадиган дизел ёқилғиларнинг паст ҳароратли хоссалари.

Ёқилғи нави	Фракцион таркиби, °C			t_n , °C	$t_{ф}$, °C	$t_{к}$, °C	Қўллаш шароити, °C
	50 %	90 %	96 %				
Ёзги	≤ 280	-	≤ 360	≤ -5	-	≤ -10	≥ 0
Қишги	≤ 280	-	≤ 340	≤ -25	-	≤ -35	≥ -20
				≤ -35		≤ -45	≥ -30
Артик (ГОСТ 305 – 82)	≤ 255	-	≤ 330	-	-	≤ -55	≥ -50
Қишги дизел присадкали (ТУ 38.101889-81)	≤ 280	-	≤ 360	≤ -5	≤ -15	≤ -35	$\geq -15^*$ $\geq -20^{**}$
Оғирлаштирилган фракцион тарки-би (ТУ 38.001355-86)	≤ 290	≤ 360	-	≤ 5	-	≤ 0	≥ 5
Ёзги экспортли дизел ёқилғиси (ТУ 38.001162-85).	≤ 280	≤ 340	≤ 360	-	≤ -5	≤ -10	≥ 0
Қишги экспортли дизел ёқилғиси (ТУ 38.001162-85).	≤ 280	≤ 330	≤ 360	-	***	≤ -35	≥ 30

Изоҳлар:

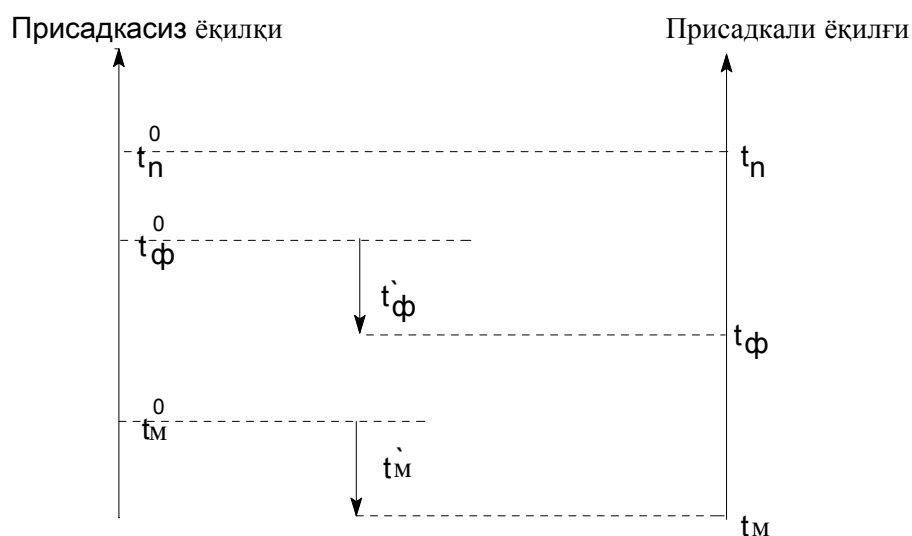
-*Автомобиллар учун, **Тракторлар учун,***Меъёрлаштирилмайди, аниқлаш шарт.

- Истеъмолчи билан келишилган ҳолда рухсат этилади: а) $t_n \leq 11$ °C ва $t_3 \leq 35$ °C бўлган карбамидли депарафинланган ёзги ёқилғидан олинадиган Қ – навли ёқилғи учун; б) биринчи апрелдан биринчи сентябргача Жанубий зоналар учун биринчи мартдан биринчи ноябргача ҳавонинг минимал ҳарорати $t_3 \leq 0$ °C (t_n ни аниқламасдан) бўлганда Ё – навли ёқилғини қўллаш.

Ҳисоблашларича лойқаланиш ҳарорати паст ҳароратда ёқилғиларнинг филтрланишини, қотиш ҳарорати эса уларнинг ҳайдаб ўтказилишини характерлайди. Аммо дизелларни қиш шароитида эксплуатация қилиш ва йўл шароитларида синаш тажрибалари шуни кўрсатадики бу хоссалар ёқилғиларни паст ҳароратларда ўзини қандай тутишини бир хил характерлаб

бера олмайди [10]. Дизел ёқилғиларнинг паст ҳароратли хоссаларни характерлайдиган лойқаланиш ва қотиш ҳароратларидан кўра холисроқ бўлган янги кўрсаткичларни кўп йиллик изланишлари дунёнинг кўпгина мамлакатларида тан олинган “фильтрланишнинг охирги ҳарорати” кўрсаткичининг қабул қилинишига олиб келади. Фильтрланишнинг охирги ҳарорати t_{ϕ} деб шундай минимал ҳароратга айтиладилаким, бу ҳароратда ёқилғининг берилган ҳажми стандарт фильтр орқали маълум вақт оралиғида ҳайдаб ўтказалади (Россияда бу кўрсаткич 22254-76 ГОСТ бўйича аниқланади ва чет элда қабул қилинганлардан деярли фарқ қилмайди [14]).

Дизел ёқилғиларда депрессорли присадкаларнинг таъсирини қуйидаги тарзда ифодалаш мумкин:



2-жадвалдан кўриниб турибдики депрессорли присадкани сақламаган дизел ёқилғилар фильтрланишининг охирги ҳарорати лойқаланиш ҳароратига тенг ёки ёзги навлар учун $1-3^{\circ}\text{C}$ ва қишгилари учун $3-7^{\circ}\text{C}$ га ундан пастдир. Депрессорли присадкали ёқилғилар учун фильтрланишнинг охирги ҳарорати ва лойқаланиш ҳарорати орасидаги фарқ $10-17^{\circ}\text{C}$ ни ташкил қилади. Бунда қишги мавсумдаги эксплуатацион шароитларда ёқилғиларнинг ҳатти-ҳаракатини лойқаланиш ҳарорати эмас, балки ёқилғилар фильтрланишнинг охирги ҳарорати белгилайди. Худди шу сабабли Ғарбий Европа мамлакатларида ёқилғи стандартларига лойқаланиш ҳарорати ўрнига

филтрланишнинг охирги ҳарорати киритилган. Бу кўрсаткичнинг меъёри кўпчилик мамлакатларда мавсум ва иқлим шароитига қараб белгиланган: Англияда ёзда 0°C дан юқори эмас, қишда -9°C дан юқори эмас; Германияда ёзда 0°C дан юқори эмас, қишда -12°C дан юқори эмас; Швецияда ёзда -6°C дан юқори эмас, қишда -20°C дан юқори эмас. Россияда филтрланишнинг охирги ҳарорати ТУ 38.101889-81га депрессорли присадкали қишги дизел ёқилғисига -15°C дан юқори бўлмаган меъёр (норма) билан киритилган, шу билан бирга лойқаланиш ҳарорати кўрсаткичининг меъёри -5°C (ёзги ёқилғилариники каби) юқори бўлмаган ҳолда сақланиб қолинган ва қотиш ҳароратининг меъёри -30°C дан юқори бўлмаслиги белгиланган (2 жадвалга қаранг).

Шундай қилиб дизел ёқилғиларга депрессорли присадкаларни ишлатиб ёқилғиларнинг ёзги навларини қишгиларига ўтказиш масаласи ҳал қилинди. Юқорида келтирилган жадвалдаги маълумотлардан келиб чиққан ҳолда уларнинг филтрлашининг охирги ҳароратини камида $8-10^{\circ}\text{C}$ га. Қотиш ҳароратини эса $15-20^{\circ}\text{C}$ га пасайтириш керак.

Дизелли ёқилғиларига депрессорли присадкаларни ишлаб чиқиш ва ишлатиш жараёндаги вужудга келган яна бошқа масала оғирлашган дизел ёқилғиларни ишлаб чиқариш билан боғлиқдир. Автотрактор техникасини дизеллаштириш дизел ёқилғисига бўлган талабнинг доимий ошиб боришига олиб келади, уларнинг ресурслари эса дизел ёқилғисига оғир нефт фракцияларини кўшиш, яъни қайнаш ҳароратининг ошиши (360°C дан юқори) ҳисобига анча оширилиши мумкин. Аммо бу ҳолда ёқилғиларда юқори ҳароратда суюқланадиган *n*-алканларнинг миқдори ошади, уларнинг борлиги эса паст ҳароратларда ёқилғиларнинг двигател филтр элементлари орқали оқувчанлигини ва филтрланишини кескин ёмонлаштиради. Шундай қилиб, айнан паст ҳароратли хусусиятлар оғирлашган дизел ёқилғиларни кенг қўламда ишлаб чиқариш йўлида асосий тўсқин бўлиб ҳисобланади. Бу ҳолда депрессорли присадкаларнинг вазифаси дизел ёқилғиларнинг

оғирлашиши натижасида вужудга келадиган паст ҳароратли хоссаларнинг йўқотишларини қоплашдан иборатдир.

Қарама-қарши (оғирлашишга) характердаги эга бўлган муаммо ҳам мавжуд. Реактив ёқилғига ошиб бораётган талаб Европа бозорида тор фракцион таркибли дизел ёқилғисини ишлаб чиқаришини белгилади. Енгил фракция (керосин) оддий ҳайдалган дизел дистиллятидан ажратилади ва реактив ёқилғисига қўшилади. Бу ҳолда лойқаланиш ҳарорати ошганлиги сабабли бу ҳароратни талаб қилинган даражада сақланиши учун дистиллятдан оғир фракция (газойл)ни ҳам ажратиб оладилар ва кейинчалик уни каталитик крекинг учун хомашё сифатида ишлатадлар. Шу иккита операция натижасида дизел ёқилғисини ишлаб чиқариш ҳажмининг пасайтиши каталитик ва термик крекинг маҳсулотлари билан қопланади. Натижада дизел ёқилғисини ишлаб чиқаришининг умумий ҳажмини сақлаб қолган ҳолда унинг қайнаб чиқиш ҳароратларининг чегаралари қисқаради: 90 ва 20 ли фракцияларнинг қайнаш ҳароратлари орасидаги фарқ 100-120 °C дан 70-100 °C гача камаяди; қайнаш охирининг ва 90 % фракция ҳароратлари орасидаги фарқ 25-30 °C дан 20-25 °C гача камаяди; қайнаш охирининг ҳарорати 360-370 °C дан 350-360 °C гача пасаяди.

Нефтни чуқур қайта ишлаганда ва авиацион керосинни максимал ажратиб олганда бундай тор фракцион таркибли ёқилғилар анча кенг тарқалган бўлади. Аммо дизел ёқилғисининг қайнаб чиқиш ҳароратларнинг чегаралари қанча тор бўлса, шунча оддий фракцион таркибли дизел ёқилғилари учун ишлатиладиган депрессорли присадкаларнинг самараси кам бўлади. шунинг учун, тор фракцион таркибли ёқилғиларга мўлжалланган махсус депрессорли присадкаларни ишлаб чиқиш зарурдир.

Дизел ёқилғиларга депрессорли присадкаларни танлашда присадкали ёқилғиларга қўйиладиган бошқа талабларни ҳам ҳисобга олиш керак. Депрессор ёқилғиларнинг эксплуатацион хоссаларни, айнан дизел ёқилғининг филтрланиш коэффицентини ёмонлашувчига олиб келмаслиги керак, бу коэффицент атмосфера босими остида БФДТ қоғозидан

филтрланадиган ёқилғи ўнинчи улушининг филтрланиши вақтининг биринчи улушининг филтраланиш вақтига бўлган нисбати билан ифоланади [13].

Охирги талабларга биноан, дизел ёқилғиларга присадкалар нафақат қотиш ва филтрланиш черагасининг ҳароратларини пасайтириш, балки каттик фазанинг майда кристалларини муаллақ ҳолатда ушлаб туриш ҳамда уларни ёқилғининг барча ҳажми бўйича бир текисда тақсимланишига ёрдам бериши керак. Бу қўшимча талабнинг зарурлиги присадкали ёқилғини паст ҳароратларда сақлаганда унинг қатламларга ажралиши ва идишни пастки қисмида каттик фаза кристалларнинг тўпланиши билан белгиланган. Депрессорли присадкали дизел ёқилғиларнинг намуналарини қишги мавсумда очиқ ҳавода (4 дан -25°C ҳароратда) сақланишини кузатиш шуни кўрсатдики, лойқа қатлам ҳажми аста-секин камая борди ва сақланиш охирида заррачаларнинг зичланиши туфайли ёқилғи ҳажмининг 1-2 % ни ташкил қилди; лойқаланиш ва пастки (лойқаланган) қатламнинг филтрланиш чегарасининг ҳароратлари юқори қатламникига қараганда $13-14^{\circ}\text{C}$ га юқоридир [14]. Шу сабабли депрессорли присадкали дизел ёқилғиларнинг уларнинг лойқаланиш ҳароратидан паст бўлган ҳароратларда седиментацион барқарорлик кўрсатгичи белгиланган. Бу кўрсатгич сифатида -10°C ҳароратда 100 см^3 ҳажмли ўлчов цилиндрда 12 соат сақланиб турилгандан кейин лойқа қатламнинг ҳажми қабул қилинган.

Депресорли присадкалар ёрдамида дизел ёқилғиларнинг паст ҳароратли хоссаларни яхшилаш учун баён этилган масалалардан ташқари печ ёқилғилари учун ҳам худди шундай характердаги масалалар ҳам мавжуд. Уларни барча мавсумларга яроқлилигини таъминлаш учун 1 апрелдан 1 сентябргача бўлган даврда қотиш ҳарорати $\leq -5^{\circ}\text{C}$ ва 1 сентябрдан 1 апрелгача $\leq -15^{\circ}\text{C}$ (ТУ 38.101656-87) бўлган ёқилғиларнинг ишлаб чиқиш кўзда тутилган. Россияда бу ёқилғиларни оддий ҳайдашнинг дизел фракцияларни ва қисман термик крекингнинг керосинли фракцияларни қўллаб оладилар. Қишги мавсум учун ёқилғини олиш ёқилғига кўп ҳажмда

паст ҳароратда қотадиган керосинли фракцияларни киритиш зарурлиги билан белгиланган қийинчиликлар билан боғлиқ [13].

2.3. Депрессор присадкаларнинг кимёвий табиати

Дизел ўрта дистиллятли ёқилғиларга депрессорли присадкалар сифатида кўрсатилган классификациянинг барча гуруҳларини деярли ўз ичига олган жуда кўп сонли турли кимёвий моддалар таклиф қилинган.

Бу йўналишнинг ривожланишидаги муваффақиятлар тўғрисида патент ва илмий-техник адабиётнинг ўсиб бораётган ҳажми, дизел ёқилғиларга депрессорли присадкаларни саноатда ишлаб чиқариш ва кенг қўлланилиши тўғрисидаги маълумотлар берадилар [7]. Патентларни эълон қилиш ривожланиши туғрисидаги тадқиқотлар жадал ривожланиб бормоқда: агар 1964 йилдан 1975 йилгача патентлар сони 50 тага ҳам етмаган бўлса, 1976 йилдан 1987 йилгача эса уларнинг сони 150 тадан ортиқ бўлди. Патент адабиётнинг таҳлили кўрилаётган йўналишнинг ривожланиши тенденциялари тўғрисида бошқа хулосалар қилишига ҳам имкон беради. Патентларнинг кўпчилигида (80 % дан ортиғида) депрессорли присадкалар сифатида полимер моддалар ифодаланган. Булар орасида этиленни турли мономерлар билан ҳосил қилган сополимерлари кўпчиликни ташкил қилади. Энг қизиқарлиси шундаки этиленнинг кўп сонли сополимерларидан фақатгина винилацетат билан сополимери (мумкин бўлган турли модификацияларда) 100 тадан ортиқ бўлган патентда қайд этилган. Этилен ва винилацетат асосида олинган бинар ҳамда учламчи сополимернинг катнашувчи билан турли хил комбинациялар шу кунгача дизел ёқилғиларга депрессорли присадкаларни ишлаб чиқиш объектлари бўлиб қолаяпти. Бу қандайдир даражада товар депрессорли присадкалар турли-туманлигида ҳам ўз аксини топади, бу присадкаларнинг кўпчилиги этиленнинг винилацетат билан ҳосил қилинган сополимерларга асосланган: “Еххон” фирма (АҚШ)сининг присадкалари парадин -29 ва -25, ЕСА-5920, ЕСА-8400, ЕСА-8583; BASF фирмасининг (ГФР) присадкалари кирофлюкслар Н, 5323, 5486,

CE-5169; "Sumitomo" фирмасининг (Япония) присадкалари стабинол FJ; лейназол-1000 (Германия) ва б.қ. [8-11,17].

Этиленнинг қутбли мономерлар билан сополимерлари. Бу гуруҳ присадкаларини этиленнинг қутбли мономерлар бўлиши оддий ва мураккаб винил эфирлари, тўйинмаган кетонлар, эфирлар ва тўйинмаган кислота амидлари билан ҳосил қилган бинар ва учламчи сополимерлар ташкил қилади. Умумий ҳолда улар полиэтилен занжиридан иборат бўлиб, унинг ён тармоқланишида турли функционал гуруҳлар (одатда, кислород сақланган) жойлашган. Бу бирикмалар орасида марказий ўринни этиленнинг винилацетат билан ҳосил қилган сополимерлар эгаллайди.

2.4. Этиленнинг винилацетат билан сополимерлари ва уларнинг композициялари

Этиленнинг винилацетат билан сополимерлари мономер ҳалқа (звено)ларнинг сттик тақсимланиши билан характерланади. Улар турли молекуляр массага (10^3 дан 10^5 гача) ва мономерларнинг турли нисбатига эга бўлиши мумкин, бу туфайли уларнинг физик – кимёвий ва эксплуатацион хоссаларининг кенг ўзгариши таъминлайди.

Дизел ёқилғиларига депрессорли присадкалар сифатида макромолекулада $1 \cdot 10^3$ дан $5 \cdot 10^3$ гача (одатда $1.5 \cdot 10^3$ дан $3 \cdot 10^3$ гача) молекуляр массали ва 10 дан 50 гача асосан 20 % дан 40 % гача винилацетат ҳалқаларини сақланган сополимерлар тавсия этилган.

2- Жадвал

Этиленнинг винилацетат билан сополимерлари асосида дизел ёқилғиларга депрессорли присадкаларнинг хоссалари.

Присадка	Ёқилғининг t_k ($^{\circ}\text{C}$) присадканинг концентрацияси (фаол моддаси бўйича)				Ёқилғининг 0,05 % филтрланиш коэффициенти
	0,012 %	0,025 %	0,05 %	0,10 %	
Дизел ёқилғиси (қайнаб чиқиш ҳарорати $193-353\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_k=-10\text{ }^{\circ}\text{C}$)					
ВЭС-238	-21	-37	-42	-51	1,2
ВЭС-238	-34	-40	-49	-50	1,0

ЕСА-5920	-	--22	-36	-40	-1,5
Парадин-25	-	-30	-36	-36	1,3
Дизел ёқилғиси (қайнаб чиқиш ҳарорати 227-356 °C, $t_k = -12$ °C)					
ВЭС-238	-21	-36	-49	-45	1,3
ВЭС-238	-18	-36	-39	-39	1,3
ЕСА-5920	-	-32	-40	-40	1,7
Парадин-25	-	-40	-40	-40	1,5

Шунга биноан бу мақсадга мўлжалланган сополимернинг умумий формуласи юқорида келтирилган ундаги m ва n нинг қийматлари қуйидагича бўлади: m нинг 20-160 (асосан 40-100) ва n нинг 1-30 (одатда 4-20). 2-жадвалда этиленнинг винилацетат билан сополимерлари асосида депрессорли присадкалар баъзи хоссалари келтирилган [75].

Этиленнинг винилацетат билан сополимери асосида олинган депрессорлар ёрдамида паст ҳароратларда дизел ёқилғиларнинг оқувчанлигини ва филтрланишини яхшилаш мақсадида депрессорларнинг молекуляр массаси ва таркиби билан бир қаторда молекуляр массали тақсимланиш ва макромолекуларнинг тармоқланиши деган характеристикалар турланади. Таъқидланишича депрессорларда винилацетат ҳалқаларига кирувчи ацетат ва метил гурухларидан ташқари ҳар 100 та метилен ҳалқага охирида метил гурухли 1-15 ён занжирлар сақланиши зарурлиги кўрсатиб ўтилган.

Этиленнинг винилацетат билан ҳосил қилган иккита сополимеридан таркиб топган композициялар ишлаб чиқилган. Бу иккита сополимер турли таркиб ва турли молекуляр массага эга: 1-30 % винилацетатли ва молекуляр массаси $(0.5-10) \cdot 10^3$ бўлган сополимер ҳамда 28-50 % винилацетат ва молекуляр массаси $(1.2-6.0) \cdot 10^3$ бўлган сополимердир.

Муалифларнинг тушунтиришларича биринчи сополимернинг фракцияси кристаллаш марказларини ҳосил қилишидан, иккинчисиники эса n -алканлар кристалларининг ўсишини секинлаштиришдан иборатдир. Биринчи сополимер тўйиниш ҳароратидан юқори бўлган ҳароратда ёқилғида

эрийдиган маҳсулот бўлиб ҳисобланади, аммао совутилганда бу маҳсулот майда заррачалар шаклида аста-секин ажралиб чиқади худди шу заррачалар кристалланиш марказларининг бошлангич кристаллари каби таъсир этади, шу туфайли ёқилғининг ўта совуб кетишининг олди олинади, *n*-алканларнинг меъёрий даражада кристалланиши таъминланади ва кристалларнинг ўсишини тўхтадиган агентнинг таъсири енгиллашади. Агент қотиш ҳароратини пасайтирувчи компонент бўлиб ҳисобланади. Кристалланиш марказлари бундай бошлангич кристаллари кристалланиш ҳароратидан анча юқори бўлган ҳароратда ажралиб чиқади ва филтрланишнинг охирги ҳароратига таъсир қилувчи агент бўлиб ҳисобланади. Аниқлашларича, *n*-алканлар кристалларининг ўсишини тўхтатувчи агентникига қараганда бошлангич кристалларнинг ўртача молекуляр массаси 10^3 га кўп бўлиши, винилацетатнинг миқдори эса ҳеч бўлмаганда 5 % га кам бўлиши керак. молекуляр массаси $3 \cdot 10^3$ бўлган этиленнинг 16 % винилацетат билан сополимеридан ва молекуляр массаси $1.8 \cdot 10^3$ бўлган этиленнинг 38 % винилацетат билан сополимеридан 1:3 нисбатда олиб тузилган композицияларни ишлатганда энг яхши натижаларга эришилди. Яна бир ҳолни таъкидлаб ўтиш керакки бу композиция алоҳида синтез қилинган сополимерларни аралаштириб туриб тузилиши ҳамда яхлит синтез йули билан ҳам тузилиши мумкин, яъни синтез шундай ўтказиладики реакциянинг бошида кристалланиш марказларининг бошлангич кристалларининг характеристикаларига эга бўлган сополимер, сўнгра эса ўзгартирилган шароитларда иккинчи сополимер ҳосил бўлади ёки аксинча бўлади.

