

**ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМий ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
PhD.03/30.12.2019.Т.78.01 РАҚАМЛИ ИЛМий КЕНГАШ**

БУХОРО МУҲАНДИСЛИК-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

НАЗАРОВ ШОМУРОД КОМИЛОВИЧ

**БИР АТОМЛИ ФЕНОЛЛАРНИНГ ВИНИЛ ЭФИРЛАРИ СИНТЕЗИ,
ХОССАЛАРИ, ТЕХНОЛОГИЯСИ ВА ИШЛАТИЛИШИ**

02.00.14-Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Термиз -2022

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
Contents of dissertation abstract of doctor philosophy (PhD)

Назаров Шомурод Комилович Бир атомли фенолларнинг винил эфирлари синтези, хоссалари, технологияси ва ишлатилиши.....	3
Назаров Шомурод Комилович Синтез, свойства, технология и применение виниловых эфиров одноатомных фенолов.....	21
Назаров Шомурод Комилович Synthesis, properties, technology and application of vinyl ethers of monatomic phenols.....	39
Эълон қилинган ишлар рўйхати Список опубликованных работ List of published works	42

ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
PhD.03/30.12.2019.Т.78.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

БУХОРО МУҲАНДИСЛИК-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

НАЗАРОВ ШОМУРОД КОМИЛОВИЧ

**БИР АТОМЛИ ФЕНОЛЛАРНИНГ ВИНИЛ ЭФИРЛАРИ СИНТЕЗИ,
ХОССАЛАРИ, ТЕХНОЛОГИЯСИ ВА ИШЛАТИЛИШИ**

02.00.14-Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Термиз - 2022 йил

Техника фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2021.4.PhD/T1785. рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси Бухоро муҳандислик-технология институтида бажарилган.
Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида (www.terstu.uz) ва «ZiyoNet» ахборот таълим порталида (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Ахмедов Воҳид Низомович
техника фанлари номзоди, доцент

Расмий оппонентлар:

Алиқулов Рустам Валиевич
кимё фанлари доктори, доцент
Ширинов Шавкат Давлатович
техника фанлари бўйича фалсафа доктори

Етакчи ташкилот:

Умумий ва ноорганик кимё институти

Диссертация ҳимояси Термиз давлат университети ҳузуридаги илмий даражалар берувчи 03/30.12.2019.Т.78.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2022 йил «__» _____ соат ____ даги мажлисида бўлиб ўтади. . (Манзил: 190111, Термиз шаҳри Баркамол авлод кўчаси , 43 уй. Тел.: (+99876) 221-74-55, факс: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz).

Диссертация билан Термиз давлат университетининг Ахборот ресурс марказида танишиш мумкин (№_рақами билан рўйхатга олинган). Манзил: 190111, Термиз шаҳри Баркамол авлод кўчаси , 43 уй. Тел.: (+99876) 221-74-55, факс: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz).

Диссертация автореферати 2022 йил «__» _____ куни тарқатилди.

(2022 йил «__» _____ даги _____ рақамли реестр баённомаси).

И.А.Умбаров

Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш раиси, т.ф.д., доц.

Ш.А.Касимов

Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш котиби, к.ф.д., доц.

Р.В.Алиқулов

Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш қошидаги илмий
семинар раиси, к.ф.д., доц.

КИРИШ (фалсафа доктори диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда бугунги кунда органик синтез маҳсулотлари, айниқса турли хил функционал гуруҳ тутган бирикмаларнинг тўйинмаган винил ҳосилалари иқтисодиётнинг турли тармоқларида, жумладан, қишлоқ хўжалиги, фармацевтика, кимё саноати, тўқимачилик, лок-бўёқ ва нефт-газ кимёси соҳаларида кенг қўламда қўлланилмоқда. Шу сабабли кимё, нефт ва газ саноатларининг жадал ривожланиши учун, турли хил функционал гуруҳ тутган бирикмаларни виниллаб олинган винил эфирлари қўндирма сифатида қўллаш ёрдамида ёқилғиларнинг хоссаларини яхшилаш муҳим аҳамиятга эга.

Бугунги кунда жаҳонда турли хил органик моддаларни атмосфера босимида ацетилен билан виниллаш жараёнига йўналтирилган илмий-тадқиқот ишлари амалга оширилмоқда. Шунга қўра, фаол водород атоми тутган моддаларнинг винил ҳосилаларини атмосфера босимида юқори асосли системалар иштирокида олиш усулларини яратиш, юқори унум билан винил эфирлари олиш, шунингдек, ёқилғининг эксплуатацион ва физик-кимёвий хоссаларини, сифати ҳамда миқдорий кўрсаткичларини маҳаллий хомашёлар асосида синтез қилинган қўндирмалар ҳисобига яхшилаш, қўндирмалар синтезига турли омилларнинг таъсирини аниқлаш, қўндирмалар қўшилганда дизель ёқилғисининг қуйи ҳароратдаги хоссаларининг ўзгаришини тадқиқ қилиш ва маҳаллий хомашёлар асосида арзон, самарали қўндирмалар олиш технологиясини ишлаб чиқишга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикамизда сўнгги йилларда кимё саноатига алоҳида эътибор қаратила бошланди. “Навоиазот” АЖ, “Электрокимёзавод” ҚК АЖ ва “Бухоро нефтни қайта ишлаш” МЧЖ корхоналарини қайта реконструкция қилиниб, қўшимча цехлар ташкил этилаётган бўлиб, уларда янги технология асосида юқори самарадорлик билан ишлаб чиқариш жараёнини амалга ошириш кўзда тутилган. Шунингдек, Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегиясида¹ «Миллий иқтисодиёт барқарорлигини таъминлаш ва ялпи ички маҳсулотда саноат улушини оширишга қаратилган саноат сиёсатини давом эттириб, саноат маҳсулотларини ишлаб чиқариш ҳажмини 1,4 бараварга ошириш» га қаратилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада маҳаллий хомашё бўлган ацетилен асосида органик синтез маҳсулотлари ишлаб чиқариш усулларини яратишга, олинган маҳсулотларни тузилишини, физик-кимёвий, технологик ва эксплуатацион хоссаларини яхшилашга йўналтирилган илмий тадқиқотлар муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида” ги, 2022 йил 28 январдаги ПФ-60-сон «2022-2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегияси тўғрисида»ги фармонлари, 2017 йил 29 августдаги ПҚ-3246-сонли “Кимё саноати ташкилотларининг экспорт-импорт фаолиятини такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги ва 2019 йил 3 апрелдаги

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60-сон «2022 — 2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегияси тўғрисида»ги Фармони.

ПҚ-4265-сонли “Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибдорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида” ги қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий – ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устивор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот Республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устивор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Ацетилен асосида винил бирикмалар синтез қилиш бўйича дунё миқёсида Б.А.Трофимов, О.Н.Темкин, Р.М.Флид, Л.Б.Фишер, И.Л.Котляревский, А.А.Петров, Б.Гусев, А.В.Шелкунов, Пару Рам Пао, Л.Панивника, Йоко Ямамото, Биао Жианг каби атоқли олимларни илмий тадқиқот ишлари алоҳида ўрин тутмоқда.

Ўзбекистонда бу соҳада А.Г.Махсумов, К.М.Ахмеров, Т.С.Сирлибоев, Д.Юсупов, А.Икромов, Б.Ф.Мухиддинов, С.Э.Нурмонов, С.Фозилов, Б.Н.Хамидов ва бошқалар томонидан турли ацетилен бирикмаларнинг ингибиторлик, қўндирмалик хоссалари, ацетилен асосида гетероциклик бирикмалар синтези ва фаол водородли органик бирикмаларни виниллаш соҳасида илмий изланишлар олиб борилган ва давом эттирилмоқда.

Ҳозирги пайтда ацетилен бирикмалар кимёси ривожланишида доривор препаратлар синтезига, уларнинг биологик хоссалари тадқиқига, жараёнлар учун юқори асосли ва нанотузилишли системалар яратишга алоҳида аҳамият берилмоқда. Ароматик бирикмаларни винил ҳосилалари синтези, жараёни атмосфера босимида амалга ошириш технологиясини ишлаб чиқиш, реакция боришини муқобил шароитини топиш, юқори асосли ва нанотузилишли каталитик системаларни қўллаш, виниллаш жараёнини математик моделлашни амалга ошириш ацетилен бирикмалар кимёси ва технологияси соҳаси бўйича замонавий органик кимё ва органик бирикмалар кимёвий технологиясининг долзарб масалаларидан бири ҳисобланади.

Мазкур диссертация иши маҳаллий хомашёлардан кенг фойдаланган ҳолда фенол ва унинг ҳосилаларини винилацетилен билан виниллаш жараёни асосида нефть саноати, қишлоқ хўжалиги ва тиббиётда фойдаланиш мумкин бўлган винилбирикмалар олиш, шунингдек, ушбу жараёнларга янги авлод каталитик системаларини яратиш каби муаммоларни ечишга қаратилган.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги.

Диссертация тадқиқоти Бухоро муҳандислик-технология институтининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг №18-18/2021 рақамли “Табиий газ таркибига қўшилувчи одорант моддасини ишлаб чиқариш технологиясини йўлга қўйиш” мавзусидаги “Ўзтрансгаз” АЖ ва Ўзбекистон Республикаси Инновацион ривожланиш вазирлиги билан тузилган уч томонлама хўжалик шартномаси доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади фенол ва унинг ҳосилаларини юқори асосли системалар иштирокида винилацетилен билан виниллаш маҳсулоти сополимери асосида қўндирмалар олиш технологиясини яратишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

фенол, о-крезол, м- крезол ва п- крезолни винилацетилен иштирокида атмосфера босимида виниллаш реакцияси натижасида мос равишдаги окси ҳосилаларини олиш;