Ёқилғи ва қўлланиладиган сополимерларга қараб компонентларнинг нисбати ва уларнинг характеристикалари ўзгаради. Масалан 20 ва 90 % ли фракцияларнинг қайнаб чиқиш ҳароратлари фарқи $65-100^{\circ}\text{C}$ ни ташкил қилган дистиллятли ёқилғилар учун қуйидаги аралашмани қўллайдилар: 1 қисм бошлангич кристалларни ҳосил қилувчи ва 10 қисм ингибитор. $200-300^{\circ}\text{C}$ оралиғида қайнаб чиқадиган ёқилғилар учун композициянинг бошқа оптимал таркиби таклиф этилган, у қуйидагича: молекуляр массаси (1.0-

3.5)·10³ бўлган этиленнинг 25-35 % виниацетат билан сополимеридан 20-50 % ва молекуляр массаси (2,0-4,5)·10³ бўлган этиленнинг 35-40 % винилацетат билан сополимеридан 80-50 %. Дизел ёқилғисига бундай аралшманинг концентрация 0,6 % бўлиши қотиш ва филтрланиш охири ҳароратларини 20 °С га пасайтиради. Бундан ташқари, сополимерлардан биттаси термооксидлаш деструкциясига дучор қилинган бўлса ҳам бундай сополимерлар аралашмаси тавсия этилади. Бу ҳолда ацетат гуруҳларининг қисман ажралиб чиқиши, сополимер молекуляр массасининг ҳамда ундаги винилацетатнинг умумий миқдорининг камайиши содир бўлади.

Этиленнинг винилацетат билан сополимери асосида нополимер турдаги турли углеводород ва эфирли бирикмаларни қушиб композициялар ишлаб чиқишга катта эътибор қаратилган.

Сополимерли присадкаларнинг депрессорли хоссаларини яхшилаш учун суюқланиш ҳарорати 27-93 °С бўлган парафин сақлаган маҳсулотлардан ажратиб олинган гидрогенланган ароматик фракцияни ёки хлорланган парафин билан ароматик углеводороднинг гидрогенланган конденсация маҳсулотини сополимерга нисбати 1:1 дан 3:1 гача бўлган миқдорда қўшимча қилиб киритади бу ҳолда присадкали дизел ёқилғисининг паст ҳароратларда махсус филтрловчи элемент орқали ҳайдаб ўтказилиши яхшиланади. Синергик эффект молекуляр массаси 2·10³ бўлган 38 % винилацетатли сополимерни ишлатганда ҳам ҳамда молекуляр массаси 4·10³ бўлган кам миқдордаги (9%) винилацетатли сополимер қатнашганда ҳам кузатилган. Гидрогенланган маҳсулотлар сифатида гидрогенланган вакс-нафталинни ёки петролатумнинг гидрогенланган алкилароматик углеводородларини қўлладилар.

Присадкаларнинг эксплуатацион хоссаларини яхшилаш учун этиленнинг 20-45 % винилацетат билан ҳосил қилган сополимерининг эритмасини таёрлашда 70-100 % ароматик углеводородни сақлаган эритманинг 20-50 % ароматик углеводородни сақлаган эритувчи билан нисбати 3:1 дан 1:3 гача бўлган аралашмани ишлатиш тавсия этилган.

Малеин кислотанинг алкил эфиридан, асосан деметил ёки дибутил, 0.1-10 % ҳамда винилацетатнинг қўшилиши ҳам самарали экан. Охирги ҳолда полимерни синтез қилганда реакцияга киришмаган винилацетатнинг борлиги туфайли бунга осон эришилади. Иккита компонентдан таркиб топган синергик таъсирга эга бўлган комбинация қилинган присадка ишлаб чиқилган. Биринчи компонент полимер маҳсулот бўлиб молекуляр массаси $2 \cdot 10^3$ бўлган этиленнинг 38 % винилацетат билан сополимеридир. Иккинчи компонент полиокси-этилланган оддий ва мураккаб эфир гуруҳидан масалан, полиокси-этиленсорбитантристеарат, полиоксилстеарил эфири, сорбитанмоно-палмитат ёки тристеаратлар танлб олинган. Ёқилғи фильтрланишининг охирги ҳароратини пасайтришда сополимерли присадканинг самарадорлигини ошириш мақсадида молекуляр массаси $(1.4-2.3) \cdot 10^3$ бўлган этиленнинг винилацетат билан ҳосил қилган сополимерига компонентларнинг нисбати тахминан бир хил бўлган нафтилспермацет спиртнинг олеин кислотаси билан ҳосил қилган мураккаб эфирни қўшиш таклиф қилинган (А.с. СССР 891751, 1981 й.). сополимернинг молекуляр массаси 250-500 бўлган оксидланган углеводдорлар билан ҳамда диэтиленгликол метил эфирининг дисперсиялайдиган моддалар билан композициялари ҳам самаралидир.

Этиленнинг 25-35 % винилацетат билан сополимерларининг депрессорли самарадорлиги уларни сополимернинг полистиролга массали нисбати 99,6:0,4-88:12 га тенг бўлган полистирол билан модификациялаганда ошади. 200-355 °С оралиғида қайнаб чиқадиган дизел ёқилғисига модификацияланган сополимердан 0,001 % нинг киритилиши унинг қотиши ва фильтрланишнинг охирги ҳароратларини -12 дан -25 °С гача ва -7 дан -17 °С гача тегишли равишда пасайишини таъминлайди. Массали нисбати 10(5-1) бўлган қуйидаги компонентларда таркиб топган присадка ишлаб чиқилган:

1) молекуляр массаси 5000 – 15000 бўлган этиленнинг 10-30 % винилацетат билан сополимеридан 90-99 % ни ва этиленнинг 70-90 % алкилакрилат билан сополимеридан 1-10 % сақлаган блок-сополимер;

2) молекуляр массаси 1000-5000 бўлган этиленнинг 10-25 % винилацетат билан сополимери. Присадканинг тажриба намунаси 10:2,3 нисбатда молекуляр массаси 10180 бўлган блок-сополимерни этиленнинг 26 % винилацетат билан сополимеридан 95 % ва этиленнинг 89 % этилакрилат билан сополимеридан 5 % ҳамда молекуляр массаси 2340 бўлган этиленнинг 25 % винилацетат билан сополимерини ўзида сақлайди.

Бир қатор патентлар сополимернинг азот сақлаган бирикмалар билан композицияларга бағишланган. Дизел ёқилғисининг совукда оқувчанлигини яхшилаш учун унга этиленнинг 38 % винилацетат билан сополимеридан 0,03 % (молекуляр массаси $2,2 \cdot 10^3$), диалкиламиндан 0,03 % (алкил C_8-C_{30}) ва петролатумдан 0,03 % микдорда киритдилар. Худди шу мақсадда сополимер, N,N – диалкил-*n*-алканамин туридаги азот сақлаган бирикма ва парафиннинг синергик аралашмасини ишлатадилар. Азот сақлаган компонент сифатида C_{15} – C_{20} α -олефиннинг оксидларнинг аммиак, диалкиламин ёки полиамин билан реакция маҳсулотлари қўлланилган. Этиленнинг 25 % винилацетат билан сополимеридан, ди-N-алкенилсукцинамин кислотада ва алкилфенол сульфонати асосидаги деэмулгатордан таркиб топган композицион депрессорли присадка тасвирланган. Бундай присадка ёқилғининг қотиш ҳароратини -9 дан -29 °C гача, филтрланишнинг охириги ҳароратини эса -5 дан -17 °C гача пасайтиради.

n-алканлар кристалларининг бошланғич кристалл ҳосил қилувчилари бўлган этиленнинг 5-25 % винилацетат билан сополимеридан ва ингибитор бўлиб хизмат қиладиган қаҳрабо ангидриди ёки кислотасининг азот сақлаган углеводород алмашган ҳосиласида тузилган композиция ишлаб чиқилган. Айтиб ўтилишича охириги кўрсатилган моддани кристаллар ўсишининг сополимерли ингибитори билан комбинациялаб ишлатиш мумкин. Алкил гуруҳлари 4 % C_{14} , 31 % C_{16} ва 50 % C_{18} дан таркиб топган иккиламчи диалкиламиннинг 2 моли 1 мол фтал ангидриди билан ўзаро таъсирлашиши натижасида олинадиган диалкил аммоний амидини таркибида 17 дан 36 % гача винилацетатни сақлаган ва $M_n=(2-6) \cdot 10^3$ бўлган ҳамда полиэтилен

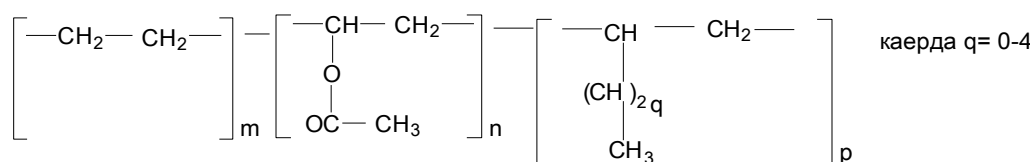
занжирининг тармоқланиш даражаси 100 та CH_2 гуруҳга 4та дан 10 гача CH_3 гуруҳи билан сополимерларга қўшдилар. Кўрсатилган компонентларни биргаликда ишлатилиши ёқилғиларнинг паст ҳароратли хоссалари яхшиланишида синергик эффекти қайд этилган. Худди шундай сополимерга ёқилғида эрийдиган ва 1 тадан ортиқ C_8 - C_{40} нормал алкил ўринбосари бўлган азот сақлаган бирикмани, масалан аминларнинг тузлари ёки поликарбон кислота моноэфирли, амидларини қўшиш таклиф қилинган.

Учта компонентдан таркиб топган присадка патентлаштирилган: 1) алициклик карбон кислотасининг *n*-алканлар кристалларининг ўсиши ингибиторлари сифатида узун занжирли иккиламчи амин билан ўзаро реакцияга киришиш маҳсулоти; 2) ёқилғидаги биринчи компонентнинг эрувчанлигини яхшилаш учун органик кислота; 3) этиленнинг мураккаб винил эфири, айнан винулацетат билан сополимери.

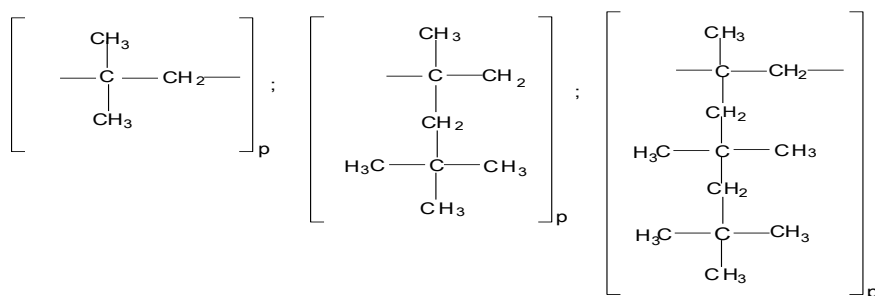
Яхши депрессоли хоссаларни ва *n*-алканлар кристалларининг ажралиб чиқишини самарали олдини олиш этиленнинг 27 % винулацетат ($M_p=3,8 \cdot 10^3$ тармоқланиш даражаси 100 та CH_2 гуруҳга 2,6 CH_2 гуруҳ) ва C_{15} дан C_{20} гача алкенилларнинг маълум тақсимланиши билан алкенил қаҳраб кислота амидидан тузилган композицияни қўллаганда эришилди. 212-354 °C оралиғида қайнаб чиқадиган ёқилғига этиленнинг 43 % винулацетат билан ополимеридан 0,005 % (молекуляр массаси 2600), этиленнинг диаминва этилен оксиди аддуктидан 0,005 % ҳамда миристин кислотасининг додициламин тузидан 0,005 % қўшилганда ёқилғининг қотиш ҳарорати -6 дан -20 °C гача, филтрланишнинг охириги ҳарорати -2 дан -12 °C гача пасаяди.

2.5. Этилен ва винулацетат асосидаги учламчи сополимерлари

Шуни таъкидлаб ўтиш керакки юқорида кўриб чиқилган этиленнинг винулацетат билан бинар сополимерларини ҳам учламчи сополимерларга киритиш мумкин, чунки улар полиэтилен занжирининг у ёки бу жаражада тармоқланиши билан характерланади. Буни ҳисобга олган ҳолда сополимернинг умумий формуласини қуйидагича ифодалаш мумкин:

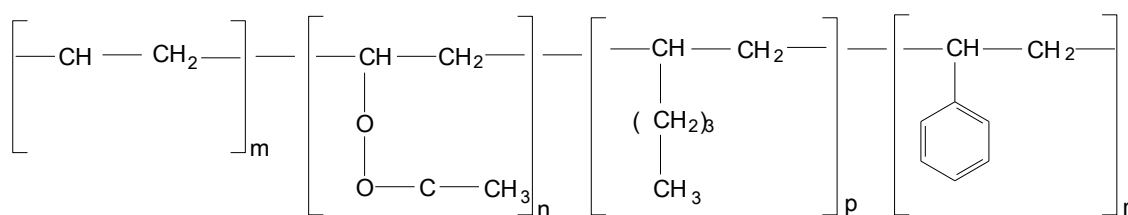


Баъзи ҳолда бундай формулалар бирикмалар этилен ва винилацетатнинг сополимерланишига α -олефинлар. Масалан пропилен. Бутен-1, гексен-1, тетрадецен-1ларни жалб қилиш йўли билан ҳосил қилиниши мумкин. Паст ҳароратда дистиллятли ёқилғиларнинг оқувчанлигини оширувчи присадка сифатида изобутен, 2,4,4-триметилпентен-1 ёки триизобутенлар қатнашган сополимерлар олинган, бу мономерлар томонидан яратилган сополимер занжирининг фрагментлари яна ҳам кўпроқ тармоқланган бўлади:



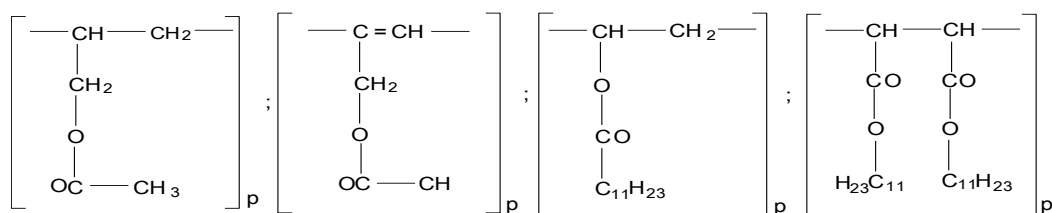
Бу эса присадкаларни келтирилган синаш натижаларинг кўра ёқилғи филтрланиши охириги ҳароратининг анча пасайишига олиб келади.

Гексен ва стиролнинг қатнашуви билан ҳатто тўрт компонентли сополимер ҳам таклиф қилинган:



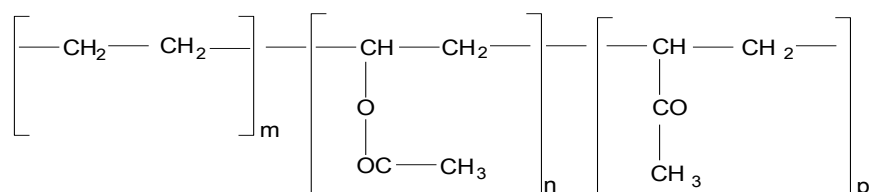
Одатдаги кўриб чиқиладиган учламчи сополимернинг макромолекуласида ацетатли гуруҳлар билан бир қаторда жуда кам миқдорда бошқа кутбли гуруҳлар бўлган бирикмалар бўлиб ҳисобланади, шу билан бирга охириги гуруҳларнинг киритилиши учламчи сополимерланиши билан амалга оширилади, этиленнинг винилацетат ва аллилацетат ёки пропинацетат билан сополимерлари, лаурин кислотанинг винил эфири ёки

дилаурилфумарат иштирокида ҳалқаларининг умумий формуласи куйидагича бўлган.



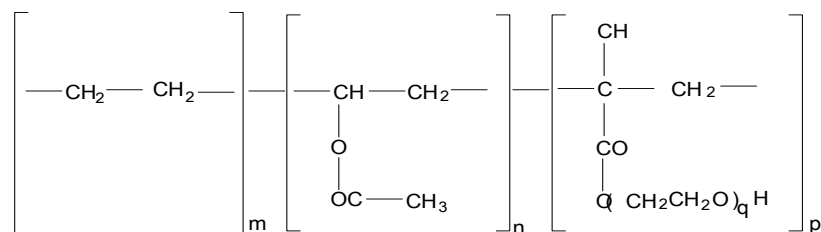
Сополимерлар таклиф қилинган.

Учинчи компонент сифатида винилкетоннинг айнан уларнинг энг оддийси бўлган вирилацетаткетонинг ишторики билан олинган.



Келтирилган маълумотларга кўра бу сополимерлар этилен – вирилацетат бинар сополимерларга қараганда самалироқдир.

Вирилацетатдан ташқари бир оз миқдорда тўйинмаган монокарбон кислота эфирларни сақлаган этиленнинг сополимерлари синтез қилинган.



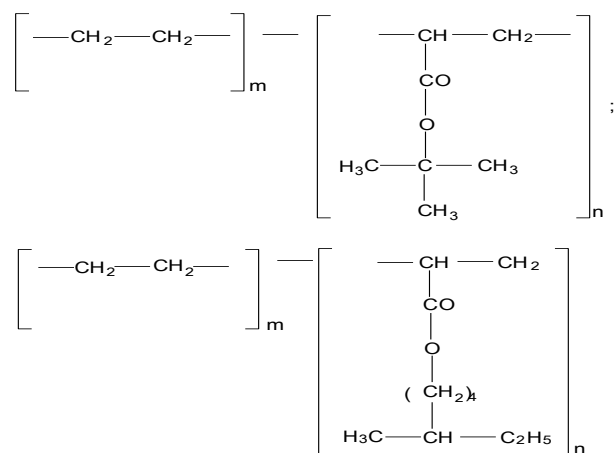
Сополимер 32 % вирилацетат ва 4 % эфирдан иборат, унинг молекуляр массаси 2500 га тенг. Бундай сополимернинг 0,02 % ёқилғига қўшилса унинг қотиш ҳарорати -5 дан -30 °С гача пасаяди.

Дизел ёқилғиларнинг оқувчанлигини ва қотиш ҳароратини яхшиловчи присадка сифатида молекуляр массаси $2 \cdot 10^3$ бўлган этиленнинг 32 % вирилацетат ва 0,1 % углерод оксиди билан ҳосил қилган уч каррали сополимери таклиф қилинган, бу ҳолда полимер занжирида сийрак битталиқ карбонил ҳалқалар (-со-) мавжуд. Винилхлорид ёки аллилхлорид иштироки билан ҳам сополимерлар баён этилган. Таъкидлаш жоизки, учламчи сополимерлар қаторига этиленнинг вирилацетат билан хлоранган ва ёғ

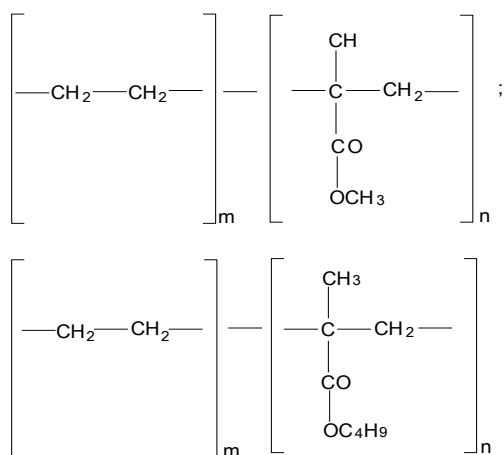
кислота алкил (C_3-C_{23}) аллилэфир, тўйинмаган кислоталарнинг алкил эфирлари ёки α -олефин C_3-C_{23} ни улаш билан модификацияланган сополимерлари, ҳам кириши мумкин.

2.6. Этиленнинг бошқа кутбли мономерлар билан сополимерлари

Дизел ёқилғисига критилаганда депрессорли хоссаларни намоён қиладиган этиленнинг бошқа (винилацетатдан ташқари) кутбли мономерлар билан ҳосил қилган сополимерлари орасида этиленнинг алкилакрилатлар, айнан метил-, этил-, изобутил- ва 2-этилгексиакрилат билан ҳосил қилган сополимерлари энг катта ўринни эгалайди. Охирги иккита ҳолда сополимерларнинг умумий формуллари қуйидагича ифодаланади:

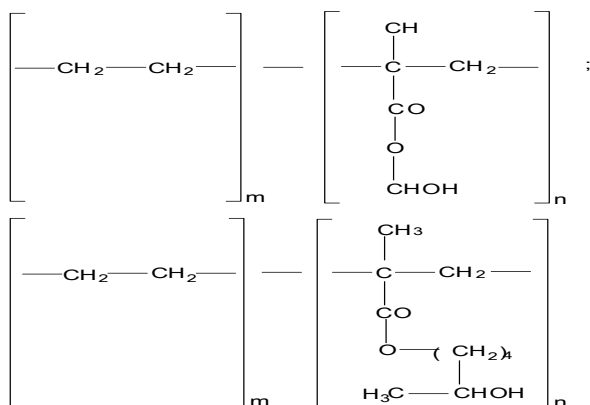


$M_n=7300$ бўлганда 20 % сополмерларни ва $M_n=3500$ бўлганда 29 % сомономерни сақланган этиленнинг изобутилакрилат билан сополимерлари ҳамда $M_n=6100$ бўлган 2-этилгексилакрилатнинг миқдори 32 % бўлган 2-этилгексилакрилат билан сополимерларни қўлланилган [24, 25], ишларда депрессорли присадкалар сифатида этиленнинг метил ва бутилметакрилатлар билан сополимерларини текширганлар.