окси-винилбирикмалар ҳосил бўлиш унумига турли омиллар (катализаторлар ва эритувчилар табиати ҳамда миқдори, реакция давомийлиги, ҳарорат ва бошланғич моддалар моль нисбати) таъсирини аниқлаш;

танланган феноллар ва улар асосида олинган винил ҳосилаларни квант-кимёвий ва молекуляр-динамик ҳисоблаш;

виниллаш жараёнининг кинетикасини ва окси-винилбирикмаларнинг ҳосил бўлиш механизмини тадқиқ қилиш;

танлаган ОН тутган бирикмаларни виниллаш реакциясини тажриба-саноат синовларини ўтказиш;

синтез қилинган бирикмаларни кимёвий хоссаларини ва қўндирма сифатида фаоллигини аниқлаш;

синтез қилинган бирикмалар асосида қўндирма олиш технологиясини ишлаб чиқиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида фенол, о, м, п-крезол, винилацетилен, метилметакрилат, кальций стеарат олинган.

Тадқиқотнинг предмети фенол, о-крезол, м-крезол ва п-крезол, КОН-ДМСО ва КОН-ДМСО- CsF юқори асосли системалари ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация ишида ИҚ-спектроскопия, криоскопик ва квант-кимёвий (PM3, MNDO) ярим эмпирик усулларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

фенол, о-крезол, м-крезол ва п-крезолни винилацетилен билан атмосфера босимида табиати турлича бўлган эритувчилар ва катализаторлар иштирокида виниллаш жараёнининг кинетикаси аниқланган;

КОН-ДМСО- CsF юқори асосли системанинг танланган фенолларни виниллаш жараёнларининг мақбул шароитлари аниқланган ва танланган фенолларни виниллаш асосида оксивинил ҳосилалар синтез қилинган;

бир атомли феноллар ва уларнинг винил ҳосилаларини квант-кимёвий ҳамда молекуляр-динамик ҳисоблашлар асосида реакцион қобилиятлари аниқланган;

β -феноксипутадиен 1-3 нинг метилметакрилат билан сополимери асосида олинган моддалардан қўндирма сифатида фойдаланиб дизель ёқилғилари хоссаларини яхшилаганлиги аниқланган;

дизел ёқилғиси учун қўндирмалар олишнинг технологияси ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

фенол, о-крезол, м-крезол ва п-крезол винилацетилен билан атмосфера босимида виниллаш натижасида уларнинг винил ҳосилалари синтез қилинган ва жараёнлар оптималлаштирилган;

синтез қилинган окси ҳосилаларнинг метилметакрилат билан сополимери асосида қўндирмалар олиниб ишлаб чиқариш шароитида синовдан ўтказилган ва технологияси ишлаб чиқилган.

синтез қилинган қўндирмалар Бухоро нефтни қайта ишлаш заводининг дизель ёқилғиларининг хоссаларини яхшилаш учун қўлланилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги тадқиқотнинг хулосалари ва тавсияларнинг асосланганлиги, замонавий текшириш усуллари орқали (ИҚ-спектроскопия, креоскопик таҳлил ва квант-кимёвий таҳлил усуллари) шунингдек шу йўналишдаги бошқа тадқиқотлар натижаларини ўзаро солиштириш ва ишлаб чиқаришда қўлланилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти фенол, о-крезол, м-крезол ва п-крезолни атмосфера босимида каталитик виниллашдан окси ҳосилаларнинг ҳосил бўлишида мақбул шароитни топиш учун маҳсулот унумига таъсир этувчи катализатор, эритувчилар табиати ҳамда миқдори, ҳарорат, реакция давомийлиги каби омилларнинг аниқланиши билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти синтез қилинган окси ҳосилаларнинг метилметакрилат билан олинган янги, импорт ўрнини босувчи сополимер қўндирмалар дизел ёқилғиси хоссаларини яхшилаш учун фойдаланишга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Оксивинил ҳосилалар ва метилмакрилат қўшполимери асосида дизель ёқилғилари учун қўндирмалар олиш технологиясини ишлаб чиқиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

оксивинил ҳосилалар ва метилмакрилат қўшполимери асосида олинган қўндирмалар Бухоро нефтни қайта ишлаш заводида дизель ёқилғиларининг депрессорлик хоссаларини яхшилашда жорий қилинган (“Ўзбекнефтгаз” АЖ нинг 2021 йил 3 декабрдаги 03-17-5/190-сон маълумотномаси). Натижада, ишлаб чиқилган қўндималар олиш технологияси асосида дизель ёқилғилари қуйи ҳарорат хоссаларини яхшиловчи қўндирмалар олиш имкони берган.