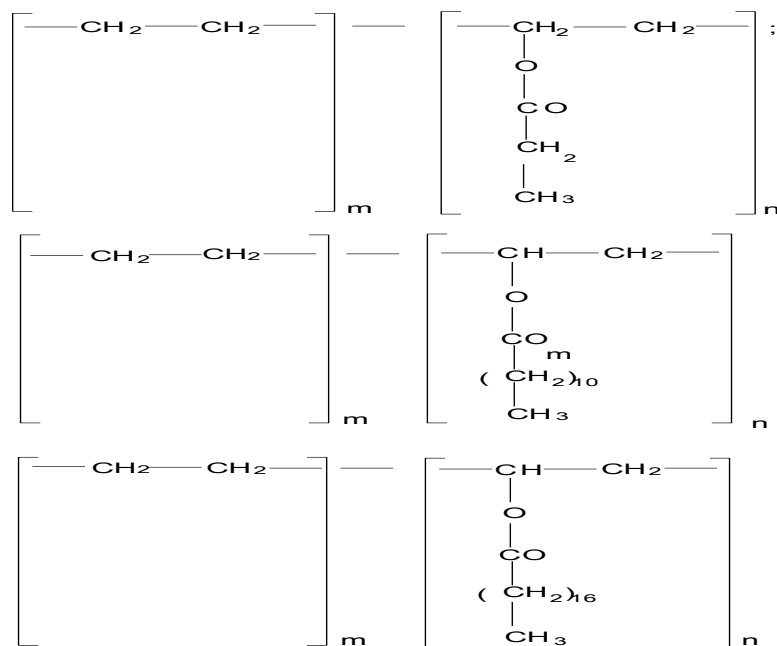
Таъқидлаш керакки этиленнинг алкил (мет) акрилатлар билан сополимерлари асосида депрессорли присадкаларни ишлаб чиқиш билан шуғуланадиган тадқиқотчилар одатда этиленнинг алкил (мет) акрилатлар билан сополимерларнинг депрессорли – фаол моддалар масалан, этилен-винилацетат сополимери билан турли хил композициялар тузишга ҳаракат қиладилар эҳтимол бу фақатгина этиленнинг алкил (мет) акрилат билан сополимеридан таркиб топган присадкаларнинг депрессорли хоссалари юқори бўлмаганлиги билан тушунтирилади. Композицияларининг бирида этиленнинг изобутил акрилат билан сополимерига алкил (C₁₈-C₂₈) қаҳрабо ангидриди, триметилолпропан ва C₂₀-C₂₂ синтетик ёғ кислотасининг конденсацияси маҳсулотини қўшдилар. Бу компонентларнинг 3:1 нисбатидаги аралашмаси концентрацияси 0,1 % бўлганда ёқилғи филтрланишининг охирги ҳароратини -1 дан -17 °С гача пасайишини таъминлайди.

Этиленнинг 2-этоксизтил- ва 2-этоксизбутил метакрилат билан сополимерлари ҳам маълум.



Уларнинг этилен-винилацетат сополимери билан композицияларни ўрта дисстилятли ва оғирлашган дистиллятли ёқилғиларнинг (қайнаб чиқиш ҳароратлари 185-358 ва 191-372 °С) қотиш ва фильтриланишнинг охириги ҳароратларини пасайтиришда самарилидир.

Этиленнинг алкилакрилатлар билан сополимерларининг депрессорли фаоллиги уларнинг молекуласига хлор атомининг киритилиши билан ошади. Массалан, этиленнинг 20 % изобутилакрилат билан сополимерининг саноат намунасини хлорлаганда таркибида 22 % гача хлор бўлган модификацияланган сополимернинг намуналари олинган. 190-340 °С оралиғида қайнаб чиқадиган ва оддий ҳайдаш ҳамда крекинг дистиллятларидан таркиб топган ёқилғига оптимал намунадан 0,05 % нинг киритилиши унинг қотиш ҳароратини -9 дан -29 °С гача пасайтиради

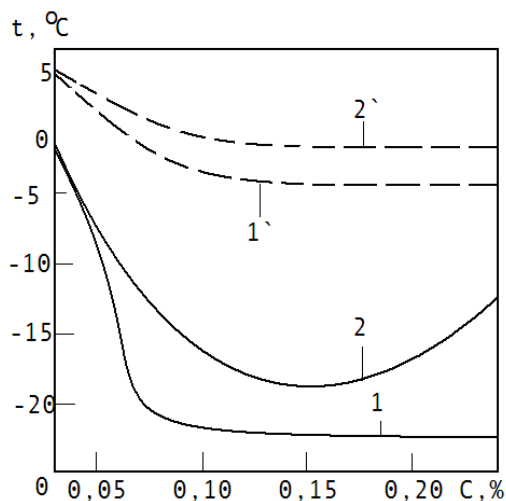


Хусусан этиленнинг молекуляр массаси $(1-3) \cdot 10^3$ бўлган 12-29 % винилпропионат билан сополимерлари самаралидир. Этиленнинг винилметоксияцетат, винилкарбоксилат, тўйинмаган дикарбон кислоталар ва уларнинг эфирлари билан сополимерлари ҳам депрессорли хоссаларга эга.

2.7. Полиолефинли присадкалар

Дизел ёқилғиларига депрессорли присадкалар сифатида бу гуруҳ полимер моддаларнинг кўпинча вакиллари алоҳида ва ҳар хил бирикмалар тарзида қўлланилган. Полиолефинлардан энг оддийси – паст молекулали тармоқланган полиэтилен депрессорли хоссаларга эга.

Расм-1дан кўриниб турганидек қотиш ҳароратининг керакли пасайишига (-1 дан -15 °С гача) одатдаги ҳамда оғирлашган дизел ёқилғисига полиэтилендан 0,1 % қўшилгандан эришилади. Кўшимча маҳсулот учун табиий бўлган молекуляр массанинг ўзгариши (3500 дан 4500 гача, гел-хроматография усули) полиэтилен-депрессорли фаоллигига деярли таъсир кўрсатмайди.



1-расм. Паст молекулали полиэтилен концентрацияси C нинг турли фракцион таркибли дизел ёқилғиларининг қотиш ҳароратига (1,2) ва филтрланишининг охирги ҳароратига (1',2') боғлиқлиги:

Депрессони 0,02-0,07 % концентрациясида ишлатилиши қотиш ҳарорати -18дан -38 °С гача ва филтрланишнинг охирги ҳарорати -10 дан -23 °С гача бўлган дизел ёқилғиларни олишга имкон беради.

Паст молекулали полиэтиленнинг турли хил комбинациялари таклиф қилинган масалан, чизикли C_2 - C_{50} α -олефин ва олтингугурт (4) – оксиднинг эквимолли сополимери билан, C_{10} - C_{30} α -олефинлар ва малеин ангидридининг сополимерига юқори спиртларни бирикиш маҳсулоти билан. Полиэтиленнинг самарадорлигини унинг молекуласига функционал гуруҳлар

масалан, хлор, ацетат, карбоксил ёки ангидридларни киритиш билан оширадилар.

Этиленнинг пропилен билан сополимерлари ва уларнинг модификациялари муҳим ўрин эгалайдилар. Депрессор сифатида дизел ёкилғилариги этиленнинг 25-60 %(мол.) пропилен билан сополимери, хусусан 35 %(мол) (ёки 45 %) пропиленни сақлаган умумий молекуляр массаси 7200 бўлган сополимер таклиф қилинган. Аммо кўп ҳолларда сополимерларнинг бошқа депрессор фаол моддалар билан (масалан, этиленвинилацетат сополимери билан) ёки сополимерларнинг кимёвий модификациялари билан композицияларини хлорлаганда (хлор бўлмасдан олдин 2,1 %) ва этиленнинг пропилен ва метиленнорборнен билан учламчи сополимерни бромлаганда (бром бўлмасдан олдин 1,6 %) дастлабки сополимерларнинг депрессорли хоссалари яхшиланди. Бинар ҳамда учламчи сополимерларнинг термик ва термооксидлаш деструкцияси маҳсулотлари таклиф қилинган. Масалан, этиленнинг 40 %(мол.) пропилен ва 1 %(мол.) дициклопентадиен билан ҳосил қилган учламчи сополимерини крекинглаш ва оксидлаш натижасида карбонил гуруҳларини сақлаган кичикроқ молекуляр массага эга бўлган сополимер олинган.

3-жадвал

Этилен-пропиленли сополимерлар асосида депрессорли присадкалар характеристикалари

Кўрсаткич	СКЭП	СКЭПТ	СКЭП-Р	СКЭПТ-Р
Молекуляр массаси, 10^{-3}	50-90	8,3	5-7	2-3
Микдори, %(мол.):				
пропиленнинг	35-40	36	30-40	30-35
этиленнинг	65-60	64	70-60	68-63
Тўйинмаганлиги, %(мол.)	-	1,7	-	-
Йод сони, г/100 гр	йўқ	-	8,9	8,7
Суюкланиш ҳарорати, °C	118	120	29-30	27-28

Этиленнинг пропилен билан (СКЭП) ва этиленнинг пропилен ва этилиденнорборнен билан (СКЭПТ) ҳамда уларни термодеструкциялаш маҳсулотлари билан (СКЭП ва СКЭПТ-Р тегишли равишда)

сополимерларнинг депрессорли хоссалари текширилган [28]. Аниқлашларича термодекструкциялаш маҳсулотлари депрессорли фаолик бўйича СКЭП ва СКЭПТ дан анча юқоридир, шу билан бирга ёқилғининг қотиш ҳарорати канча паст бўлса, присадкаларнинг фаоллиги шунча юқори бўлади. Худди шу вақтнинг ўзида шу нарса кўрсатилганки этиленнинг-пропиленли сополимер таркибига ҳажмили ароматик ҳалқага эга бўлган диеннинг киритилиши билан сополимернинг депрессорли хоссалари яхшиланади: пропиленнинг миқдори 38 % (мол.) ва диеннинг миқдори 1.5 % (мол.) бўлган СКЭПТни 0,3 % концентрацияли миқдорда ишлатиш бўлган дизел ёқилғисининг қотиш ҳароратини худди шу таркибли СКЭПга қараганда 6⁰С пастга пасайтиради.

Охирида гидроксил гуруҳлари бўлган полибутадиеннинг ($M_n=1500-3500$) ва этиленнинг пропилен ёки бутен-1 билан сополимери билан композицияси таклиф қилинган.

120-480 ⁰С оралиғида қайнаб чиқадиган дистилятли ёқилғиларнинг қотиш ҳароратини пасайтириш мақсадида уларга C₁₈-C₁₉ ёки C₁₆-C₄₀ α-олефинларнинг димерларини ва бу димерларнинг полимерларини присадка сифатида 0,01-0-2,0 % миқдорида киритадилар. Япон тадқиқотчилари худди шу мақсадлар учун углерод атомларининг сони 8 тадан ортиқ бўлган чизиқли α-олефиннинг (масалан, малеин, итакон) билан сополимерини ёки нолиэтиленнинг (молекуляр массаси $3,6 \cdot 10^3$) C₁₀-C₃₀ α-олефинларнинг малеин ангидриди билан сополимерига юқори спиртларни бирикиш маҳсулоти билан аралашмасини қўллашни таклиф қиладилар.

2.8. Полиэфирли присадкалар

Дизел ёқилғиларига депрессор сифатида акрил, метакрил, малеин ва фумар кислота алкил эфирларининг гомополимерлари ва сополимерлари текширилган, улардаги алкил гуруҳи 10 дан ортиқ углерод атомини сақлайди[29]. Ўзининг табиатига кўра бундай полимерлар тожга ўхшаш полимерлар синфига киради, уларнинг макромолекуляри асосий занжир бўйлаб анча зич жойлашган узун ён занжирли тармоқланишга эга [30]. Оддий

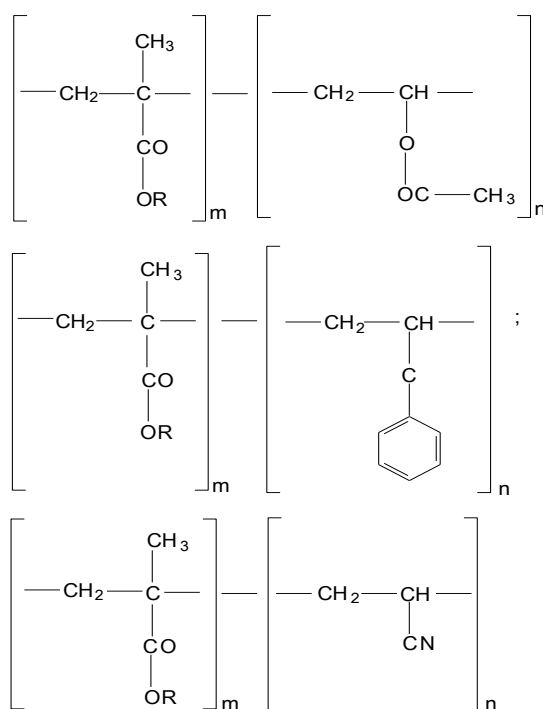
тармоқланган полимерлардан улар ён занжирнинг кўплиги билан фарқ қилади ва бу миқдорий фарқ чизикли ёки кам тармоқланган полимерларда бўлмаган сифат жиҳатидан янги бўлган хоссалар комплексининг пайдо бўлишига олиб келади. Эфир ҳалқаларининг алкил радикалидаги углерод атомларининг сони одатда 5 дан 20 гача ўзгаради, бунинг устига ён гуруҳларнинг узунлиги уларнинг қўндаланг кесимидан анча каттадир, айнан шу шароитда тожга ўхшаш полимерлар хоссаларининг такрорланмас комплекси вужудга келади.

Энг аввал дизел ёқилғиларга депрессорли присадкалар сифатида мойларга полиметакрилатли присадканинг маълум саноат намуналарини хусусан ПМА-Д присадкани қўллаш имконияти текширилган [31]. Бу присадканинг фаол моддаси бўлиб метакрил кислота эфирларининг полимерланиш маҳсулоти ва асосан нормал тузилишли C_{12} - C_{16} синтетик бирламчи ёғ спиртларнинг аралашмаси ҳисобланади. Аниқлашларича ПМА-Д присадкаси дизел ёқилғиларнинг қотиш ҳароратини пасайтирирар экан, шу билан бирга мамлакатимизда ишлаб чиқарилган присадкалар намуналари ўзларининг депрессорли хоссалари жиҳатидан шу турдаги полиметакрилатни чет эл присадкалардан фарқ қилмайди. Аммо муалифларнинг таъкидланишича, уларнинг ҳаммаси этиленнинг винилацетат сополимерларни асосида олинган присадкаларга қараганда айниқса қишги дизел ёқилғиларга депрессорли присадканинг компоненти сифатида акрилоид 150 чет эл присадкаси қўлланиланган, бу присадка $M_n=82 \cdot 10^3$ ва $M_w=800 \cdot 10^3$ бўлган полиакрил (C_{10} - C_{18}) метилакрилатдан акрилоид 152 эса $M_n=17 \cdot 10^3$ ва $M_w=39 \cdot 10^3$ бўлган полиалкил (C_{12} - C_{20}) метакрилатдан тузилган. Дизел ёқилғисига бу присадкаларнинг кирилитиши унинг филтрланиши охирги ҳароратини деярли пасайтирмади. Худди шундай $M_n=2800$ бўлган *n*-гексадецилакрилат ва метилметакрилатнинг сополимери ҳам самарасиз бўлиб чиқди. Фақатгина, этиленнинг изобутилакрилат билан 2:1 нисбатда ҳосил қилган сополимерининг кўраситилган полимернинг билан

композициялари дизел ёқилғисининг филтрланиш охириги ҳароратига нисбатан юқори депрессорли хоссалаини намоён қилдилар.

Дизел ёқилғиларга самарали ва истикболли депрессорлар бўлиб алкил (мет) акрилатларнинг турли мономерлар билан сополимерлари ҳисобланади. Бу ҳолда присадкаларнинг депрессорли хоссаларини оптимал уйғунлаштиришга эришиш мақсадида кимёвий таркибни ўзгартириб туриш имкониятлари пайдо бўлади.

Турли алкил (мет) акрилатларнинг винилацетат, стирол ва акрилонитрил билан сополимерлари синтезланган ва тадқиқот қилинган:

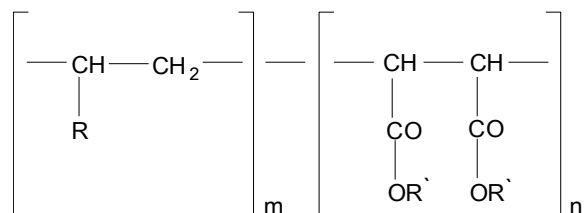


R-C₁, C₄, C₇, C₉, C₁₂, C₁₆, C₇-C₁₂, C₁₂-C₁₆ алкилар.

Дизел ёқилғилардаги сополимерларнинг депрессоли фаоллигига полимер занжиридаги метакрилатли занжирларнинг алкил радикали узунлиги катта таъсир кўрсатади. Метакрилат занжирларининг алкил радикаларида 1дан 12 гача углерод атомини сақлаган сополимерлар ёзги дизел ёқилғиларга киритилганда уларнинг паст ҳароратли хоссаларига депрессорлик таъсирни кўрсатмайди. Фақатгина метакрилат занжири алкил радикалларида 14-16 та углерод атомини сақлаган юқори полиалкилметакрилатлар ёки улар асосидаги сополимерларга ўтгандагина уларни дизел ёқилғисига депрессорли присадкалар сифатида кўриш мумкин.

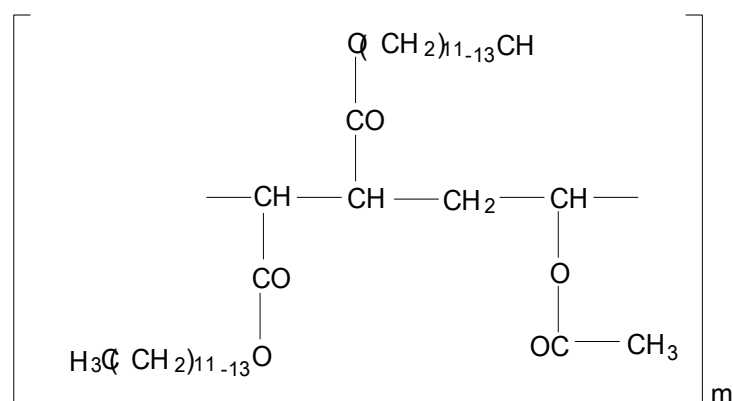
Алкилметакрилатнинг винилацетат билан сополимери энг катта самарадорликга эга.

Малеин ангидриднинг сополимерлари асосида олинган турли полиэфир бирикмалар, молекуляр массаси $(3-10) \cdot 10^3$ бўлган малеин агидриднинг винилацетат, стирол, винилхлорид ёки алкил (мет)акрилатлар билан сополимерларининг этерификацияланиш маҳсулот-лари; $C_{20}-C_{60}$ α -олефинлар малеин ангидриди билан сополимерларининг C_1-C_5 бир атомли спирлар билан этерификациялаш маҳсулотлари; α -олефинларнинг малеин ангидриди билан сополимерларининг юқори спиртлар билан этерификациялаганда ҳосил бўладиган алкилмолеинларнинг α -олефинлар (масалан, октен-1, гексвдецен-1,) билан чизиқли сополимерлари дизел ёқилғиларига депрессорлар сифатида таклиф қилинган. Охирги қайд этилган моддаларнинг кимёвий формуласи қуйидаги кўринишда бўлади:



R ва R'- C атомларининг сони $R+R'= 18-38$ шартга жавоб берадиган алкиллар.

Фумарат туридаги энг самарали депрессор бўлиб ди-н-алкилфумаратнинг винилацетат билан сополимерлари ҳисобланади, бу сополимерларда мономер занжирларнинг эквимолекуляр нисбати мавжуд. бундай сополимерларнинг алкил гуруҳларида C атомларининг ўртача сони 12-14 та бўлиши керак, шу билан бирга диалкилфумаратда углерод атомларининг сони 14 дан кўп бўлган алкил гуруҳли мономернинг миқдори 10 % дан кўп бўлмаган ва углерод атомларининг сони 12 дан кам бўлган алкил мономеридан 20 % дан кўп бўлмаслиги керак. Сополимернинг умумий кимёвий формуласи қўйидагича ифодаланиш мумкин:



Сополимерларни бошқа моддалар билан, хусусан полиоксиалкиленлар билан, комбинациялаб ишлатадилар. Охирги қайд этилган моддалардан нормал тузилишли $\text{C}_{18}\text{--C}_{24}$ иккита алкилдан ортиқ бўлган алкилларни сақланган полиоксалкиленнинг оддий ва мурракаб эфирлари масалан полиэтиленгликолнинг дибеген (C_{21} алкил) эфири, энг самаралидир.

II.боб бўйича хулоса

1.Юқоридаги адабиётлардан келиб чиқиб, кам микдорда полиметакрил кислотаси ва полиметилакрилат полимер перепаратлари асосида дизел ёқилғилари учун депрессор присадкалар синтез қилинди ва уларнинг олиниш ва ишлатилиш технологиялари яратилди.

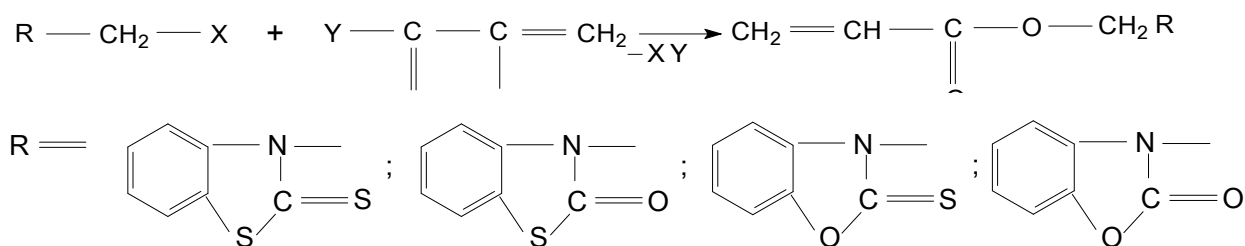
2.Илмий тадқиқот усулини бажаришда қуйидаги усуллар қўлланилди: спектроскопия, иссиқ ҳаволи қуриштириш, вакуумда буғлатиш, филтрлаш, чўктириш, потенциометрик титрлаш, моделлаштириш, хом ашё маҳаллий чиқиндилардан қўлланилиш харажатларини хисоблашни муқобил шароити топилди.

III. Боб. Олинган натижалар таҳлили

3.1. Полиметакрилатлар синтези ва уларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш

Мономерлар синтез йўналиши жадал ривожланиши натижасида антиоксидант барқарорлаштирувчи гуруҳини сақлаган комплекс хоссаларга эга бўлган полимерларни олиш имконияти пайдо бўлди.

Шундан келиб чиқиб, метакрил кислота гетероҳалқали эфирлари гетероҳалқали бирикмалар N,α-галогенметил ҳосилаларига органик эритувчи муҳитида метакрил кислотанинг натрийли тузини таъсир қилдириш йўли билан қуйидаги схема ёрдамида олинди.