янги синтез қилинган оксивинил ҳосилалар ва метилмакрилат қўшполимери асосида олинган қўндирмалар Бухоро нефтни қайта ишлаш заводида дизель ёқилғиларининг депрессорлик хоссаларини яхшилашда жорий қилинган (“Ўзбекнефтгаз” АЖнинг 2021 йил 3 декабрдаги 03-17-5/190 сон маълумотномаси). Натижада, синтез қилинган қўндирмалар дизел ёқилғисига синовдан ўтказилиб, лойқаланиш ҳароратига таъсир этмаган ҳолда, қотиш ҳароратини – 28 °С гача, филтрланиш ҳароратини -19 °С гача яхшилаш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари бўйича жами 5 та, жумладан, 3 та халқаро ва 2 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокомадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 13 та илмий иш чоп этилган. Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссияси томонидан докторлик диссертациялари (PhD) асосий илмий натижаларни чоп этиш учун тавсия қилинган илмий нашрларда 6 та мақола, жумладан, 2 та республика, 4 та хорижий журналларда илмий мақола ва 2 та монография нашр қилинган.

Ишнинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, адабиётлар рўйхати, иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 104 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

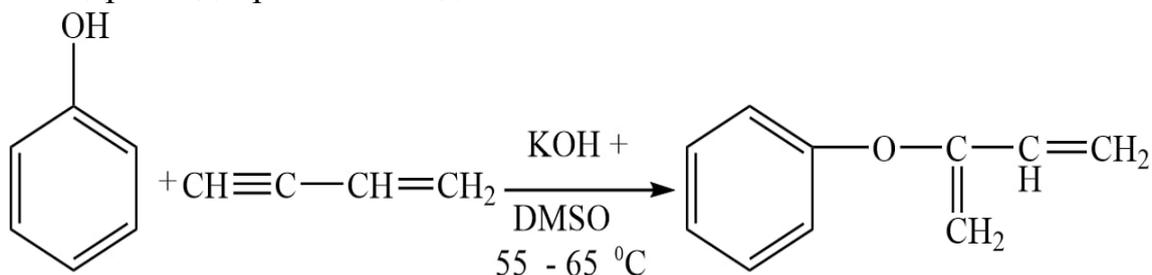
Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объекти ва предметлари тавсифланган, Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти ёритилган, натижаларни амалиётга жорий қилиш, нашр этилган илмий ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **“Феноллар кимёси ва кўндирмаларнинг ривожланиши”** деб номланган биринчи бобида бир атомли феноллар кимёси ривожланишининг ҳозирги замон тенденциялари, ацетилен кимёсида виниллаш реакциялари, радикал иницирлаш шароитларида полимерлар синтези усуллари, дизел ёқилғиси ва мойлар кимёсида замонавий йўналишлар тўғрисида маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **“Бир атомли фенолларнинг винил эфирлари синтези ва тадқиқот усуллари”** деб номланган иккинчи бобида эса ишлатилган моддалар тавсифи, винилацетилен билан виниллаш жараёни усуллари, синтез қилинган бирикмаларнинг таркибини анализ қилиш билан бир қаторда тажриба услубиёти келтирилган.

Диссертациянинг **“Фенолни виниллаш реакциясини юқори асосли системаларда ўрганиш”** деб номланган учинчи бобида фенол ва фенол ҳосилаларини виниллашда фенолга винилацетилен юқори асосли системада одатдаги босимда, турли хил ҳароратларда таъсир эттирилди ва реакция кўйидаги йўналишда борди.

Фенол ва фенол ҳосилаларини виниллаш жараёнига катализатор табиати таъсири тадқиқ қилинди. Катализаторлар сифатида литий, натрий, калий гидроксидлари ишлатилди.



Қўлланилган катализаторлар ичида нисбатан фаоли КОН бўлиб, бунда маҳсулот унуми бошқаларига нисбатан юқори 38,8 % ни, LiOH ва NaOH қўлланилганда мос равишда 16,6 ва 29,7 %. ташкил қилди. β-феноксипутадиен -1,3 унумини янада ошириш мақсадида фенолни реакцияси КОН-ДМСО-CsF системаси иштирокида тадқиқ қилинди. Ҳарорат 35-85 °С оралиғида олиб борилди. Олинган натижалар 1-жадвалда келтирилган.

1-жадвал.

**Фенолни КОН-ДМСО-CsF системаси иштирокида виниллашда
β-феноксипутадиен -1,3 унумига ҳароратнинг таъсири
(катализатор КОН нинг миқдори фенол массасига нисбатан - 10%)**