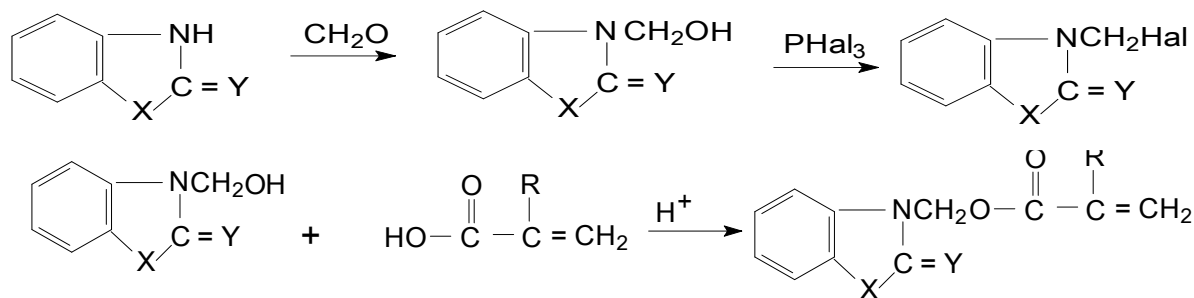


$X = Cl, Br, OH.$ $Y = ONa, OK, OH.$

қилинган мономерларни ацетон-сув (7:3) аралашмасида уч маротаба қайта кристаллагандан сўнг суюқлик хроматографияси ёрдамида анализ қилинди.

Метакрил кислота гетероҳалқали эфирлари таркиби ва тузилиши элемент анализи ва УБ-, ИҚ-, ЭПР- спектроскопик, Масс- спектрометрия усуллари ёрдамида аниқланди.

Гетероҳалқали мономерлар олиниш схемаси:



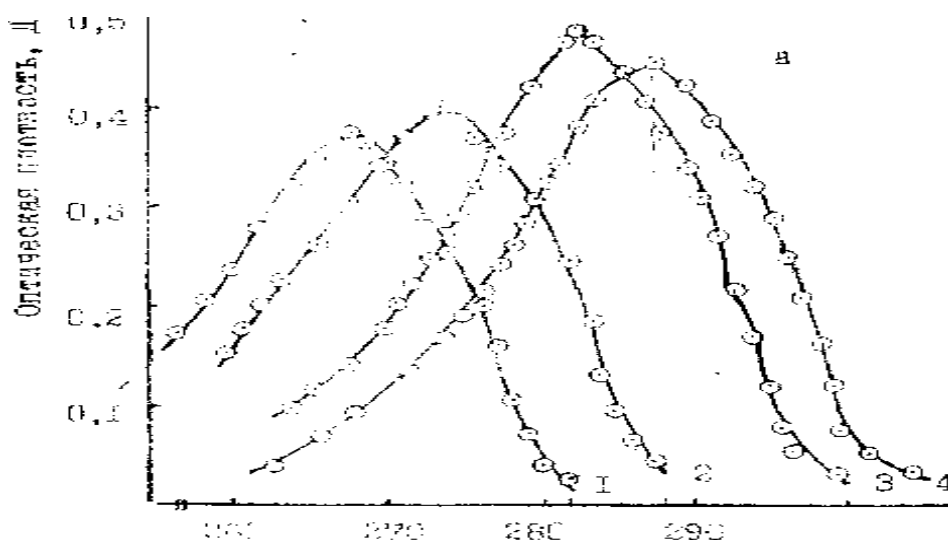
Бу ерда $X = O, S, Y = O, S, R = H, CH_3$.

Метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари таркиби ва тузилиши элемент анализи ва УБ-, ИҚ-, ЭПР- спектроскопик усуллар ёрдамида ўрганилди. Элемент анализ натижалари 4-жадвалда келтирилган.

БОМЭМАК, БОТМЭМАК, БТОМЭМАК, БТТМЭМАК УБ-спектрларида тегишлича 265, 275, 284, 288 нмда юқори ютилиш соҳаси кузатилди (2-расм).

4- жадвал Метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари элемент анализи натижалари (суратда – топилган қийматлар, махражда – ҳисобланган қийматлар)

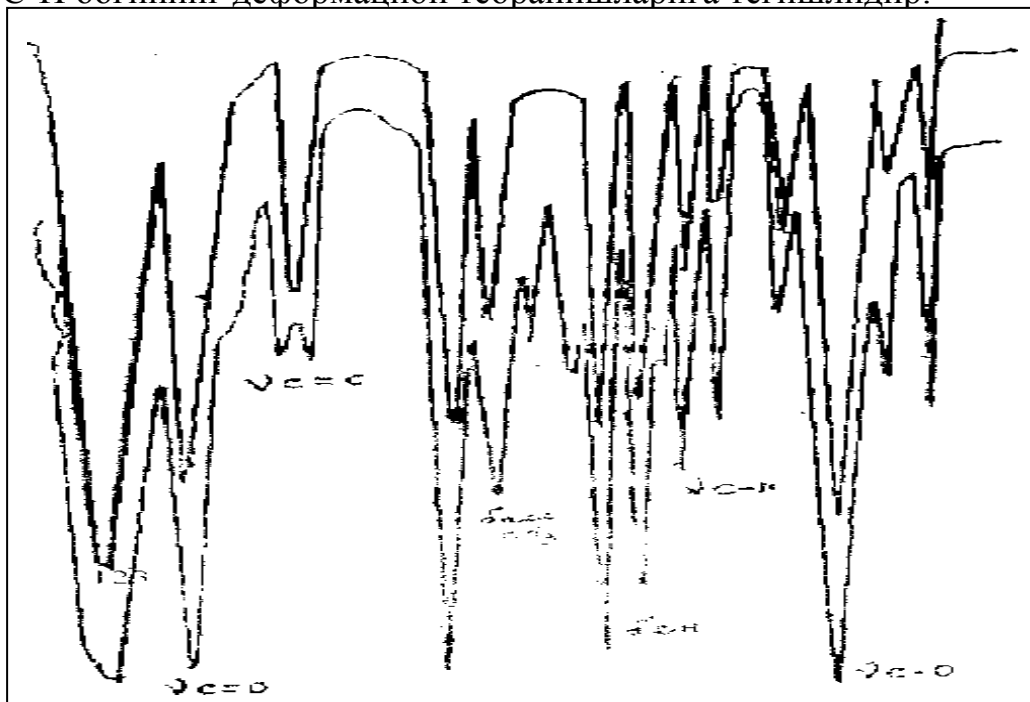
Мономерлар қисқача номланиши	Брутто-формуласи	Т _{суюқ} , К	Элементлар миқдори, %			
			С	Н	N	S,
БТТМЭМАК	$C_{12}H_9NS_2O_2$	345-346	<u>46,64</u> 46,72	<u>3,18</u> 3,11	<u>4,94</u> 4,82	<u>22,61</u> 22,57
БТОМЭМАК	$C_{12}H_9NSO_3$	341-342	<u>56,17</u> 56,13	<u>3,82</u> 3,75	<u>5,95</u> 5,88	<u>13,61</u> 13,59
БОТМЭМАК	$C_{12}H_9NSO_3$	351-352	<u>56,17</u> 56,04	<u>3,82</u> 3,75	<u>5,93</u> 5,95	<u>13,61</u> 13,57
БОМЭМАК	$C_{12}H_9NO_4$	335-366	<u>60,01</u> 59,98	<u>4,28</u> 4,19	<u>6,42</u> 6,38	



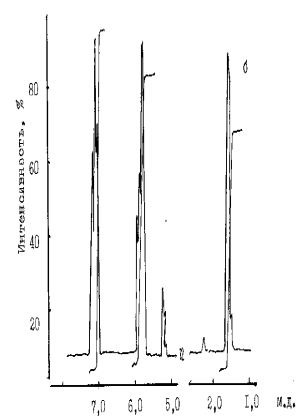
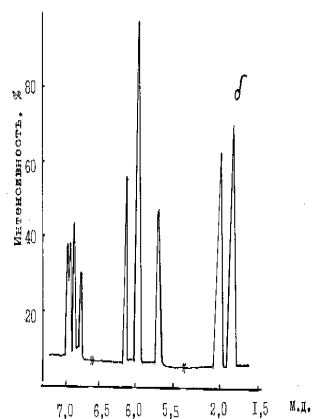
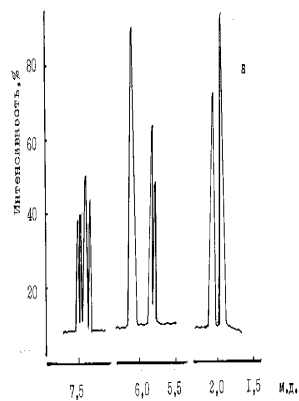
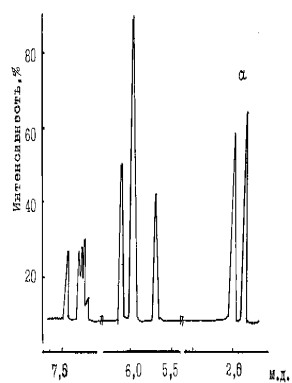
2-расм. метакрил кислота бензоксазолонилметилен эфири (а), метакрил кислота бензоксазолтионилметилен эфири (б), метакрил кислота бензтиазолонилметилен фир (в) ва метакрил кислота бензтиазолтионилметилен эфир (г) лари УБ- спектрлари

БОМЭМАК ИҚ – спекрида эса 1745 см^{-1} да бензоксазолон ва акрил гурухлари таркибидаги карбонил гуруҳини валент тебраниш ютилиш соҳаси, 1640 см^{-1} да қўш боғни тавсифлайдиган ютилиш соҳаси, $1600\text{-}1620\text{ см}^{-1}$ да ароматик ҳалқадаги қўш боғларнинг валент тебранишлар соҳаси, $1250\text{-}1300\text{ см}^{-1}$ N-C боғнинг валент тебранишлари ютилиш соҳаси, $1300\text{-}1450\text{ см}^{-1}$ sp^3 – гибридланган C-H боғнинг деформацион тебранишлари, $1000\text{-}1200\text{ см}^{-1}$ да мураккаб эфир гуруҳидаги C-O боғнинг валент тебранишлар соҳаси кузатилди.

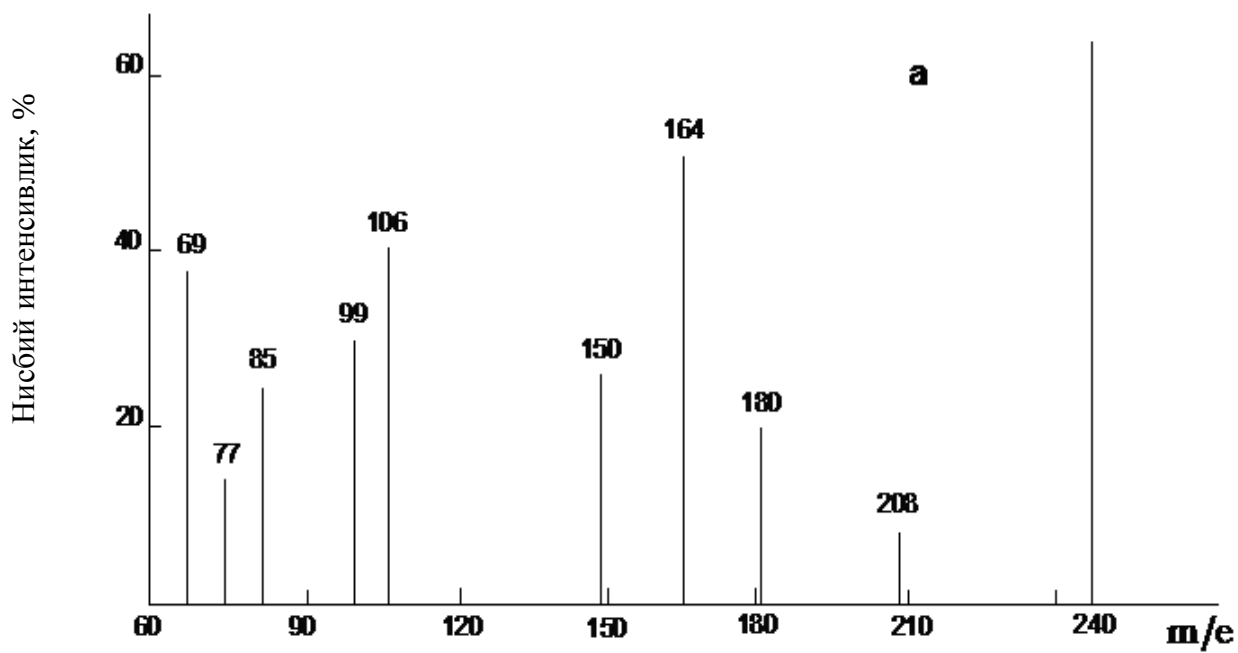
Метакрил кислотаси бензтиазолонилметилен эфири ИҚ-спектрида 736 см^{-1} ютилиш соҳаси бензоксазолтионнинг кондерсирланган ароматик гуруҳига тегишли, $890\text{-}992\text{ см}^{-1}$ ютилиш чизиқлари тўйинмаган акрил гуруҳини C-H боғининг деформацион тебранишларига тегишлидир.

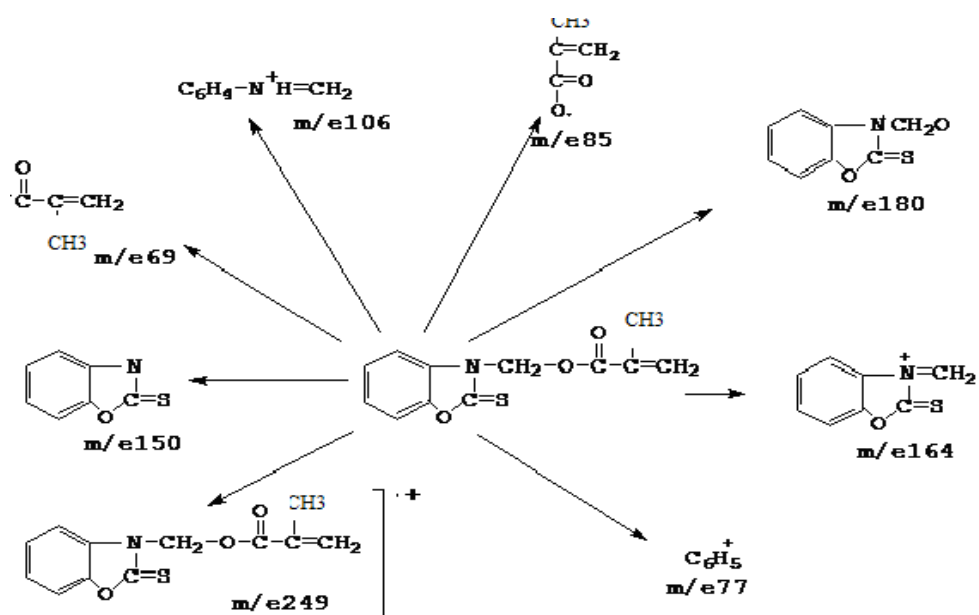


3-расм. Метакрил кислотанинг бензоксазолонилметилен ва бензоксазолтионилметилен эфири (а,1,2) ва бензтиазолонилметилен ва бензтиазолтионилметилен эфири (б, 1,2) ИҚ- спектри.

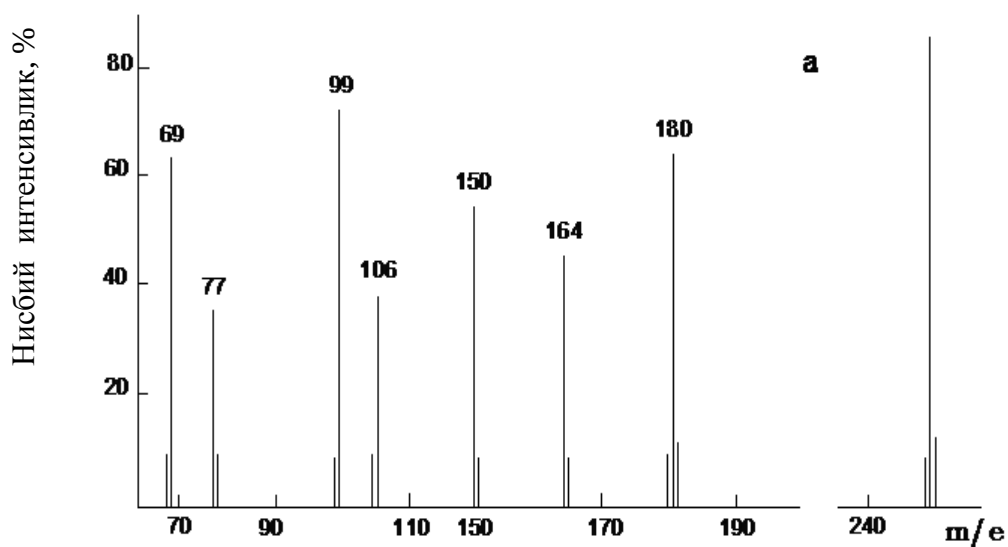


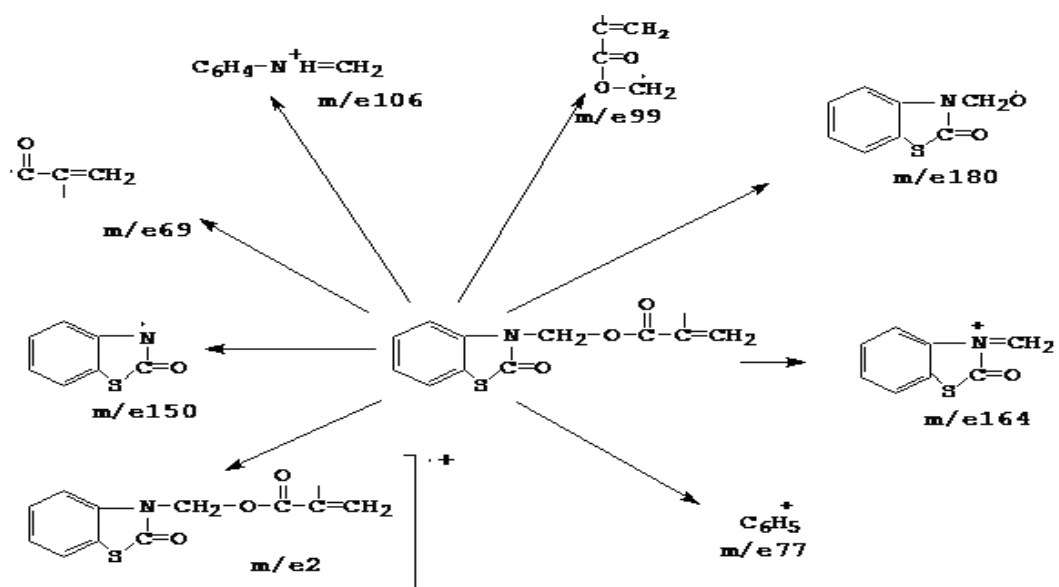
4- расм. Метакрил кислота бензоксазолонилметилен эфири (а), метакрил кислота бензоксазолтионилметилен эфири (б), метакрил кислота бензтиазолонилметилен эфир (в) ва метакрил кислота бензтиазол-тионилметилен эфир (г) лари ПМР- спектрлари



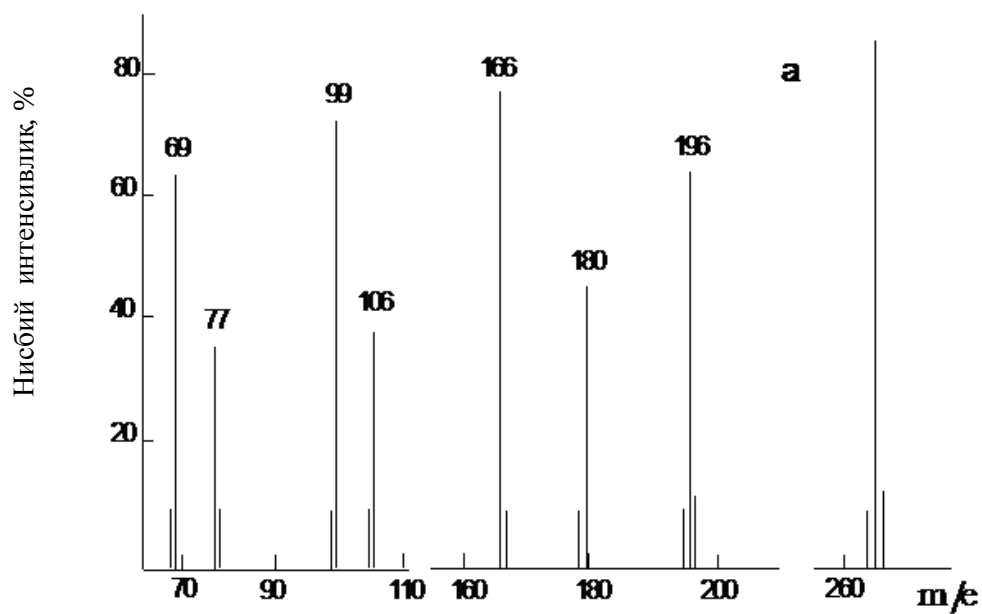


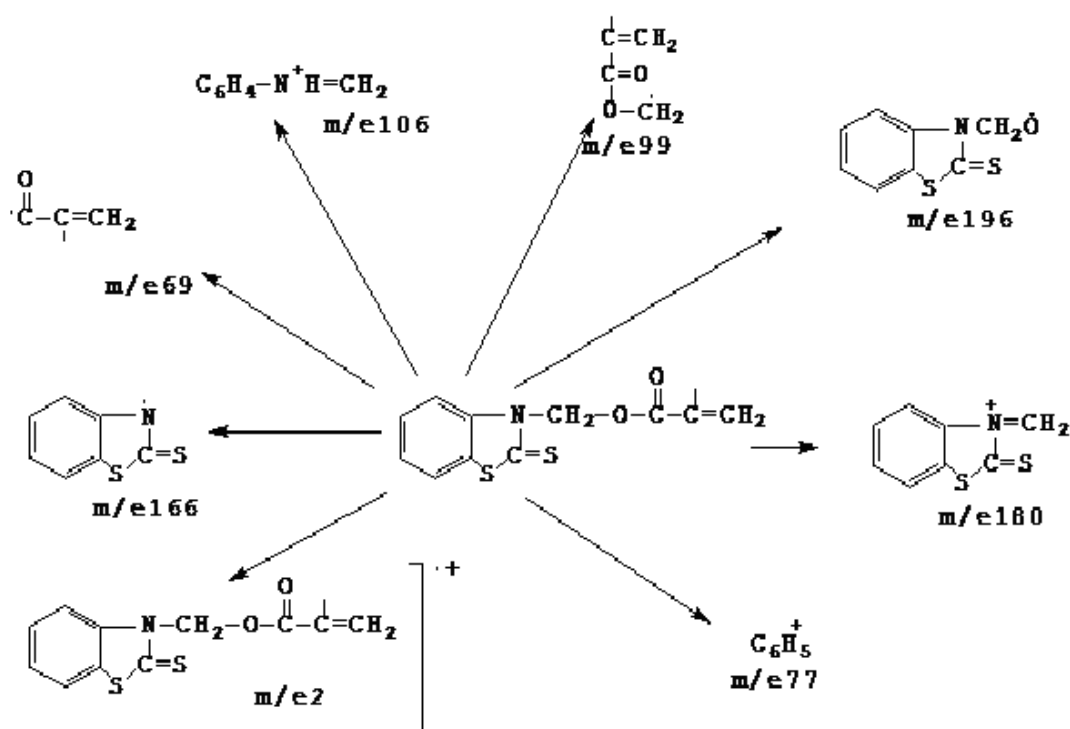
5- Расм. а) Метакрил кислота бензоксазолтионилметилден эфири Масс-спектри
 б) МАКБОТМЭ масс-спектри схемасида ҳосил бўлган
 фрагментлар тавсифи





6- Расм. а) Метакрил кислота бензтиазолонилметилден эфири Масс- спектри
 б) МАКБТОМЭ масс-спектри схемасида ҳосил бўлган фрагментлар тавсифи





7- Расм. а) Метакрил кислота бензтиазолтионилметилден эфири Масс-спектри

б) МАКБТТМЭ масс-спектри схемасида ҳосил бўлган фрагментлар тавсифи

Мономерларнинг ПМР- спектрида 7,2-7,5 м.х. ароматик ҳалқа протонларига тегишли, 5,71 ва 6,12 м.х. қўш боғдаги метилден гуруҳини протонларига тегишли, 6,0 м.х. эса $CH_2 - O$ боғидаги метилден гуруҳи протонларига тегишли триплетдир[76].