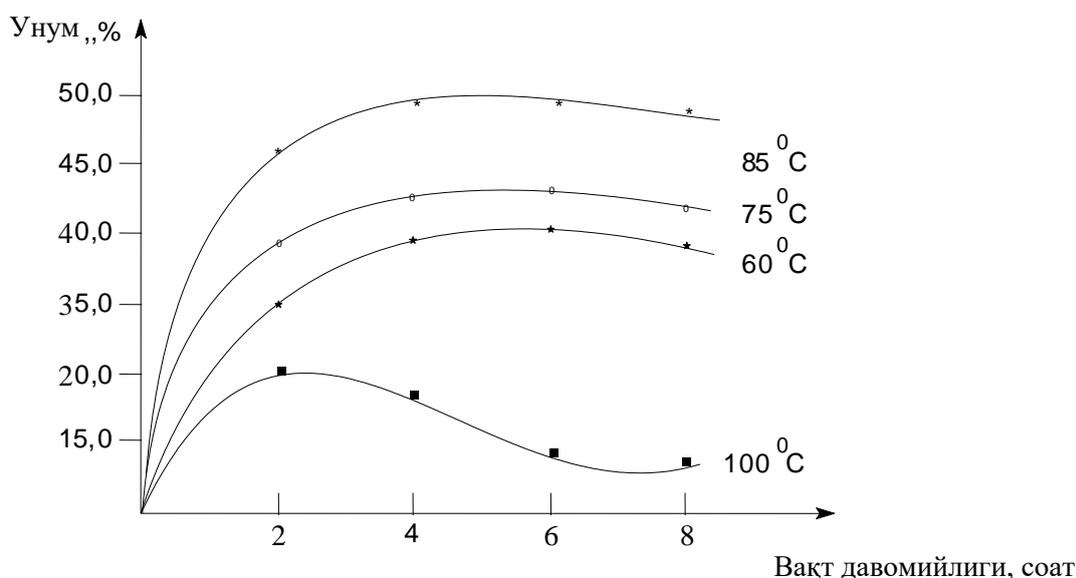
№	Реакция ҳарорати, °С	Реакция давомийлиги, соат	β-феноксипутадиен -1,3 унуми, %
1.	35-45	1	16,6
2.	45-55	1	19,9
3.	55-65	1	38,9
4.	65-75	1	34,3
5.	75-80	1	31,2
6.	85-90	1	29,5

Жадвалдан кўринадикки, реакция давомийлиги 1 соат бўлганда β-феноксипутадиен -1,3 нинг унуми 55-65 °С да максимумга эришади. Ҳарорат 55-65 °С да ва реакция давомийлиги 1 соат бўлганда маҳсулотнинг унуми юқори бўлишига сабаб шу ҳароратда оралиқ ҳолатлар ҳосил бўлишининг имконияти кўплиги билан изоҳланади ва бу қонуниятларга мос келади. Ҳароратни 90 °С дан оширилиши эса маҳсулот унумини камайишига сабаб бўлди. Бу ҳолатни синтез қилинаётган винил бирикманинг олигомерланиши ҳамда фенолнинг ва ҳосил бўлаётган маҳсулотнинг қисман оксидланиши ёки юқори ҳароратларда винилацетиленнинг эрувчанлигини камайиши ва маҳсулотнинг деструктив ўзгариши билан тушунтириш мумкин.

Шундай қилиб, фенолнинг виниллаш реакциясининг тадқиқоти асосида оптимал шароит: эритувчи – ДМСО, катализатор КОН миқдори - 10% (фенол массасига нисбатан), ҳарорат 55-65 °С, реакция давомийлиги 1 соат бўлганда β-феноксипутадиен -1,3 нинг унуми 38,9 % бўлади.

Фенолни виниллаш реакциясининг боришига ҳароратнинг таъсири ўрганилганда олинган натижалар асосида турли ҳароратларда β-феноксипутадиен -1,3 унумининг реакция давомийлигига боғлиқлик графиги ҳам тузилди (1-расм).

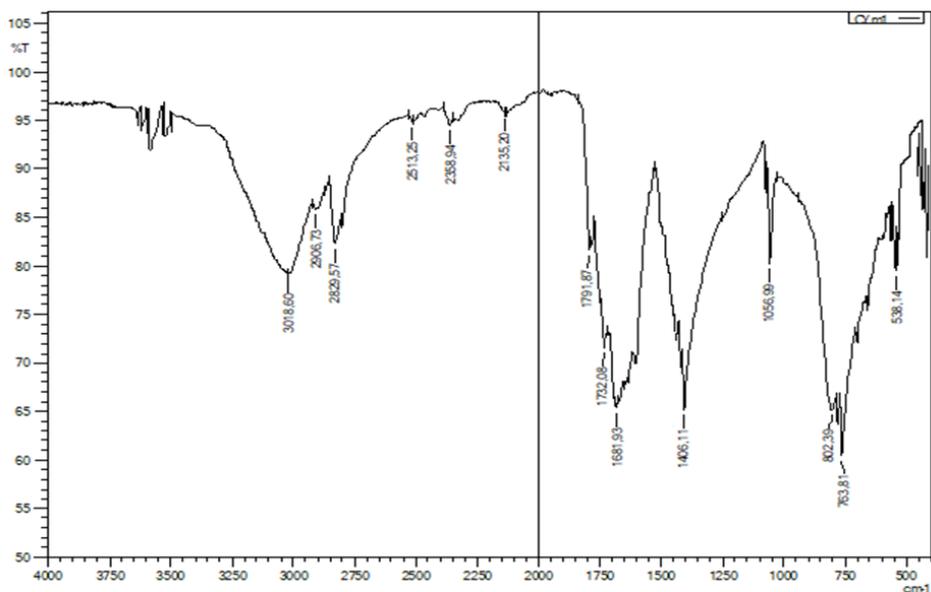
Олинган тажриба натижаларига кўра, ҳарорат маҳсулот унумига сезиларли таъсир кўрсатиши аниқланди.