Метакрил мономерлар гетероҳалқали эфирлари масс- спектрлари ва ҳосил бўлган фрагментлар схемалари 4,5,6-расмларда келтирилган. Расмлардан кўриниб турибдики, келтирилган масс- спектрлар мономерлар структурасини тасдиқлайди. [76].

Шундай қилиб, таркибида азот-, олтингуғурт-, кислород сақлаган гетероҳалқали бирикмалар асосида олинган метакрил мономерлар таркиби элемент анализи ёрдамида ва тузилиши УБ-, ИҚ- ва ПМР – спектроскопик усуллар ва масс-спектрометрия асосида тасдиқланди.

3.2. Присадкалар молекуляр характеристикалари уларнинг самарадорлигига таъсири

Этиленнинг винилацетат билан сополимерлари асосидаги депрессорли присадкаларнинг эксплуатацион хоссалари маълум даражада қуйидаги характеристикалар билан белгиланади, булар макромолекулада винилацетат занжирларининг миқдори, ўртача молекуляр масса, полимер занжирининг тармоқланиши, молекуляр массали тақсимланиш ва композицион бир жинсли эмаслик, буларнинг ҳаммасини молекуляр характеристика деб аталади. Сополимерлар учун макромолекулада мономер занжирлар тақсимланишининг таъсири ҳам бўлиши мумкин, аммо бу сополимерлар учун сополимерланишда уни тузган мономерларнинг нисбий фаолиги амалда бирга тенг шу туфайли бу омилнинг ўзгаришини ҳамда унинг таъсирини ҳисобга олмаса ҳам бўлади [40].

Дизел ёқилғиларнинг қотиш ҳароратини пасайтириши присадка концентрация 0,05 % бўлганда -25 дан -60 °C гача ва -10 дан -30 °C гача бўйича винилацетат звеноларининг миқдори 30-40 % ва криоскопик усул билан аниқланган молекуляр массаси $(1,7-2,3) \cdot 10^3$ сополимерлар энг катта самарадорликка эга.

Таркиби ва молекуляр массасига қарамасдан сополимерлар ёқилғиларнинг лойқаланиш ҳароратига таъсир кўрсатмайди [42]. Этиленнинг винилацетат билан сополимерларининг депрессорли хоссаларига молекуляр характеристикаларининг таъсири ёқилғининг паст ҳароратли хоссаларини белгилайдиган, унинг таркибдаги н-алканлар миқдorigа боғлиқликда текширилган. Текшириш учун депарафинланган ёқилғи ва ёзги дизел ёқилғидан карбамидли депарафинлаш усули билан ажратиб олинган н-алканлардан модели системалар тузилган [48]. Бундан ташқари н-алканлар тўртта фракцияга ажратилади: 190-240 °C, 240-280 °C, 280-320 °C ва 320-380 °C, C₁₀-C₁₂, C₁₂-C₁₄, C₁₅-C₁₉ ва C₁₉-C₂₂ н-алканларга тўғри келади. 2.3 расмда турли молекуляр массали сополимерларнинг ёқилғи қотиш ҳароратининг ундаги турли узунликдаги н-алканлар борлигига боғлиқлигига таъсири

кўрсатилган. Кўриниб турибдаки, дизел ёқилғисиди C_{10} - C_{22} н-алканлар кенг фракциясининг борлиги ёқилғи қотиш ҳароратининг кескин ошишига олиб келади. Масалан, бу фракциядан 40 % кўшилса қотиш ҳарорати -62 дан -5 °C ўзгаради, бу эса 19-22та углерод атомини сақлаган юқори ҳароратда қайнайдиған н-алканларнинг борлиги билан белгиланади. Н-алканларнинг углерод занжири қанча узун бўлса этиленнинг винилацетат билан қўлланилган сополимерлари қотиш ҳароратининг шунча катта депрессияни вужудга келтиради. Масалан, сополимерлар C_{10} - C_{14} н-алканларни сақлаган ёқилғиларнинг қотиш ҳароратини псайтирмайди, ёқилғида C_{19} - C_{22} н-алканларнинг миқдори 10 % бўлса депрессия 35 °Cни ташқил қилади, C-C н-алканларнинг миқдори 10 % бўлганда эса -55 °C. Турли молекуляр массали учта текширилган сополимердан н-алканларнинг миқдори ва характерига қарамасдан $M_n=2 \cdot 10^3$ сополимерлари қотиш ҳароратини самарали пасайтиради[43, 44].

9-расмда оптимал молекуляр массали турли таркибли сополимерларнинг ёқилғида турли узунликдаги н-алканларнинг борлигига ёқилғи қотиш ҳароратининг худди шу боғлиқлигига таъсири кўрсатилган. Турли молекуляр массали сополимерлар каби бу сополимерларнинг н-алканларнинг углерод занжири қанча узун бўлса қотиш ҳароратининг шунча катта депрессиясини келтириб чиқарадию энг самарали бўлиб 30-40 % (12-18 % (мол)) винилацетат занжирини сақлаган сополимерлар (ёқилғи таркибига боғлиқ бўлмаган) бўлиб чиқди. Дизел ёқилғисига сополимерларнинг қўшилиши фақатгина шу ҳолда самарали бўлади қачонким ундаги C_{15} - C_{19} ва C_{19} - C_{22} н-алканларнинг миқдори тегишли равишда 10 ва 20 %дан кўп бўлмаса (8 ва 9 расмларга қаранг.)

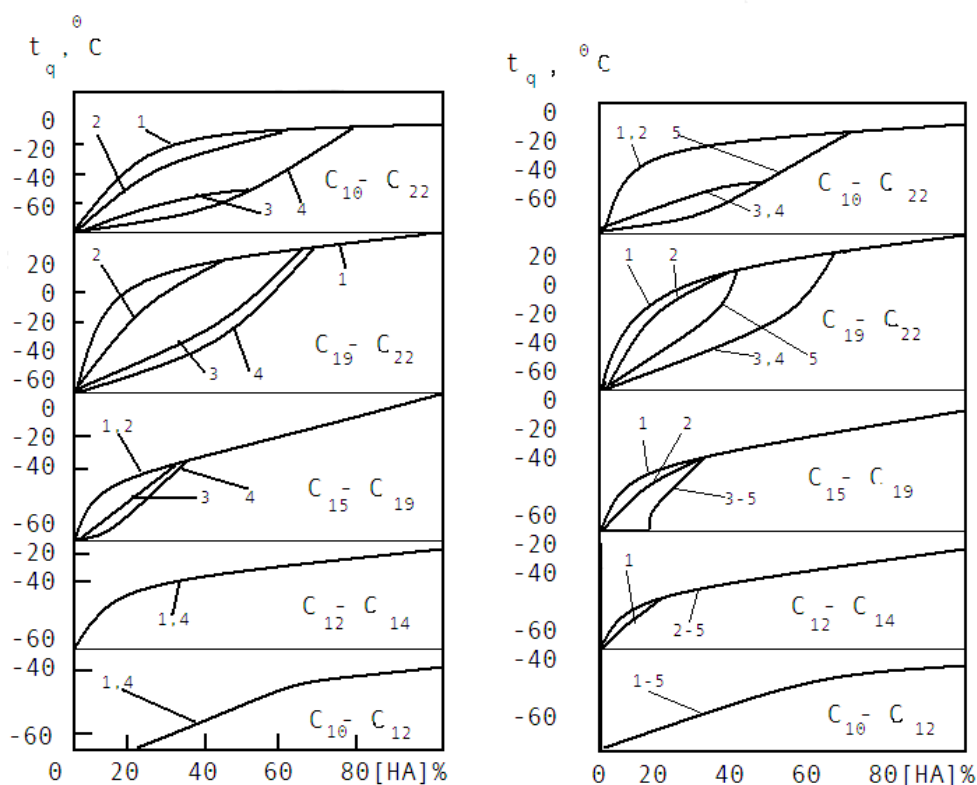
Винилацетатнинг молекуляр массаси ва миқдорининг турли уйғунлашуви билан этиленнинг винилацетат сополимерларининг дизел ёқилғиларида депрессорлик хоссаларини текширишда сополимерларнинг н-алкан углерод занжирининг ва унинг миқдorigа қараб сополимерларнинг танлаб таъсир этиши аниқланган. Булардан ҳар қайсида 24дан 28 гача

Ўзгарадиган маълум максимал сонли углерод атомларини сақлаган алканлар мавжуд бўлганда самаралидир, шу билан бирга углерод атомларнинг сони 20 тадан кам бўлган н-алканлар бўлмаганда депрессорлар ёқилғиларнинг филтрланиши охириги ҳароратига таъсир қилмайди.

[45]нинг муаллифлари сополимер макромолекуласида полиэтилен фрагментлари узунлиги ва ёқилғининг юқори н-алканлар узунлиги орасида маълум мувофиқлик бўлганда сополимер самарали бўлади деган хулосага келдилар.

8- расм. Турли узунликдаги н-алканлар [НА] миқдорининг этиленнинг 30-40 % винилацетат билан турли молекуляр массали),1 % сополимерлари иштирокида дизел ёқилғисининг қотиши ҳароратга таъсири:

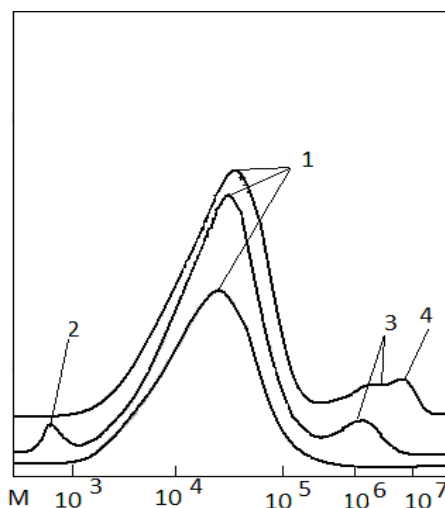
1-сополимерсиз; 2-4- M_n (криоскопик)=1000, 2000, 4000 тегишли равишда.



9-расм. Турли узунликдаги н-алканлар [НА] миқдорининг этиленнинг винилацетат билан турли таркибли ($M_n=2000$) 0.1 % сополимерлари иштирокида дизел ёқилғисининг қотиши ҳарорати t_q га таъсири:

1-сополимерсиз; 25-20 % (2), 30 % (3), 40%(4) ва 50%(5) винилацетат занжирининг миқдори.

Этиленнинг винилацетат билан сополимерларининг молекуляр-массали тақсимланишининг уларни дизел ёқилғиларга депрессор сифатидаги хоссаларига таъсирини текшириш қўйидаги натижаларга олиб келди [52]. Сополимерларнинг гел-хроматограммаларида баъзи ҳолларда (10-расм) (синтез шароитига қараб) асосий модда пикидан ташқари паст молекулали аралашма пики ($M_n=500$) ва юқори молекуляр фракциянинг пики ($M=10^6-10^7$) аниқланган. Охирисининг борлиги M_n га деярли таъсир этмай M_w нинг қийматига кучли таъсир кўрсатади, натижада бу M_w/M_n нисбатнинг катта ўзгаришига олиб келади. Сополимерлар молекуляр массаси 10^7 дан юқори бўлган фракцияни ҳам сақлаши мумкин, лекин у танланган шароитда (эксклюзия соҳаси) фракцияланмайди, бу эса бутун маҳсулотнинг молекуляр-массали тақсимланишини баҳолашга имкон бермайди.

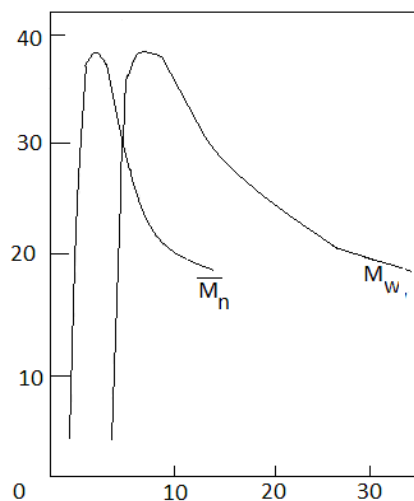


10- расм. Этиленнинг винилацетилен билан сополимерларининг гел-хроматограммаси.

1-асосий модда; 2-паст молекулали қўшимча; 3-юқори молекуляр фракция; 4-эксклюзия соҳасидаги пик.

11-расмда ёзги навли дизел ёқилғисининг қотиш ҳарорати депрессиясининг сополимерлар молекуляр массасига боғлиқлиги кўрсатилган, сополимерлар гел-хроматограммалари асосий пикидан ташқари бошқа пикларнинг борлиги билан мураккаблаштирилмаган. Расмдан кўриниб турибдики қотиш ҳарорати депрессиясининг максимумми $M_w=(5-10) \cdot 10^3$ ва $M_n=(2,5-5) \cdot 10^3$ соҳада жойлашган, бунда шу нарсани эътиборга олиш керакки гел-хроматография

ёрдамида аниқланган M_w ва M_n қийматлари абсолют эмас. Мураккаб гел-хроматограммаларга эга бўлган сополимерларнинг депрессорли хоссаларини текширишда уларнинг юқори молекуляр фракцияси ёки паст молекулали кўшимчалар борлигига катта боғлиқлиги аниқланмаган. Аммо юқори молекуляр фракцияларнинг присадкани ёқилғининг филтрланиш коэффицентида кучли таъсири аниқлаган. Сополимерда 10 % гача (одатда 4-5 %) $M_w=(1-2) \cdot 10^6$ ли юқори молекуляр фракциянинг борлиги сополимерли ёқилғининг филтрланишини ёмонлаштирмайди, бу фракциянинг микдорини 10 %дан юқorigа ошириш ёки унинг M_w си $2 \cdot 10^6$ дан филтрланишнинг анча ёмонлашувига олиб келади [52].



11-расм. Этиленнинг 35 % винилацетат билан сополимери молекуляр массасининг сополимернинг концентрацияси), 1 % бўлганда дизел ёқилғисининг қотиш ҳарорати пасайишига (Δt_3) таъсири.

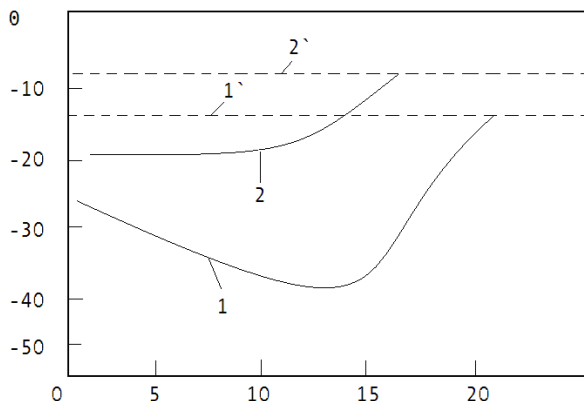
Сополимерлардаги полиэтилен фрагментларининг тамоқланиши ошиши билан — алкилли тармоқланишнинг сони 5 дан 8,5 гача $CH_3 \setminus 100 CH_2$ (сополимерларнинг қолган оптимал молекуляр характеристикаларда) присадкали дизел ёқилғисининг қотиш ҳароратининг депрессияси қотиш ҳароратининг депрессияси ошади [46]. 12-расмда кўриниб турганидай, филтрланишининг охириги ҳарорати депрессияси қотиш ҳароратидан фарк қилиб бу тармоқланиш сони оралиғида деярли ўзгармайди, унинг 9 $CH_3 \setminus 100 CH_2$ дан юқори бўлиши филтрланишининг охириги ҳарорати депрессиясини аста-секин пасайтиради ва $CH_3 \setminus 100 CH_2$ нинг қиймати 15 дан кўп бўлса у

нолга тенг бўлади [47]. Сополимер тармоқланишининг ёқилғи қотиш ҳароратининг пасайишига таъсири $9-12 \text{ CH}_3 \backslash 100 \text{ CH}_2$ қийматда экстремал характерли максимумга эга. Тармоқланишнинг кейинги ўсиши билан сополимерларнинг самарадорлиги кескин пасаяди ва $\text{CH}_3 \backslash 100 \text{ CH}_2 > 15$ бўлганда сополимерлар ёқилғининг қотиш ҳароратини пасайтириш қобилиятини йўқотади. Шундай қилиб, этиленнинг винилацетат билан сополимери тармоқланишининг қотиш ҳарорати ва филтрланишнинг охириги ҳароратига таъсири бир хил эмас.

Алкилли тармоқланишлар катталикларининг таъсири ҳам анча кизикдир. 13- расмда алкилли тармоқланишларнинг сони ва катталиги билан фарқ қиладиган этиленнинг винилацетат билан сополимерларининг депрессорли хоссалари ўзгаришлари қонуниятлари кўрсатилган: $2 \text{ CH}_3 \backslash 100 \text{ CH}_2$ гача сақлаган тармоқланган (ёки кам тармоқланган) сополимерларнинг ва тармоқланган ($7-11 \text{ CH}_3 \backslash 100 \text{ CH}_2$) метилли ҳамда н-бутилли ён занжирли сополимерларнинг [55]. Расмдан кўриниб турибдики қотиш ҳарорати ва филтрланишнинг охириги ҳароратининг максимал депрессияси учун зарур бўлган оптимал таркиб барча сополимерлар учун турличадир. Филтрланишнинг охириги ҳароратини пасайтиришда винилацетатнинг миқдори 30-37 % бўлган сополимерлар энг катта самарадорликни кўрсатади, қотиш ҳароратини пасайтиришда эса сополимернинг турига қараб винилацетатнинг миқдори юқорироқ – 38 дан 45 % бўлган максимал самарадорликни кўрсатади. Шундай қилиб, тармоқланишнинг характерига боғлиқ бўлмаган ҳолда паст ҳароратли хоссаларининг асосий критериялари орасида ”антоганизм”(қарама-қаршилик) сақланиб қолинади: барча сополимерлар қотиш ҳароратининг максимал депрессиясини таъминлайдиган филтрланишнинг охириги ҳароратини деярли пасайтирмайди.

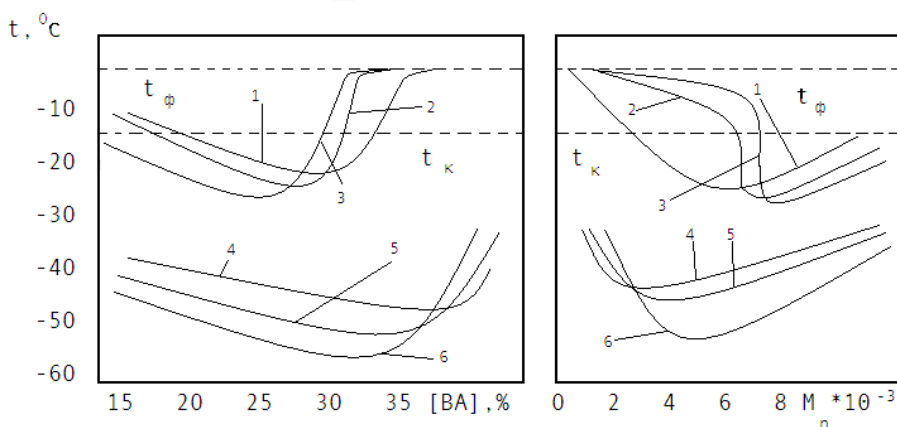
Сополимерларда метилли ва н-бутилли ён гуруҳларнинг борлиги иккала критерийлар бўйича уларнинг депрессорлик фаоллиги максимумининг винилацетатнинг миқдори кам бўлган соҳа томонга силжишига ёрдам беради. Шу билан бирга катта силжиш (филтрланиш ҳарорати бўйича

винилацетатнинг 36 дан 31 % гача ва қотиш ҳарорати бўйича 45 дан 38 % гача) метилли ён гуруҳларни сақлаган сополимерлар бўлганда кузатилади. Шу таъкидлаш керакки тармоқланган сополимерлар тармоқланмаган сополимерларга караганда винилацетатнинг миқдори кам бўлган ҳолда ёқилғининг қотиш ҳароратини самаралироқ пасайтиради. Бунда метилли тармоқланишга эга бўлган сополимерлар н-бутилли гуруҳларни сақлаганга караганда юқорироқ фаолликка эга.



12- расм. Этиленнинг 32 % винилацетат билан сополимерларида (M_n 4500-7200) сақланган алкилли ён гуруҳларнинг сополимерларнинг дизел ёқилғисидagi депрессорли фаоллигига таъсири:

1.2-0.05 % сополимер билан ёқилғининг қотиш ва филтрланишнинг охириги ҳароратлари 1',2'-худди шуннинг ўзи сополимерсиз.



13- расм. Этиленнинг винилацетат билан турли тармоқланишли сополимерларининг таркиби (а) ва молекуляр массасининг (б) дизел ёқилғисининг филтрланиши охириги ҳарорати (1-3) ва қотиш ҳароратига (4-6) таъсири.