1 -расм. Турли ҳароратларда β -феноксипутадиен -1,3 унумига реакция давомийлигининг таъсири

Барча ҳолларда олинаётган маҳсулотнинг унуми вақт ва ҳароратга боғлиқ ҳолда ошади. Реакция давомийлиги 4 соат бўлганда ҳароратни 35 дан 85 °C гача кўтарилганда, маҳсулот унуми ҳам мос равишда ошиб камайиши кузатилди. Ҳароратнинг янада кўтарилиши реакциянинг нисбатан секинлаштиради ва 100 °C дан юқорида маҳсулот унуми 25 % дан ошмаслиги қайд этилди.

Синтез қилинган β -феноксипутадиен -1,3 нинг тузилиши эса ИҚ-спектроскопик усул ёрдамида исботланди.



2-расм. β -феноксипутадиен -1,3 нинг ИҚ-спектри.

β -феноксипутадиен-1,3 нинг ИҚ-спектридаги (2-расм) характерли ютилиш соҳалари қуйидагича: фенолдаги –ОН гуруҳ учун 3224 cm^{-1} соҳадаги ютилиш чизиғининг кейинги ҳолатда кузатилмаганлиги, боғланиш ОН гуруҳ

ҳисобидан борганлигидан далолат беради. 1500-1530 см^{-1} – C=C винил гуруҳининг валент тебранишлари, 1420 см^{-1} – метилен гуруҳининг деформацион тебранишлари, 2850-2900, 2980 см^{-1} метилен гуруҳларининг симметрик ва асимметрик тебранишларига чўққилар ароматик ҳалқа (765–756, 1498–1490, 1602, 3065–3057 см^{-1}) ва гидрокси гуруҳ (3342 см^{-1}), =CH₂ (3080-3030 см^{-1}), =CH (3040-3010 см^{-1}), -CH₃ (1395-1365 см^{-1}) эфир гуруҳ учун 1200-1150 см^{-1} мос келади.

β-феноксипутадиен-1,3 нинг метилметакрилат билан қўш полимерланиши

Маълумки, термик ва механик деструкцияга барқарор полимерларни синтезлаш имконини берадиган макромолекуляр дизайн ёндашувларидан бири бўлиб гомополимерга бошқа мономернинг маълум табиатли бўғинларини киритиш усули бўлиб ҳисобланади. Композицион бир жинсли навбатланадиган қўшполимер турли табиатли мономер бўғинлари ўзаро таъсирлашиши ҳисобидан янада барқарор бўлиши керак. Шундай қилиб, β-феноксипутадиен-1,3 иштирокида винил мономерларни қайнатишда уларнинг радикал қўшполимерлаш реакцияси ўтказилди.

Акрил ҳосилалари ва фенолларнинг винил ҳосилалари қўшполимерлари асосидаги янги модификатор олиш ҳаракати мазкур турдаги (таркиб ва структурадаги) макромолекулаларнинг механик деструкцияга юқори барқарорлиги ҳақидаги тахмин билан белгиланади. Бунда шу жиҳат ҳам инобатга олиндики, иккала қўшмономерлар гомополимерлари, шунингдек уларнинг қўшполимери, амалиётда маълум ёқилғи қуюқлаштирувчиси бўлиб ҳисобланади.

Акрил ҳосилалари ва фенолларнинг винил ҳосилалари асосидаги композицион бир жинсли навбатланадиган қўшполимерлар синтези учун мазкур қўшмономерлар нисбий фаоллигидаги фарқликлар билан белгиланадиган мономер аралашмадан қўшполимерлашда пайдо бўладиган бир қатор қийинчиликлар сабабли компенсацион ёндашув қабул қилинди.

Маълумки радикал қўзғатишда қўшполимернинг таркибини белгиловчи омиллар бўлиб мономерларнинг нисбий фаолликлари ҳисобланади.

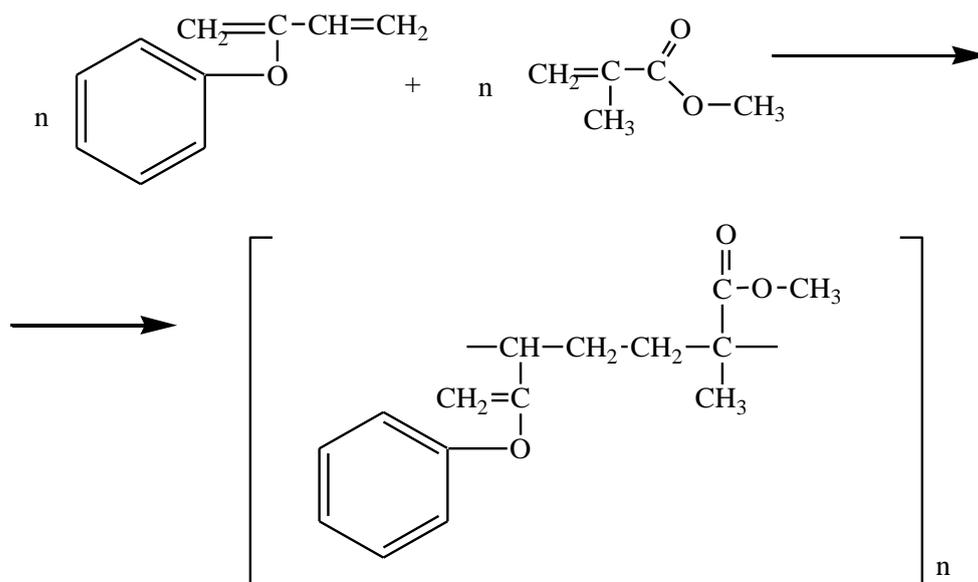
Қўшмономерлардан бири ноль нисбий фаолликка эга бўлган ҳолатда, бу эса турли тузилишга эга мономерлар билан радикал қўшполимерланишида кузатилади, мономер аралашмадан полимер ҳосил бўлиш юқори тезлиги фаол мономер ортиқча миқдори бўлганида содир бўлади ва бу ҳолатда фаол компонент билан тўйинган қўшполимер ҳосил бўлади.