1, 4 – тармоқланмаган ($2 \text{ CH}_3/100 \text{ CH}_2$ гача);

2, 5 – тармоқланган ($7-11 \text{ CH}_3/100 \text{ CH}_2$) метилли гуруҳлар билан;

3, 6 – ўшаларнинг ўзи н-бутилли гуруҳлар билан;

а - $M_n=(7-8) \cdot 10^3$, бўлганда;

б - $[BA] = 30-32 \%$ бўлганда (2, 5), $32-34 \%$ (3, 6), $35-37 \%$ (1, 4); $0,05 \%$ ёқилғида сополимерларнинг концентрацияси;

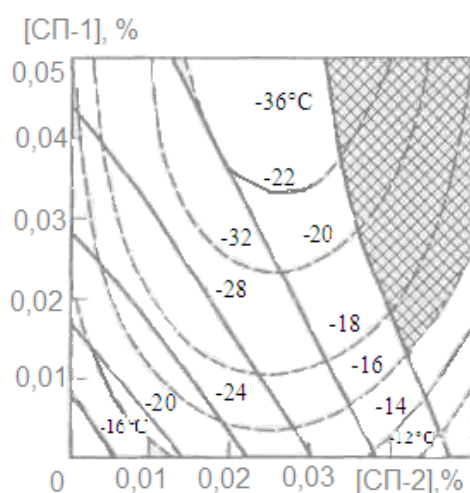
пунктир – присадкасиз ёқилғи.

Сополимерлар депрессорли хоссаларининг уларнинг молекуляр массасига боғлиқлигини (13- расм) кўриб чиқишдан шу нарса маълум бўлдики метилли ён занжирни сақлаган сополимерларнинг самарадорлиги бошқаларга караганда молекуляр массанинг ўзгаришга кўпроқ даражада боғлиқ бўлади. $M_n < 5 \cdot 10^3$ бўлганда бу сополимерлар ёқилғининг қотиш ҳароратини максимал пасайтиради, аммо филтрланишнинг охирги ҳароратига нисбатан улар самарасиздир. Молекуляр массанинг кейинчалик ошиши билан филтрланиш ҳарорати бўйича эса камаяди. $M_n=(8-12) \cdot 10^3$ диапазонда метилли ён занжирни сақлаган сополимерлар иккала кўрсаткич бўйича энг катта депрессорли фаолигга эга. Этиленнинг винилацетат билан сополимерларининг оптимал молекуляр характеристикалари ва уларнинг депрессорли хоссалари 5-жадвалда кўрсатилган [55]. Этиленнинг винилацетат билан сополимерларида алкилли тармоқланишларининг (айниқса метилли) борлиги сополимерларда винилацетатнинг миқдори кам бўлган самарали депрессорни олишга имкон беради. 5- жадвал.

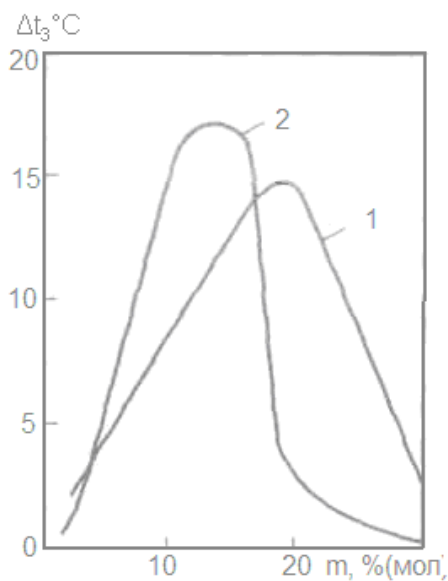
Дизел ёқилғиларда этиленнинг винилацетат билан тармоқланган сополимерларининг оптимал молекуляр характеристикалари ва депрессорли самарадорлиги.

Сополимерларда алкил гуруҳи	Оптимал параметрлар			0,05 % сополимерли ёқилғининг хоссалари	
	(BA) %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$CH_3/100CH_2$	$t_f, ^\circ C$	$t_k, ^\circ C$
Ёқилғи	-	-	-	-7	-17
	35-37	4-7	2	-26	-32
CH_3	30-32	7-9	7-11	-27	-47
$n-C_4H_9$	32-34	4-6	7-11	-27	-43

Юқорида кўрсатилганидек, қотиш ва филтрланишнинг охири хароратларини пасайтириш бўйича сополимерларнинг турли оптимумлари орасида келушивчанликга этиленнинг винилацетат билан иккита ҳар хил сополимерларининг композициясини ишлаб чиқиш йўли билан эришалади. Композицияларнинг оптимал концентрациялари ва таркиблари боғлиқликлари 14- расмда ифодаланган. Штрихланган соҳадан этиленнинг 26 ва 42 % винилацетат билан сополимерлари концентрацияларнинг турли уйғунлашувчи қотиш ва филтрланишнинг охири хароратларини тегишли равишда -36 ва -16 °C га пасайтиришга имкон беради [49]. Дизел ёқилғисига депрессор сифатида этиленнинг метил ва бутилметакрилатлар билан сополимерларини текширишда [18] шу нарса аниқландики (15- расм) қотиш харорати депрессиясига нисбатан сополимерларининг таркиби бўйича оптимум метил радикалидан бутилга ўтганда 12 дан 18 % (мол.) гача эфир занжирларига силжийди (охиргиларнинг массали миқдори иккала ҳолда ҳам тахминан 42 %ни ташкил қилади). Молекуляр массаси 3400 бўлган 26 % (8,8 % (мол.)) метилметакрилат занжирларини сақлаган этиленнинг метилметакрилат билан сополимерларининг ва 38 % [15, 6 % (мол.)] винилацетат занжирларини сақлаган этиленнинг винилацетат билан сополимерларнинг композициялари ўрганилган [19]. Ёзги дизел ёқилғисининг паст хароратли хоссаларини оптимал яхшилаш ёқилғига биринчи сополимерлардан 0,005-0,007 % ва иккинчисидан 0,04-0,05 % миқдорда бирга киритиш билан эришилади (16- расм).

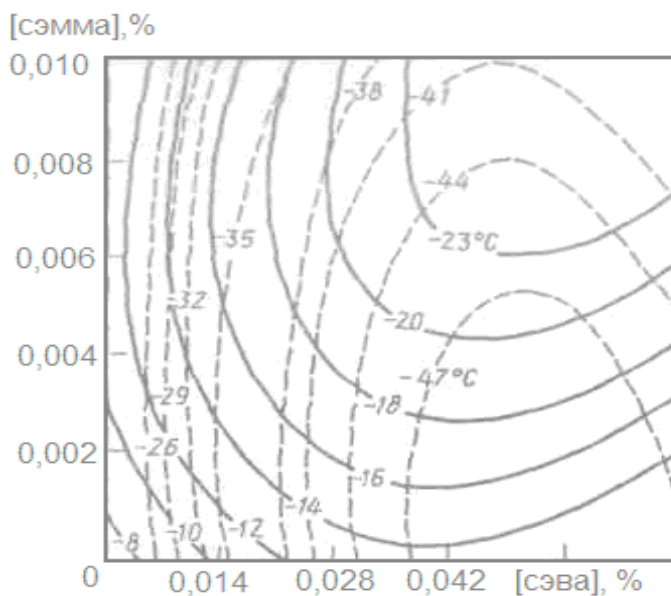


14- расм. Этиленнинг 26 (СП-1) ва 42 (СП-2) % винилацетат билан сополимерлари композицияси концентрацияси ва таркибининг ёзги дизел ёқилгиси филтрланишининг охирги ҳароратига (рақамли пунктир чизик) ҳамда қотиш ҳароратига (рақамли яхлит чизик) таъсири ($t_{\phi} = -5^{\circ}\text{C}$, $t_3 = -11^{\circ}\text{C}$).



15- расм. Этиленнинг метилметакрилат билан (1) ва бутилметакрилат билан (2) сополимерлар таркибининг 0,05 % сополимерли дизел ёқилгисининг қотиш ҳароратининг пасайиши Δt_k га таъсири.

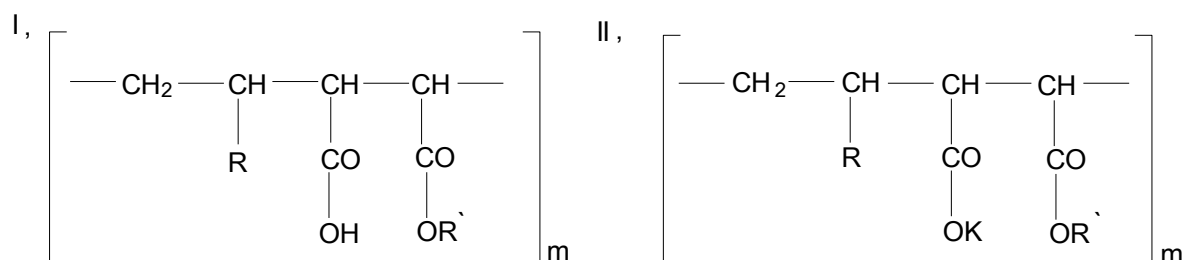
m_2 -сополимерларда эфир звеноларининг миқдори.



16- расм. Этиленнинг метилметакрилат ([СЭММА]) ва винилацетат ([СЭВА]) билан сополимерлари композициясининг концентрацияси ва таркибининг ёзги дизел ёқилгисининг филтрланиш охирги ҳароратига (рақамли яхлит чизиклар) ваа қотиш ҳароратига (рақамли пунктир чизиклар) таъсири ($t_{\phi} = -9^{\circ}\text{C}$, $t_3 = -17^{\circ}\text{C}$).

Дизел ёқилғиларига депрессор сифатида этилен-пропиленли сополимерларини ўрганиш молекуляр характеристикаларга боғлиқлигига қараб депрессорли фаолликнинг қуйидаги ўзгариш қонуниятларини аниқлашга ердан берди [22, 23]. Сополимерларда пропилен звеноларнинг миқдори 35 дан 45 % гача (мол.) ошиши билан 0,3 % сополимерли дизел ёқилғисининг қотиш ҳарорати депрессияси 25 дан 30 °С гача ошади. 38 % (мол.) пропиленли сополимерларнинг $(36-60) \cdot 10^3$ оралиғида молекуляр массасининг ўзгариши қотиш ҳароратининг депрессиясига деярли таъсир кўрсатмайди. Сополимерларнинг молекуляр-массали тақсимланиши қанча тор бўлса, шунча уларнинг депрессорли фаоллиги юқори бўлади, бу эса паст молекулали фракцияларнинг кичик самарадорлиги билан тушунтирилади. Сополимерларли ёқилғининг қотиш ҳароратининг депрессияси мономерли занжирларнинг ички молекуляр тақсимланишига боғлиқ бўлади: “пропилен блоклари структурасида “бош-дум” тури қанча кам бўлса, шунча депрессияланиш катта бўлади ва тескариси.

6-жадвалда α -олефиннинг моноалкил-ёки калийалкилмаминат билан эквомоляр сополимери молекуляр характеристикаларининг паст молекулали полиэтилен иштирокида оғирлашган дизелёқилғисининг филтрланишининг охириги ҳароратига таъсири тўғрисидаги маълумотлар кўрсатилган [Англия пат. 2129012, 1984 й.]. Бу маълумотлардан келиб чиқадики сополимерларда алкил гуруҳларнинг маълум уйғунлашувида ($R+R'=28-32$, шартда С атомларининг сони асосан 12-18), сополимер маълум молекуляр массага эга бўлганда ($m=14-29$, бу эса $8 \cdot 10^3-20 \cdot 10^3$ молекуляр массага тўғри келади) ва албата паст молекулали полиэтилен иштороки билан максимал депрессорли эффектга эришилади.



6- жадвал.

α -олефиннинг моноалкилмалеинат (I) ва калийалкилмалеинат (II) ва паст молекулали ($M_n=3600$) полиэтилен (ПЭ) билан сополимер композициясини 0,005 % концентрация миқдорида оғирлашган дизел ёқилғиларга киритганда унинг депрессорли хоссалари.

Атомларнинг сони C			m	t _ф , °C	
R	R`	R+R`		ПЭсиз	ПЭ билан
α – олифиннинг моноалкилмалеинат билан сополимери, I					
-	-	-	-	-2	-4
12	10	22	29	-1	-4
16	8	24	28	-1	-4
18	8	36	20	0	-4
21	16	37	31	0	-4
16	8	24	1	-1	-4
21	10	31	31	0	-6
18	12	30	20	0	-10
16	14	30	45	-1	-10
16	14	30	28	-1	-12
18	13	31	20	-1	-13
12	16	28	29	-2	-13
14	16	30	23	-1	-14
16	14	30	14	-2	-15
α – олифиннинг калийалкилмалеинат билан сополимери, II					
-	-	-	-	+5	-1
12	6	18	29	+4	0
21	20	41	31	+2	-1
18	14	32	20	+1	-6
18	10	28	20	0	-8
16	14	30	45	+2	-8
16	14	30	1	0	-9
14	16	30	27	+2	-10
16	14	30	14	+1	-10

16	14	30	28	0	-11
14	12	26	27	+3	-11
12	18	30	29	+2	-12
12	20	32	29	+2	-12

Полиметакрилат туридаги присадкаларнинг асосий молекуляр характеристикалари бўлиб молекуляр масса ва полимернинг молекуляр-массали тақсимланиш, алкил гуруҳининг ўлчами ва унинг молекуляр-массали тақсимланиши, сомономернинг борлиги (сополимерлар учун) ҳисобланади.

Полиалкил (C_{12} - C_{16}) метакрилатларнинг $(4,5-15,5) \cdot 10^3$ оралиғида молекуляр массаси 0,2-0,3 % присадкали ёзги ва қишги дизел ёқилғисининг қотиш ҳарорати депрессиясига таъсир қилмайди. Аммо алкил гуруҳларнинг ҳажмлари ўзгарганда (C_{12} дан C_{18} гача) шу нарса аниқландики, C_{12} алкилли полимерлар ёки уларнинг миқдори 33 % дан кўп бўлганда ёзги дизел ёқилғисида уларнинг самараси кам қишги ёқилғининг қотиш ҳарорати депрессиясига алкил гуруҳининг ўлчами деярли таъсир қилмайди. Алкилметакрилатларнинг винилацетат ёки стирол билан сополимерларида алкил гуруҳи узунлигининг C_1 дан C_{16} гача ошиши сополимерларнинг қотиш ҳароратига нисбатан ҳам, филтрланишнинг охириги ҳароратига нисбатан ҳам, филтрланишнинг охириги ҳароратига нисбатан ҳам депрессорли самарадорлигининг ошишига ёрдам беради [27].

Алкилметакрилатлар ва уларнинг винилацетат билан сополимерларининг молекуляр-массали тақсимланишнинг турли дизел ёқилғиларда нормал алканларнинг борлиги билан боғлиқ бўлган депрессорли хоссаларга таъсирини текшириш [56] қуйидаги қонуниятларни аниқлашга имкон берди. $(20-46) \cdot 10^3$ оралиғида молекуляр масса ва унинг полидисперслиги (2 дан 12гача) алкил (C_{16} - C_{20}) метакрилатларнинг винилацетат билан сополимерларининг депрессорли хоссаларига кам таъсир кўрсатади. Аммо алкилметакрилатларнинг уларнинг винилацетат билан сополимерларидаги молекуляр-массали тақсимланиш депрессорли

хоссаларга кучли таъсир кўрсатади бу эса 7-жадвалнинг маълумотлари билан ифода этилган. Л навли дизел ёқилғиси учун энг самарали депрессор бўлиб $C_{12}-C_{16}$ алкил метакрилатнинг сополимери, энг самарасизи эса – $C_{16}-C_{20}$ ҳисобланади. З навли дизел ёқилғисида энг катта фаолликни $C_{12}-C_{16}$ алкилметакрилатнинг сополимери, кичик фаолликни эса $-C_{16}-C_{20}$ намаён қилади; охиргиси эса оғирланган фракцион таркибли ёқилғида энг самарали экан. Олинган натижалар асосида хулоса қилиш мумкинки депрессорларнинг оптимал самарадорлиги алкилметакрилатли сополимерларнинг ва дизел ёқилғилар н-алканларининг молекуляр-массали тақсимланишининг максимал мос келиш ҳолатида эришилади.

Нефтни қайта ишлаш қолдиқлари бўлган смолали – асфалтен туридаги депрессорлар молекуляр характеристикаларининг уларнинг самарадорлигига таъсири тўғрисидаги маълумотлар жуда камдир, эҳтимол сабаби объектларнинг таркиби ва кимёвий тузилиши мураккаблигидир. Бу депрессорлар фаол компонентлари бўлиб асфалтенлар ҳисобланади. Табиати жиҳатдан яқин бўлган қолдиқларнинг депрессорли эффекти асфалтенларнинг миқдorigа тўғри пропорционаладир [29,30]. Масалан, иккита крекинг-қолдиқдан асфалтенларнинг миқдори кўп бўлган дистиллятли крекинг- қолдиқ юқорироқ депрессорли самарадорликга эга ва оксидланган қолдиқлар (битум, инден-кумаронли смола) қаторида ҳам депрессорли фаолликнинг асфалтенларнинг миқдorigа тўғридан-тўғри боғлиқлиги аниқлаган. Термоишлов ёрдамида амалга ошириладиган гудроннинг депрессорли хоссаларини яхшилаш ҳам асфалтенлар миқдорининг ошиши билан боғлиқ бўлади. Асфалтенларнинг тузилиши ҳам катта аҳамиятга эга. 7- жадвал

Алкил гуруҳи	0,05 % сополимер билан дизел ёқилғиларнинг хоссалари					
	Е нави		Қ нави		ОФТ*	
	t_{ϕ}, C^0	t_{κ}, C^0	t_{ϕ}, C^0	t_{κ}, C^0	t_{ϕ}, C^0	t_{κ}, C^0
-	-8	-13	-19	-40	+3	-7
$C_{12}-C_{16}$	-15	-32	-42	-64	+1	-22
$C_{12}-C_{16}$	-10	-26	-29	-54	-5	-24
$C_{16}-C_{18}$	-20	-37	-39	-58	-2	-22

5 % винилацетатнинг алкиметакрилатлар билан сополимерларининг ($M_n=20 \cdot 10^3$)депрессорли хоссалари.

*-оғирлашган фракцион таркибли.

Асфальтенларнинг миқдorigа қараб хулоса қилганда битум билан инден-кумаронли смола (29 ва 26 % асфальтен)лар энг яхши депрессорлар бўлиши керак, аммо уларнинг депрессорли самарадорлиги асфалтенларнинг миқдори уларникидан кам бўлган баъзи қолдиқларнинг самарадорлигига караганда пастроқ бўлади, бу уларнинг кимёвий тузилишидаги фарқ билан тушунтиралади [48]. Ғарбий Сибир нефтининг оғир қолдиқларидан ажратиб олинган асфалтенлар юқори конденсирланган структурага эгадирлар, арлаш нефтьнинг худди шундай фракциясидан ажратиб олинган асфалтенларда эса узун алкилли радикалларнинг миқдори анча кўп бўлади, эҳтимол шу нарса охиргиларнинг депрессорли самарадорлигининг юқорилилигини белгиласа керак [49].

3.3. Присакаларни қўллашнинг техник-иқтисодий аспекти

Дизел ёқилғиларнинг навларини (ёзги, қишги, арктик) паст ҳароратли хоссалар бўйча аниқлайдилар, бу навлар бўйича товар маҳсулотнинг улгуржи нархларининг дифференциацияси ўтказалади [51]. Мамлакатимизнинг асосий иқлим районлари учун ўртача ҳарорат 10°C бўлган йил давомидаги кунлар сони автотрактор ва бошқа мобил техника учун, баъзи узоқ районларда эса автоном дизел электростанциялар учун паст ҳароратда қотадиган дизел ёқилғиларни ишлатишнинг юқори даражасини белгилайди. Шунинг учун ишлаб чиқариладиган дизел ёқилғисининг тахминан 30 % қишги ва арктик навли бўлиши керак. Амалда бу эҳтиёж тахминан 40 %га қондирилади [77].

Қишги мавсумда автотрактор техникасини ёзги дизел ёқилғисидида эксплуатация қилиш фильтр ва қувуоларда парафин кристалларининг тиқилиши, ишга тушириш даврининг ошиши ва двигателни ишлатиб туриш зарурлиги билан мураккаблашган. Бу дизел ёқилғиси сарфини оширади.: ҳарорат -2°C бўлганда 12 %гача, -30°C бўлганда 30 %гача. Қишги ва арктик

навларнинг танқислиги истеъмолчилар томонидан ёзги дизел ёқилғисининг керосин ёки бензин билан аралшмасини ишлатишига олиб келади. Бу аралшмаларнинг қотиш ва лойқаланиш ҳароратлари ҳамда вақт юқори ҳароратда қотадиган дизел ёқилғисининг кўрсаткичларига яқин бўлганлиги сабабли суюлтириш учун 50 %гача енгил дистиллятларни ишлатишга тўғри келади. Натижада, двигателларнинг эскириши кучаяди, ёқилғининг цетан сони пасаяди.

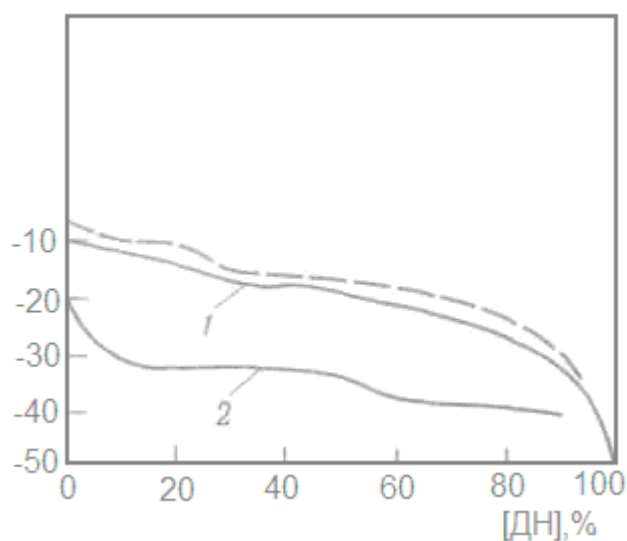
Ҳозирги вақтгача паст ҳароратда қотадиган (қишги) дизел ёқилғиларнинг саноат миқёсида олиниши қуйидаги асосий усулар билан олинади [53]: 1) ёзги дизел ёқилғиларнинг фракцион таркибини енгиллаштириб; 2) н-алканларни карбамидли, адсорбцион ёки микробиологик депарафинлаш билан йўқотиш; 3) гидрогенлаш йўли билан н-алканларни бошқа синф углеводородларига айлантириш. Аммо бу усулларнинг ҳаммасида ҳам камчиликлар бор. Улардан энг асосийсиси-дизел ёқилғилари ресурсларининг камайиши ва уларнинг аъзи бир эксплуатацион хоссаларининг ёмонлашиши, хусусан цетан сонининг пасайшидир. Депессорли присадкаларни қўллашга асосланган усул бу камчиликлардан холи. Шунини таъкидлаб ўтиш керакки, охириги йилда нефт ёқилғиларининг ресурсларини максимал ишлатиш омили алоҳида муҳимлик касб этади.

[54] ишда этиленнинг винилацетат билан сополимерининг ксилолдаги 50 %ли эритмасида таркиб топган ВЭС-238 депрессорли присадкани ишлабчи чиқариш ва қўллаш иқтосодиёти тўғридаги маълумотлар келтирилган. Бу присадкани ишлаб чиқариш учун хомашё саноат миқёсида ишлаб чиқарилади. Дизел ва керосинли фракцияларни аралаштириш вариантыга нисбатан присадкаларни қўллашдаги қўшимча сарфлар карбамидли депарафинлаш жараёнини амалга оширишдаги сарфлардан анча камдир [54].

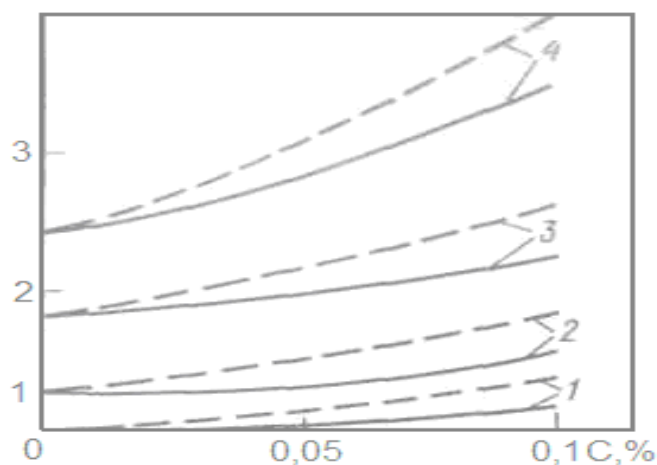
Ёзги дизел ёқилғиси асосида олинадиган депрессорли присадкали қишги дизел ёқилғисини (ТУ 38.101889-81) ҳаво ҳарорати -15 ёки -20 °Сдан паст бўлмаган районларда ишлатиш мумкин. Бунинг учун энг маъқул

районларда бўлиб Белоруссия ва Прибалтика ҳамда Украина ва Молдавия ҳисобланади. Кўрсатилган фишги дизел ёқилғиси бу районларда ишлатилиши унинг умумий ишлаб чиқаришидан тахминан 20 % ташкил қилади [52].

Депрессорли присадкали қишги дизел ёқилғисини ишлатиш районларини кенгайтиришни ва демак унинг ишлаб чиқариш ҳажмини оширишни бу ёқилғига бир оз миқдорда паст ҳароратда қотадиган компоненти қўшиши билан амалга ошириш мумкин.



17- расм. Ёзги дизел ёқилғиси билан денормализатнинг аралашмасидаги денормализат миқдорининг присадкасиз (1) ва 0,05 % ECA-5920 присадкали (2) аралашманинг филтрланишининг охирги ҳарорати t_f га таъсири.



18- расм. ВЭС-238 (яхлит) ва парадин-25 (пунктир) присадкалар С концентрациясининг дастлабки турли K_f ли дизел ёқилғиларининг филтрланиш коэффициентиға таъсири: 1- 1,0; 2-1,3; 3-1,8; 4-2,4.

Бу жараён 17- расмда адсобцион депарафинлаш маҳсулоти бўлган денормализат (қотиш ҳарорати -450 дан -60 °Сгача, лойқаланиш ҳарорати -35 дан -50 °Сгача) ва ёзги ёқилғининг аралашмалари учун намойиш этилган. Юқори ва паст ҳароратда қотидиган компонентлар қўшилганда дизел ёқилғиларнинг паст ҳароратли хоссаларининг ўзгариши аддитивлик қондасига бўйсинмайди-уларнинг қийматлари юқори ҳароратда қотадиган компонент томонига силжийди. Аммо ёқилғида депрессорли присадканинг борлиги ёқилғи филтрланишининг охириги ҳароратининг юқори – ва паст қотадиган компонентлар нисбатига боғлиқлигининг характери тубдан ўзгартиради: филтрланишнинг охириги ҳарорати паст қотадиган компонент томонига сижийди. Бу паст қотадиган компонентдан бир оз қўшиб присадканинг миқдорини пасайтиришга ва лойқаланиш ҳарорати ва ёқилғи филтрланишининг охириги ҳарорати орасидаги талаб қилинаётган фарқни таъминлашга имкон беради [59].

Дизел ёқилғисига депрессорли присадкадан 0,1 % киритилиши унинг филтрланишининг охириги ҳароратини 12дан 1 °Сгача пасайтиради, бу эса ёқилғига бензин ва реактив ёқилғидан таркиб топган аралашмдан 20 % киритилишига тенгдир. Депрессор ва эритувчининг бир вақтнинг ўзида киритилиш филтрланишнинг охириги ҳароратини -20 °Сгача пасайтиради [55].

Депрессорли присадкаларни ишлатишда шу нарсага эътибор бериш керакки присадкали ёқилғининг филтрланиш коэффициенти 3дан юқори юўлмаслиги керак.

[56] ишнинг муалифлари томонидан аниқланишича бу кўрсаткичга ёқилғига киритилаётган присадкаларнинг сони ҳам, дастлабки ёқилғининг тозаллиги ҳам таъсир қилади (18-расм). Дастлабки ёқилғининг тозаллиги ёмонлашса ёки присадканинг концентрацияси ошса филтрланиш коэффициенти ошади, баъзи уйғулшишларда мумкин бўлган меъёрлардан юқори бўлади.

Эҳтимол, бу сополимерларда юқори молекуляр фракцияларнинг ва ёқилғида мавжуд бўлган ифлосланишларнинг таъсирини оширадиган сополимернинг сирт-фаол хоссалари борлиги билан белгилангандир.

Дизел ёқилғиларнинг паст ҳароратли хоссаларини иккита яхшилаш усулини солиштирганда – керосинли фракция билан суюлтириш ва депрессорли присадкаларни киритиш – шу нарса аён бўлдики [57], ҳатто присадкаларни қабул қилиши ёмон бўлган ёқилғилар учун ҳам қилинадиган сарфларнинг нархи керосинли фракциянинг нархига тенг бўлади. присадкаларга сезгир бўлган ёқилғилар ҳолида эса, ёқилғиларнинг депрессор билан ишлатиш усули катта иқтисолий афзалликларга эга.

Бир қатор ҳолларда депрессорли присадка ва эритувчининг биргаликда ишлатилиши мақсадга мувофиқдир. Таъкидланганидек н-алканларнинг тақсимланиши ва миқдори кўп бўлган ёқилғилар присадкаларга мойиллиги кам эканлиги билан характерланади. Бундай ёқилғиларни енгил углеводородли дистиллятлар билан суюлтириш юқори молекуляр н-алканларнинг миқдорини пасайтиради ва уларнинг молекуляр-массали тақсимланишини кенгайтиради, бу эса ўз навбатида ёқилғининг присадка таъсирига сезувчанлигини ошириши ва бир вақтнинг ўзида ёқилғининг лойқаланиш ҳароратини пасайтириши керак. Дизел ёқилғилар (н-алканларнинг нисбатан тор тақсимланишли юқори молекуляр н-алканларнинг миқдори кўп бўлган ёқилғиларнинг 5та намунаси), эритувчилар(бензин, керосин ва н-алканларнинг миқдори кам бўлган паст ҳароратда қотадиган дизел ёқилғиси) ва депрессорли присадкаларнинг турли комбинациялари билан текширишлар ўтказилган. 7-жадвалда ёқилғи ва эритувчиларнинг хоссалари келтирилган. Учта депрессорли присадкаларни қўлладилар:

I) молекуляр массаси 10800 бўлган этиленнинг (73 %) винилацетат (27 %) билан статистик сополимерининг 46 %ли эритмаси;

II) молекуляр массаси 6800 бўлган этиленнинг (75 %) винилхлорид (25 %) билан статистик сополимерининг 50 %ли эритмаси;

III) молекуляр массаси 36000 бўлган этиленнинг (94 %) винилацетат (6 %) билан сополимерининг 49 %ли эритмаси ароматик углеводородлар билан аралашмасида. Барча ҳолларда синергик эффект кузатилади: присадканинг эритувчи билан биргаликда ишлатилиши ҳар қйсисини алоҳида ишлатганда олингай йиғинди натижасига қарқганда каттароқ самара беради. Буни молекуляр массаси 10800 бўлган этиленнинг 27 % винилацетат билан сополимери асосида депрессорли присадканинг (концентрацияси 0,3 %) самарадорлиги бўйича маълумотлар билан намоиш этиш мумкин (ёқилғиларнинг белгиланиши 7- жадвалда келтирилганларга тўғри келади):

Шуни кўриш мумкинки, суюлтирувчисиз присадкалар самарасиз ёки кам самаралидир; присадка 3 энг самаралидир, лекин унинг сарфи 2 марта кўп (0,6 %). Исталган суюлтирувчининг концентрацияси ошиши билан филтрланишнинг охирги ҳароратининг депрессияси ошади, бунда бензин билан суюлтириши самаралироқдир.. аммо бензинни ишлатиш мақсадга мувофиқ эмас, чунки у дизел ёқилғиларнинг цетан сонини пасайтириб, ёнғин содир бўлиш хавфини оширади. Двигателда ўтказилган синовлар шу нарсани исботладик депрессорли присадкалар ва суюлтирувчиларни биргаликда ишлаганда двигател эксплуатациясининг минимал ҳароратига уларнинг таъсирининг синергизлига эришилади.

7- жадвал. Синалган дизел ёқилғилари ва суюлтирувчиларнинг хоссалари.

Кўрсаткич	Ёқилғиларнинг намуналари					Суюлтирувчилар		
	A	B	C	D	E	Керосин	Дизел ёқилғиси	Бензин
$t_n, ^\circ\text{C}$	-4	-8	-15	-12	-17	-47	-35	-
$t_k, ^\circ\text{C}$	-13	-15	-23	-23	-32	-50	-57	-
Фракцион таркиби, $^\circ\text{C}$								
н.к	187	172	155	209	208	178	189	31
10 %	235	254	217	254	237	198	220	47
50 %	270	292	267	284	271	218	278	108
90 %	320	329	313	320	313	247	327	178
н.к	346	348	337	342	334	273	341	222

н-алканлар- нинг миқдори С атомларнинг сони, %								
8	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,2	0,0	-
9	0,0	0,1	0,2	0,0	0,1	0,4	0,0	-
10	0,3	0,2	0,5	0,1	0,4	1,7	0,8	
11	1,1	0,3	1,8	0,2	0,7	4,5	1,0	
12	2,7	0,4	2,1	0,8	2,0	5,8	1,0	
13	4,4	1,1	2,7	1,9	2,4	5,0	1,7	
14	6,2	2,0	3,0	3,3	2,8	3,2	2,1	
15	4,6	3,5	3,8	5,6	4,1	1,6	1,1	
16	4,5	5,2	3,4	6,7	4,5	0,9	1,1	
17	4,0	3,5	2,6	4,3	3,5	0,3	0,9	
18	2,6	2,5	1,9	2,9	2,8	0,1	0,9	
19	2,4	2,6	1,6	2,4	2,4	0,0	1,0	
20	1,6	1,6	0,8	1,7	1,4	-	0,8	
21	1,6	1,4	0,2	1,7	0,7	-	0,3	
22	0,9	1,5	0,1	0,8	0,2	-	0,1	
23	0,5	0,4	0,0	0,4	0,1	-	0,0	
24	0,2	0,2	-	0,1	1,0	-	-	
25	0,1	-	-	-	-	-	-	

Присадканинг киритилиши одатда ёқилғи қоти ҳароратини пасайтириш учун ишлатиладиган бензиннинг катта миқдорини қўшилишини истисно қилади. Иқтисодий самара бир турдаги дизел ёқилғиларни ишлаб чиқаришда ректификацион колонналарда режимларнинг яхши стабилланиши билан белгиланган. Паст ҳароратларда ўтказилган эксплуатацион синашлар шуни кўрсатдики, айтиб ўтилган присадкали ёқилғи присадкасиз ёқилғига қараганда дизелларда тўлиқроқ ёнади. Аниқланишича, НМ-4 ёқилғиси 200 °Сгача ҳайдаладиган камида 13 % углеводородларни сақлаши керак, ёқилғининг 90 % эса кўпи билан 330 °Сгача ҳайдалиши керак. бундай шароитларда ЕСА-5920 депрессорли присадканинг минимал концентрацияси

(0,01-0,05 %) филтрланишнинг охирги ҳарорати -15°C дан юқори бўлмаган НМ-22 қишги дизел ёқилғисини олишни таъминлайди.

Тадқиқотчилари томонидан [58,59, 60] шу нарса кўрсатилганки, дизел ёқилғиси фракцион таркибининг $380-400^{\circ}\text{C}$ гача оғирлашиши ёқилғи филтрланишининг охирги ҳароратига этиленнинг винилацетат билан сополимери асосдаги присадкаларнинг таъсир этиш самарадорлигининг ошишига ёрдам беради. Германияда этиленнинг винилацетат билан сополимери асосида депрессорли присадкалар (лейназол, ВЭС-238)ни сақлаган қайнаш ҳароратининг охири юқори бўлган оғирлашган дизел ёқилғиларнинг эксплуатацион синовлари ўтказилган [61]. Ёқилғининг 6-цилиндрли дизел двигателида синовлар шуни кўрсатдики, присадкаларнинг киритилиши ҳисоблаш шароитида ёқилғининг сарфи ва юқланганлигига таъсир кўрсатмайди. Бу тўғрисида салт юришда (холостой ход) “ҳаворанг туташ” (голубое дымление) деб номланган мисол даолат беради. Ажралиб чиқаётган ҳаворанг тутун углеводородларнинг тўлиқ ёнмаганлигининг белгисидир.

Присадкали дизел ёқилғисида ишлайдиган двигателнинг совуқ тартида ҳаворанг тутун тез йўқолади, яъни присадкали ёқилғи қисман юқланган соҳанинг пастида яхшироқ ёниб тугайди, бу эса бир вақтнинг узида ёқилғи сарқининг кузатиладиган пасайиши билан келишилади (дизел ёқилғиси қовушқоқлигининг бир оз ошиши дизел ишлаб чиқарувчиларнинг манфиатларига тўғри келади). Ўтказилган синовлар асосида юқори ҳароратда қайнайидиган дизел ёқилғини Германияда жорий қилиш учун асосий дастлабки шароитлар яратилди. Нефтни қайта ишлаш корхоналарида зарур бўлган меъёрлаш қурилмаларини ўрнатгандан кейин этиленнинг винилацетат билан сополимери асосдаги депрессорли присадкали оғирланган дизел ёқилғиларни ишлаб чиқариш бошланган, бу эса мамлакатда дизел ёқилғлари ресурсларини оширишга имкон берди [62].

[63] ишнинг муаллифлари томонидан шу нарса аниқланганки, депрессорли присадка ёрдамида, айнан ВЭС-238, оғирлашган дизел ёқилғиларнинг кенг кўламда ишлаб чиқариш муаммосини ечиш мумкин, чунки уларга кичик доза (миқдор)да присадкаларни киритиш ёқилғиларнинг паст ҳароратли хоссаларини анча яхшилайдди. Дизелларда ёқилғиларни ишлатиш шароитларини гавдалантирадиган ўтказилган лаборатория ва стендли синовлар натижалари 8-жадвалда келтирилган. Қайнаш ҳарорати юқори бўлган дизел ёқилғилар паст ҳароратли хоссалар бўйича қабул қилинган стандартларга жавоб бермайди. Аммо ВЭС-238 присадкадан 0,05 % киритилса оғирлашган ёқилғиларнинг паст ҳароратли кўрсаткичлари дизел ёқилғиларнинг ёзги навлари даражасигача яхшиланишига эришилади. Лойқаланиш ҳарорати бундан мустасно, аммо шу ишда кўрсатилишича, ёқилғиларни ишлатилишининг ҳарорат чегараларини олдиндан айтиш учун t_n яроқлилиги энг камдир.

Дизел ёқилғиларнинг оғирлашувини депрессорли присадкаларни ишлатиш ҳисобиги амалга ошириш мақсадга мувофиқдир, чунки бунда нафақат ёқилғи ресурслари ошади, балки нефтдан олинадиган мотор ёқилғиларининг умумий чиқиши ҳам ошади.

Яхшилانган паст ҳароратли хўжалик печ ёқилғиларни олиш учун депрессорли присадкаларни қўллаш анча муҳимдир. Шу мақсадда иккита депрессор ВЭС-238 ва ПМА-Д [15]ларнинг самарадорлиги текширилган.

ВЭС-238 қотиш ҳароратини 18-19 °Сга пасайтиради, ПМА-Д эса 2-13 °Сга, шу билан бирга охиргисининг энг паст самардорлиги уни термокрекинг дистилятига (2 °С) ва дизел ёқилғиси (6 °С) билан аралшмасига (1:1) киритилганда кузатилади;

ВЭС-238 филтрланишининг охирги ҳароратини 11-14 °Сга, ПМА-Д эса 3 °Сга пасайтиради.

Депрессорли присадкали оғирлашган дизел ёқилгиларнинг таркиби ва паст ҳароратли хоссалари.

Ёқилғи	Фракцион таркиб, °C					Цетан сони	Ҳарорат, °C		
	н.к	10 %	50 %	90 %	96 %		t _п	t _ф	t _к
Ёзги дизел, намуна 1	195	241	292	349	362	53	-8	-10	-16
Ўшани ўзи, оғирлашган	192	242	291	363	-	56	2	-1	-6
Ўшани ўзи, оғирлашган 0,05 % ВЭС-238 билан	192	242	291	363	-	56	1	-5	-18
Ёзги дизел, намуна 2	221	247	282	336	360	51	-9	-11	-17
Ўшани ўзи, оғирлашган	214	247	297	361	-	52	6	3	-7
Ўшани ўзи, оғирлашган 0,05 % ВЭС-238 билан	241	247	297	361	-	52	5	0	-15

Қишги навни олиш учун бу присадкадан 0,025-0,05 % керак бўлади. Саратов нефтни қайта ишлаш заводида тажриба шароитида қотиш ҳарорати -16 °C бўлган ёқилғи асосида қотиш ҳарорати -27 °C бўлган 0,02 % ВЭС-238 присадкали печ ёқилғисининг намунаси олинган. Қолган кўрсаткичлар присадка киритилиши билан ўзгармаган. ВЭС-238 депрессорли присадканинг хўжалик иситиш аппаратларининг ишлатиш сифатига таъсирини текшириш аппаратларнинг асосий иссиқлик-техник ва санитария-гигиена кўрсаткичлари бунда ёмонлашмаслигини кўрсатади. Присадканинг киритилиши ёқилғининг барқарор етказиб туриш ҳароратини -16дан -27 °Cгача пасайтиришга имкон

берди. Синовлар натижаси бўйича ТУ 38.101656-75га ёқилғига ВЭС-238 депрессорли присадкани қўшишни рухсат берадиган ўзгартирилиш киритилган [64].

Дистиллятли ёқилғиарга газойлларни жалб қилишга йўл бермайдиган асосий омиллар бўлиб тўғри келмайдиган паст ҳароратли хоссалар ҳисобланади (одатда газойл 10-15 °С қота бошлайди). Бу хоссалар саноат синовларидан ижобий натижаларини кўрсатган полимер депрессорли присаддан 0,1 %гача бўлган миқдорда газойлга киритиш натижасида анча яхшиланади [66-70].

Юқорида баён этилганлар депрессорли присадкаларни қўллаш йўли билан дизел ёқилғиларини оғирлаўтиришнинг ҳақиқий истикболлари тўғрисида даолат беради, бу эса ҳозирги ёқилғи-энергетик ресурсларни тежаш шароитида жуда актуалдир. Яна маълум ёқилғи-иқтисодий аҳамиятга қўидаги нарсалар эга бўлади: бир қатор ҳолларда епрессорли присадкалар кўп функционалли таъсирга эга, бунинг натижасида двигателларнинг ёқилғи тежамкорлиги ошади, клапанлар ва насос форсункаларда қурумнинг ҳосил бўлиши минимумгача пасаяди ва ёқилғи филтрларининг хизмат муддати ошади.

3.4. Дизел ёқилғилари учун маҳаллий чиқиндилардан депрессор присадкалар олиш ва уларни физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш

Ҳозирги вақтда саноати ривожланган мамлакатларда ҳамма нефт маҳсулотларининг турлари фақат присадкалар қўшиб ишлатилади, улар нефт маҳсулотларининг эксплуатацион хоссаларини сезиларли даражада яхшилайди, ҳамда улар сарфини камайтиради ва механизмлар ишлаш ресурсларини оширади. Шу сабабли юқори самарадорликка эга бўлган депрессор присадкаларни маҳаллий чиқиндилар асосида ишлаб чиқариш технологиясини яратиш зарур [71].Полиметилметакрилатлар асосидаги присадкалар қўшилган дизел ёқилғилари ёнганида қолдиқ қолмаслиги, захарли эмаслиги, нефт маҳсулотларига кимёвий мойиллиги, кам учувчанлиги билан фарқ қилади.