Мазкур қонуният мономер аралашмадан мономерларнинг қўшполимерланишида кузатилиши мумкин. Мономер аралашмани динитрилазобисизомой кислота иштирокида винил мономерлари жуфтлиги аралашмада фаол компонентнинг ҳатто кичик миқдорида ҳам унинг қўшполимердаги улуши сезиларли (50 мол. % дан юқори) бўлади.

**Динитрилазобисизомой кислота (0,15 мол. %) иштирокида
мономер аралашмада қўшполимерланиши, T=80°С**

Синтез вақти, соат	1	2	3	4
Фаол мономер бўйича чиқиши, %	15	27	55	62

Бунда ҳарорат таъсирида қўшполимерлашни ўтказиш қўшполимер ҳосил бўлиш тезлигининг сезиларли ошишига олиб келади. Шу вақтнинг ўзида синтез ҳарорати ўзгариши билан қўшполимер таркибий қисмида мономер таркибидан қонуниятларнинг сақланиб қолиши шундан дарак берадики, фаол бўлмаган мономер фрагментларининг катта миқдорига эга қўшполимернинг ҳосил бўлиши, массалар сақланиш қонуниятига мувофиқ, унинг ортиқча миқдориди амалга оширилиши мумкин. Реакциянинг бориш схемасини квант-кимёвий таҳлиллар асосида талқин этилди ва бу замонавий текшириш усуллари орқали исботланди.



Компенсацион қўшполимерлаш усули катализаторлар ва қимматли қўшимчаларнинг ишлатилишини талаб қилмаслиги билан бир қаторда, синтезни амалий бажариш нуқтаи назаридан қўшполимерлашни қайнаётган муҳитда амалга ошириш имконияти ҳам муҳим бўлиб ҳисобланади.

Диссертациянинг “Синтез қилинган бирикмаларнинг жорий қилиниши ва техник иқтисодий самарадорлиги” деб номланган IV бобида присадканинг олиниш технологияси ва қўлланилишидаги иқтисодий самарадорлик баён этилган.

Ҳозирги вақтда дизель ёқилғиси хоссаларига бўлган талаб ортиб бормоқда ва бунинг ечими унга киритиладиган турли хил қўшимчалар билан баратараф этиш мумкин. Бундай қўшимчаларга қўндирмаларнинг янги

авлодини мисол сифатида келтириш мумкин.

Барча қўшимчалар сингари қўндирмалар ҳам жуда оз миқдорда (одатда 0,01-0,1 %) қўшилганда қуйи ҳароратларда қотишнинг сезиларли даражада пасайиши ва оқувчанликнинг яхшилайти. Бошқа барча усуллардан фаркли ўлароқ, бу йўналиш нефт маҳсулотлари захираларидан унумли фойдаланишни, нефт маҳсулотлари ва уларнинг паст ҳароратли хоссаларини комплекс яхшиланишини таъминлайди.

Охириги йилларда нефт маҳсулотларига қўндирмалар сифатида таклиф қилинган ва саноатда ишлатиладиган кўпчилик турли-туман кимёвий моддалар орасида синтетик винил, акрил полимерлар ва уларнинг ҳосилалари асосий ўринларда туради.

Бу полимер қўндирмаларнинг бир қатор хоссаларидаги устунликлари билан тушунтирилади: 1. Самарадорлиги анча юқори; 2. Коррозион муҳитлар ҳосил қилмайди (хлор ва бошқа коррозияловчи – агрессив моддаларнинг); 3. Коррозияланишни тезлаштирувчи металларнинг йўқлиги; 4. Тежамкорлиги ва энг муҳими уларни синтез қилиш жараёнида хоссаларини ўзгартириш имконияти кенглигидир. Бунга сабаб қўндирмаларнинг ривожланишига таъсир кўрсатувчи полимерлар кимёси ва технологиясининг ривожига ҳамда охири 10-20 йил ичида тегишли равишда полимер материалларнинг саноат миқёсида кенг турларда ишлаб чиқарилиши кўпайганлигидир. Бу сезиларли даражада нефт ва нефт маҳсулотларининг нафақат қуйи ҳароратдаги хоссаларини яхшилашда балки яна бошқа мақсадлар учун полимерларнинг кенг қўлланишида ўз таъсирини кўрсатди.