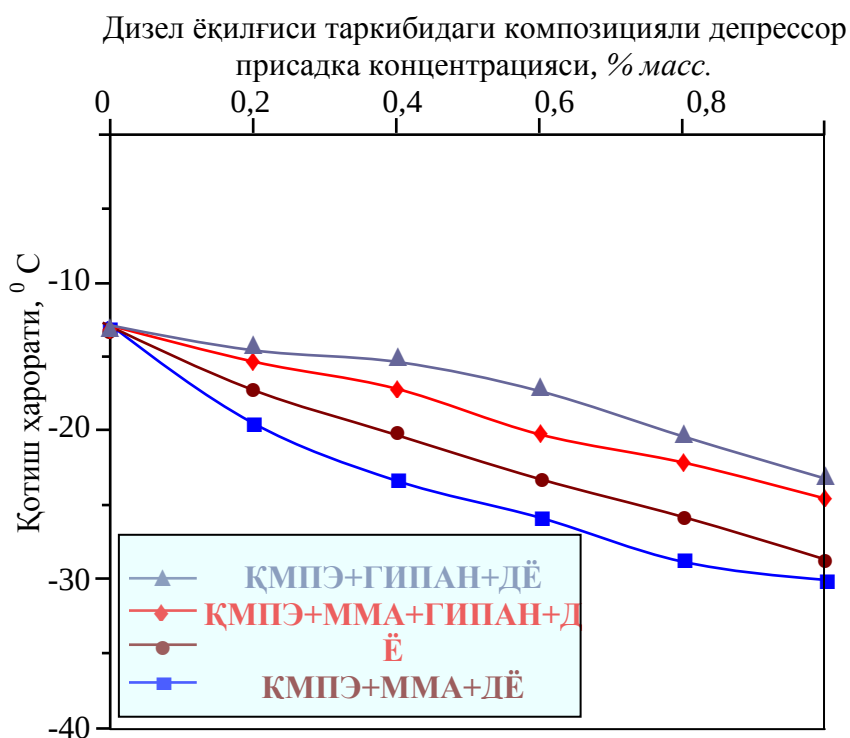
9-Жадвал. Полиэтилен ва полиметилметакрилат асосида олинган депрессор присадкалар қўшилган дизел ёқилғиларини физик-механик хоссалари

Кўрсаткичлар	Дизел ёқилғиси Dts 989: 20 01	ПБОО	ПБОТ	ПБТО	ПБТТ
Цетан сони	45	53	55	56	58
Фракцион таркиби: 50% дан юқори бўлмаган ҳароратда ҳайдалади °C 96% ли ҳайдалади °C	280 360	259 355	258 354	256 356	255 356
Кинематик қовушқоқлиги 20 °C: кВ.мм/с (сСТ) да	3,0-6,0	4,6	4,3	4,2	4,0
Музлаш ҳарорати °C дан юқори бўлмаган	-10	-24	-26	-27	-29
Хираланиш ҳарорати °C ўртача климатик зонада юқори бўлмаган	-5,0	-8	-10	-12	-13
Ёқилғида олтингугуртни масса улуши : % юқори бўлмаслиги керак	0,2	0,13	0,14	0, 16	0,32
Сувда эрийдиган кислота ва ишқорларни миқдори	мавжуд эмас				
100 см ³ ёқилғида мавжуд смолани концентрацияси мг	40	34	29	28	27
100 см ³ ёқилғида кислоталиги КОН мг	5,0	мавжуд эмас			
Йод сони 100 г ёқилғида	6,0	4,2	4,0	3,8	3,6
Кулланиш, % да	0,01	0,001	0,001	0,001	0,001
Коксланиши	0,02	0,016	0,014	0,012	0,010
Филтрланиш коэффиценти	3,0	2,1	1,7	1,5	1,4
Механик аралашмалар миқ-дори	мавжуд эмас				
Сувнинг миқдори, % масс.					
Зичлиги 20 °C: кг/м ³ , да	860	841	836	831	827

Бундан ташқари полиметилметакрилат присадкалар полимер присадкаларни бошқа турларидан тубдан фарқ қилиб полимеранологик ўзгаришлар синтезида кимёвий модификацияланишга енгил учрайди, бу ўз навбатида маҳсулотга янги бебаҳо физик-кимёвий хоссаларни беради.

Қуйи молекуляр полиэтилен ва метилметакрилатни чокланган маҳсулотини гидроксиметилбензоксазолтион билан этирефикациялаб депрессор присадкалар синтез қилинди. “Шўртангаз” чиқиндиси полиэтиленни сода эритмасида қайнатиб тозаланди. Сўнгра қуйи молекуляр полиэтилен углерод (IV)-хлоридда эритилди, унга динитрилазоизомой кислотаси инциатори солиб 80 °С гача қиздиргандан сўнг метилметакрилат солинди ва 5 соат давомида аралаштирилди. Ҳосил бўлган этанол ёрдамида чўктирилди, уни филтрлагандан сўнг доимий оғирликка келгунча 60 °С ҳароратда вакуум қуритиш шкафида қуритилади.

Дизел ёқилғисининг қотиш ҳароратини ундаги композицион депрессор присадкалар билан боғлиқлиги графиги.



Ишлаб чиқарилган усулда полиметилметакрилат асосида олинган присадка (ПМП) дизел ёқилғиларини қотиш ҳароратини пасайтириш учун ишлатилади ва технологик қурилмаларда ва узатиш турубаларида юқори молекуляр бирикмалар қолдиқларини ҳосил бўлишини олдини олади.[72-74].

Шундай қилиб, ПЭММАБОТ асосида синтез қилинган депрессор присадкаларни (присадка) текшириш натижалари шуни, кўрсатдики дизел ёқилғилари қотиш ҳарорати камайиши SAP 110 (Англия) маълум присадкага нисбатан 2,8 маротоба юқоридир (-28 °С). Аниқланишича, янги депрессор

присадкалар (присадка) паст ҳароратда қотиш тавсифини яхшилайдиган, шунингдек, тайёрланган дизел ёқилғисини физик- кимёвий ва технологик хоссалари Dst 9892001 стандарти талабларига тўла жавоб беради.

III.Боб бўйича хулоса

1.Маҳаллий хом ашё ва уларнинг чиқиндилари асосида дизел ёқилғисини депрессор присадкаларни синтез қилинди ва уларнинг олиниш технологиясини ишлаб чиқилди.

2. Полиметакрил кислотаси ва полиметилакрилат полимер перепаратлари асосида дизел ёқилғилари учун депрессор присадкалар синтез қилинди ва уларнинг олиниш ва ишлатилиш технологиялари яратилди.

3. Комплекс изланишлар натижасида присадкаларни лаборатория шароитида синтез қилишнинг қулай усули ишлаб чиқилди, уларнинг хоссаларига турли омиллар таъсири ўрганилди. **Кўриб чиқилдики**, присадкалар депрессор хоссаси уларнинг молекуляр массасига боғлиқ бўлмасдан, полимер тури ва тузилишига боғлиқ экан. **Кўрсатилишича** гомополимерларга нисбатан сополимерлар, ҳамда учламчи сополимерлар нисбатан юқори депрессор хоссаларни намаён этади.

4.Синтез қилинган депрессор присадкалар Бухоро нефтни қайта ишлаш заводи ишлаб чиқарадиган дизел ёқилғисига қўшиб синовдан ўтказилди. Депрессор присадкаларни маҳаллий чиқиндилар асосида лаборатория шароитида олиниш усуллари ишлаб чиқариш йўлга қўйилмоқда.

ХУЛОСАЛАР:

1. Присадкалар туғрисидаги умумий маълумотлар тўпланди ва қиёсий таҳлил этилди.

2. Полимер присадкалар хоссалари тавсифланди ва бошқа турдаги присадкалардан афзаллиги тушинтирилди.

3. Полиметакрил кислотаси билан гетероҳалқали бирикмаларнинг гидроксиметил ҳосиласи билан этерификациялаб полиэфирлар синтез қилинди. Этерификациялаш жараёнига турли омиллар: катализатор концентрацияси ва табиати, жараёни давомийлиги, дастлабки компонентлар нисбати таъсири ўрганилди. Олинган маҳсулотларининг хоссалари потенциометрия, ИҚ- ва ПМР – спектроскопия ёрдамида ўрганилди.

5. Синтез қилинган полиметакрилатларнинг дизель ёқилғиларини қуйи ҳароратдаги хоссаларга таъсири ўрганилди. Тажриба натижалари шуни кўрсатдики, депрессор присадкалар ёзги дизел ёқилғилари қуюлиш ҳарорати (10-17 °C) ни 20-27 °C гача пасайтирди, бу ушбу депрессор депрессорлар қўшилаган дизел ёқилғиларни Республикамиз минтақасида ишлатиш мумкин эканлигини кўрсатади.

Фойдаланилган адабиётлар рўйхати

1. Ўзбекистон Республикаси президенти Ислом Каримовнинг 2011 йилнинг асосий якунлари ва 2012 йилда Ўзбекистонни ижтимоий-иқтисодий ривожлантиришнинг устувор йўналишларига бағишланган вазирлар маҳкамасининг мажлисидаги маърузаси. Ҳалқ сўзи. 2012 йил 20 январь. №14 (5434), 1-3 бет.
2. Президент Ислом Каримовнинг “Юқсак билимли ва интеллектуал ривожланган авлодни тарбиялаш – мамлакатни барқарор тараққий эттириш ва модернизация қилишнинг энг муҳим шарти” мавзусидаги ҳалқаро конференциянинг очилиш маросимидаги нутқи. Ҳалқ сўзи. 2012 йил 18 февраль. №35 (5455). 1-2 бет.
3. Хвостенко Н.Н. Разработка низкозастывающих дизельных топлив с депрессорными присадками.: Автореф. дис. канд. тех. наук. -Москва, 1998.-20 с.
4. Шлаковская Г.Е., Лейтман М.И., Дуэтов Ф.И. Сополимеры этилена, получаемые при высоком давлении. -М.: НИИТЭХИМ, 1986. -33с.
5. Кулиев А.М. Химия и технология присадок маслам и топливам.- Москва: Химия, 1972.-337с. ,
6. Башкатова. СТ., Васильевна. Е.Н., Безгина А.М., Шапкина Л.Н. Влияние условий сополимеризации высших алкилметакрилатов с винилацетатом на физико-химические свойства образующихся сополимеров и их эффективность как депрессорных присадок к дизельным - топливам. // Сб.науч. трудов ВНИИНП. -Москва, 1990. -С. 53-65.
7. Кукушкина И.А., Рубанов В.Е., Галеева Н.Х., Близеева Н.Д., Сопина В.Е. Влияние состава и молекулярной массы полимерного депрессатора реологические параметры высокопарафинистых нефтей / НПО «Союзнефтехимпром» - Казань, ВНИИПАВ- Шебекино.-1991. -С.5.
8. Эрх В.Н. Химия нефти и газа. Изд. “Химия” 1989 254-269 с.

- 9.Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. М.: Химия, 1990.-237с.
- 10.Энглин Б.А. Применение жидких топлив при низких температурах. М.: Химия, 1980. 207 с.
- 11.Саблина З.А., Гуреев А.А. Присадки к моторным топливам. М.: Химия, 1977. 256 с.
- 12.Чертков Я.Б. Моторные топлива. Новосибирск: Наука, 1987. 208 с.
- 13.Гуреев А.А., Лебедев СР., Кузьмина И.А., Назаров А.В. Улучшение низкотемпературных свойств дизельных топлив. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1980. 54 с.
- 14.Митусова Т.М., Веретенникова Т.Н., Прибыткова Н.М.//Химия и технол. Топлив и масел. 1984. № 5. С. 22-23.
- 15.Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. Справочное издание/Под ред. В.М.Школьников. М.: Химия, 1989. 432 с.
- 16.Веретенникова Т.Н., Митусова Т.Н., Энглин Б.А., Прибыткова Я.М.//Химия и технол. топлив и масел. 1988. № 9. С. 29-31.
- 17.Николаева В.Г. и др.//Тр. ВНИИ НП. 1977. Вып. 20. С. 146-152.
- 18.Тертерян Р.А., Башкатова С.Т. Депрессорные присадки к дизельным топливам. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. 66 с.
19. Иванов В.И., Тертерян Р.А., Лившиц С.Д.//Химия и технол. топлив и масел. 1983. № 8. С. 40-41.
- 18.Иванов В.И., Храпов В.С., Душечкин А.П., Шапкина Я.Я.//Химия и технол. топлив и масел. 1981. №11. С. 41-42.
- 19.Иванов В.И., Шапкина В.Л., Дадыко В.А., Душечкин А.П.//Химия и технол. Топлив и масел. 1984. № 8. С. 30-32.
- 20.Шапкина Л.Н., Тертерян Р.А., Башкатова СТ., Метленкова С.А.//Химия и технол. топлив и масел. 1989. № 12. С. 15-16.
- 21..Сеидов Н.М. и др. //Химия и технол. топлив и масел. 1983. № 3. С. 29-31.

- 22.Захарова Э.Л., Башкатова С.Т., Тертерян Р.А.//Химия и технол. топлив и масел. 1989. № 7. С. 44-46.
23. Платэ Н.А., Шибаев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия. 1980. 303 с.
- 24.Бушуева Т.А. и др.//Тр. ВНИИ НП. 1977. Вып. 21. С. 110-113.
- 25.,Гуреев А, А., Лебедев СР., Герасимова Г.Я.//Химия и технол. топлив. и масел. 1976. № 6. С. 28-30.
26. Загидуллин Р.М.//Нефтеперераб. и нефтехимия (М.). 1979. № 5. С. 9-12.
- 27.Загидуллин Р.М. и др. //Хим. технол. перераб. нефти и газа (Казань). 1980. С. 32—35; Туманян Б.П., Колесников СИ., Елагин Д.Д., Гуреев А.А./ХИМИЯ и технол. топлив и масел 1989. № 1. С. 22-23.
- 28.Толстых Л.И., Попова И.В. //Сб. науч. тр. Моск. ин-та нефти и газа. 1986. № 205. С. 110-114.
- 29.Бирюкова Т.Н., Лебедев В.Н., Юречко В.В., Вишнякова Г.Я.//Влияние функцио нальных групп в диалкйламинах на их депрессорную активность в топливах/Моск. ин-т нефтехим. и газ. пррм-ти. М., 1978. 5 с. Деп. в ЦНИИТЭИнефтехим 29.08.1978. № Пд-518.
- 30.Любимова СЛ. //Нефтеперераб. и нефтехимия (М.). 1973. № 10. С. 59-61.
- 31.Николаева В.Г. и др.//Химия и технол. топлив и масел. 1976. № 6. С. 8-12.
32. Яриев О.М. Синтез, свойства полимеров и сополимеров на основе акриловых мономеров, содержащих гетероциклические группы. //Автореф. дисс... докт.хим.наук. Ташкент, 1991.-50с.
- 33.Лебедев СР., Березина Р.М., Чертков Я.£.//Химия и технол. топлив и масел. 1975. № 10. С. 52-54.
- 34.Лебедев СР., Лебедев В.Н., Юречко В.В., Вишнякова Г.Я.//Нефтеперераб. и нефтехимия (М.). 1977. № 8. С. 1-3.
- 35.Лыщенко Л.З. и др.//Нефтеперераб. и нефтехимия (М.) 1977. № 11. С. 7-9.
- 36.Гуреев А.А. и др.//Нефтеперераб. и нефтехимия. (М.). 1977. № 12. С. 3-4.
- 37.Фалькович ММ., Гуреев А.А., Солодовникова В.Т., Балужева А.П.//ХИМИЯ и технол. топлив и масел. 1978. № 6. С. 17-18.

- 38.Лыщенко Л.З., Калинина Э.В., Гуреев А.А., Зарайская Г.С.//Тр. Моск. ин-танефтехим. и газ. пром-сти. 1979. № 148. С. 37-40.
- 39.Гуреев А.А., Кукушкин А.А., Назаров А.В., Степанов Я.Ф.//Химия и технол. топлив и масел. 1983. № 9. С. 5-7.
- 40.Веретенникова Т.Н., Николаева В.Г., Энглин Б.А.//Химия и технол. топлив и масел. 1978. № 11. С. 17—20.
- 41.Веретенникова Т.Н., Энглин Б.А., Николаева В.Г., Митусова Г.Я.//Химия и технол. топлив и масел. 1980. № 6. С. 25-28.
- 42.Веретенникова Т.Н. и др.//Тр. ВНИИ НП. 1980. Вып. 37. С. 102-107.
- 43.Ряснянская А.Я. и др.//Нефтеперераб.и нефтехимия (М.).1973.№10С 69-71.
- 44.Краснянская Г.Г. .//Химия и технол. топлив и масел. 1974. № 8. С. 26-29.
- 45.Иванов В.И., Краснянская Г.Г., Октябрьский Ф.В., Ермакова Я.В.//Химия и технол. топлив и масел. 1984. № 10. С. 12-14.
46. 51.Николаева В., Богданов Л.//Докл. V нефтехимич. симпозиума соц. стран. Бургас (НРБ). 1986. С. 404-409.
- 47.Тертерян Р.А., Иванов В.И., Филиппов А.А., Лившиц С.Д.//Нефтехимия. 1983.Т.23. № 2. С. 272-275.
- 48.Иванов В.И., Тертерян Р.А., Ициксон Л.Б., Ливший С.Д.//Тр. ВНИИ НП. 1982. Вып. 41. С. 91-100.
- 49.Душечкин А.П., Иванов В.И., Елагин АЛ, Левин А.А.//Химия и технол. топлив и масел. 1986. № 5. С. 29-30.
- 50.Душечкин А.П., Иванов В.И., Тертерян Р.А., Лившиц С.Д.//Разветвленные сополимеры этилена с винилацетатом в качестве депрессорных присадок к дизельным топливам/ВНИИ по переработке нефти. М., 1989. 9 с. Деп. в ЦНИИТЭнефтехим.16.05.89.№ 143-нх 89.
- 51.Башкатова СТ. .//Нефтехимия. 1988. Т. 28. № 6. С. 838-843.
52. Гуреев А.А., Заскалько П.П., Лебедев СР., Назаров А.В.//Нефтеперераб. нефтехимия (М.). 1977. № 2. С. 9-11.
- 53.Книппер Д.И., Хаттон Р.Л.//Переработка углеводородов. 1975. № 9 С5-60.

54. Новикова В.Ф., Побойский О.Э., Бейко С.А., Лопатенко С.К.//С6.
"Исслед. эксплуат. св-в авиац. горючесмаз. материалов" (Киев) 1984.С 53-56
55. Краснянская Г.Г. //Химия и технол. топлив и масел. 1981. № 9. С. 38-39.
- 56.Веретенникова Т.Н. и др.//Тр. ВНИИ НП. 1977. Вып. 20. С. 134-139.
- 57.Рогачева ОМ., Сюняев З.И., Ольков П.П., Гимаев Р.Я.// Нефте-перераб. и нефтехимия. 1975. № 9. С. 12-14.
- 58.Терентьев Г.А., Митусова Т.Н., Ашитко С.Г.//Химия и технол. топлив и масел. 1989. № 1. С. 2-4.
- 59.Любимова С.Л. и др.//Тр. ВНИИ НП. 1977. Вып. 21. С. 67-73.
- 60.Энглин Б.А., Митусова Т.Н., Веретенникова Т.Н., Азев В.С.//Химия и технол. топлив и масел. 1986. № 5. С. 2—4.
61. Николова В., Продер И., Карпатов А., Минков Д.//Исслед. в обл. химии и технол. продуктов перераб. горючих ископаемых. Л., 1982. С. 130—135.
- 62.Алексеев Г. и др.//Нефтехимия. 1986. Т. 20. № 1. С. 3-5.
63. Митусова Т.Н.и др.//Химия и технол. топлив и масел. 1983. № 1. С. 5.
- 64.Sl.TaylorM.G., RossiF.//Petrol, et techn. 1984. №312. Р. 11-16.
65. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. Л.: Химия, 1985.-312с.
- 66.Фозилов С.Ф., Мавлонов Ш.Б., Хамидов Б.Н.. Латипов Х. **Использование полиметакрилатных присадок для получение зимного дизельного топлива.** Республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы химии высокомолекулярных соединений». Тезисы докладов, Бухара, 2010.С.57-58
67. Фозилов С.Ф., Мавлонов Ш.Б., Хамидов Б.Н.,Латипов Х., Набиев А.Н. **Очистка и увличения вязкость отработанных моторных масел на основе местных промышлленных полимерных отходов.** Республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы химии высокомолекулярных соединений». Тезисы докладов. Бухара, 2010. С.58-59.
68. Фозилов С.Ф., Мавлонов Ш.Б.,Хамидов Б.Н.,Ахмедова О.Б.,Содиқов У.И. **Способ получения депрессорной присадки на основе**

- низкомолекулярного полиэтилена с метиловым эфиром метакриловой кислоты.** Кимё, нефт-газ қайта ишлашнинг ва озиқ-овқат саноатларини инновацион технологияларини долзарб муаммолари. Республика илмий-техника анжуманининг мақолалар тўплами. Тошкент-Кунград, 2010. 43-44 б.
69. Фозилов С.Ф., Ахмедова О.Б., Мавлонов Ш.Б., Сайдахмедов Ш.М., Хамидов Б.Н. **Синтез и исследование свойств депрессорных присадок на основе гетероциклических эфиров полиметакриловых кислот.** Ўзбекистон нефт ва газ журналі. 2010. № 4. 41– 42 б.
70. Фозилов С.Ф., Ахмедова О.Б., Саидрахмедов Ш.М., Ҳамидов Б.Н., Бахромов Х. **Получение депрессорных присадок на основе отходов производства полиэтилена.** Актуальные проблемы очистки нефти и газа от примесей различными физико-химическими методами. Республиканская научно-практическая конференция. Карши-2011. С.178-181.
71. Фозилов С.Ф., Атауллаев Ш.Н., Расулов У., Бахромов Х., Ҳамидов Б.Н., Диниева Д.Н. **Дизел ёқилгилари учун полиэтилен чиқиндисидан депрессор қўндирмалар олиш технологиясини яратиш.** Актуальные проблемы очистки нефти и газа от примесей различными физико-химическими методами. Республиканская научно-практическая конференция. Карши-2011. С.178-181.
72. Фозилов С.Ф., Ахмедова О.Б. Мавлонов Ш.Б., Саидрахмедов Ш.М., Ҳамидов Б.Н. Маҳаллий чиқиндилар асосида дизель ёқилгилари учун депрессор присадкалар олиш технологиясини яраниш. Кимё ва кимё технологияси журналі 2011 уй № 1. 46-48 б.
73. С.Ф.Фозилов, О.Б.Ахмедова, Ш.Б.Мавлонов, Ш.М. Сайдахмедов, Б.Н.Ҳамидов. Синтез и исследование свойств депрессорных присадок на основе гетероциклических эфиров полиметакриловых кислот. Узбекский журнал нефти и газа.-Т.: 2010. -№ 4, – с. 41- 42.
74. Фозилов С.Ф., Ахмедова О.Б., Каландаров Ж.А., Мавлонов Ш.Б., Ҳамидов Б.Н.. Получение и изучение свойств депрессорных присадок на основе отходов производства полиэтилена. Международная научная конференция

«Пластмассы со специальными свойствами», посвященной 90-летию профессора, заслуженного деятеля науки и техники Анатолия Федоровича Николаева. Тезисы докладов, Санкт-Петербург 2011. С. 271-273.

75..Илм-фан ва инноватся: Этиленнинг винилатсетат билан сополимерлари ва уларнинг композитяларини депрессор сифатида ишлатиш 82,83,84

76..ҚарДу: Дизель ёқилғилари учун маҳаллий чиқиндилардан депрессор присадкалар олиш ва уларни физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш.

77..Исследование влияния депрессорно-полимерных присадок на низкотемпературные свойства дизельных топлив. 1726 Молодой учёный №5(109) 2016 ISSN 20720297

Www.зиёнет.уз

Www.лех.уз

Www.химик.ру

Www.чемистрий.com

Www.гоогле.ру