Дизел ёқилғилари учун қўндирмаларнинг қўлланилишида асосий ўрин энг арзон хомашё бўлган акрил сополимерлари ва улар асосида олинган қўндирмалар эгаллаб бормоқда. Бу қўндирмаларнинг етакчи гуруҳи билан бир қаторда полимер ва қуйи молекуляр органик бирикмаларнинг бошқа синфлари ҳам кенг қўлланилмоқда

Винил мономерлар ва ММА асосидаги қўшполимер қўндирмалар

Тадқиқотларнинг биринчи босқичида винил мономерлар ММА билан қўшполимерларининг нефть ва нефт маҳсулотлардаги эрувчанлигини баҳолаш амалга оширилди. Бундай тадқиқотларни ўтказиш учун қўшполимер намуналари дизель ёқилғисининг массасига нисбатан 0,1% дан 1 % гача қўшилиб эритмалари тайёрланди.

ММА билан феноксибутадиен-1,3 қўшполимерлари дизел ёқилғисида тез эришини инобатга олиб қўндирма сифатида синовдан ўтказилди. Шуни алоҳида таъкидлаш керакки, ММА қўшполимерлари яхши эрувчанликка эга, шу билан бирга, синтези кўп сонли чок ҳосил бўлиши билан борадиган гомополимери органик эритувчиларда эримайди, бундан эса, қўндирма сифатида қўлланилиш аҳамиятсиз.

Шундай қилиб, ишлаб чиқилган усул механик деструкцияга юқори чидамли қўшполимерларни олиш имконини беради.

Дизель ёқилғиси учун қўндирмаларнинг механик хоссаларига таъсири

Нефть, ёқилғи ва мойларнинг паст ҳароратли хусусиятларини яхшилашнинг энг самарали ва иқтисодий жиҳатдан фойдали усули

депрессорлардан фойдаланиш бўлиб ҳисобланади. Бу моддалар, кичик миқдорда (одатда 0,01-0,1%) киритилганда, қотиш ҳароратининг сезиларли пасайишига ва паст ҳароратларда суюқликнинг яхшиланишига эришилади. Бошқа усуллардан фарқли ўлароқ, бу йўналиш нефт манбаларидан самарали ва унумли фойдаланишни ва ҳар хил нефт маҳсулотлари ва нефтнинг паст ҳароратли хусусиятларини ҳар томонлама яхшилашни таъминлайди.

Қишда дизель ёқилғисидан фойдаланишнинг ўзига хос хусусиятларига бағишланган ишларда кўрсатилишича, нефтни қайта ишлаш заводлари асосан умумий ишлаб чиқариш ҳажмининг 89% ини ёзги дизель ёқилғиси, 11% ини қишки дизель ёқилғиси ташкил қилади. Паст қотадиган дизель ёқилғисига бўлган талаб атиги 40% га қондирилади. Бу эса цетан сонининг, қовушқоқликнинг пасайишига, ёқилғи аппаратураси ва двигателининг ейилишига олиб келади.

Бундай аралаштиришнинг асосий муаммоси бўлиб лойқаланиш ҳарорати ва филтрлаш чегаравий ҳароратининг кам пасайиши, яъни ёқилғидан фойдаланиш шартларини белгилайдиган кўрсаткичлар кам ўзгариши ҳисобланади.

Лойқаланиш ҳароратини ва филтрланиш чегаравий ҳароратини пасайтириш ва уларнинг қийматларини юқори қайнаш компоненти томон буриш мақсадида паст қайнайдиган фракцияларни қўллашнинг паст самарадорлиги ёзги дизель ёқилғиси таркибида мавжуд бўлган юқори эрувчан парафин углеводородларнинг ёмон эрувчанлиги билан изоҳланади. Бензин ёки керосин билан суюлтирилган ёзги дизель ёқилғиси аралашмаларидан фойдаланиш нафақат паст ҳароратли хусусиятлар, балки совуқ сақлаш вақтида бундай аралашмаларнинг қатламланиб ажралиши туфайли ҳам самарасиз бўлиб ҳисобланади.

Ёқилғининг 2 қатламга: шаффоф юқори қатламга ва парафин углеводородлар кристалларини сақлаган лойқа пастки қатламга ажралиши уни ишлатишни мураккаблаштиради, чунки реал шароитларда ёқилғи қуйиш бак ёки сиғим пастки қисмидан амалга оширилади, натижада филтрларга аллақачон кристалли фазаси шаклланган ёқилғи тушади. Кристалл фаза ёқилғининг бутун ҳажмига тенг тақсимланган ёқилғи идеал ёқилғи бўлиб ҳисобланади. Синтез қилинган кўндирмалар дизель ёқилғиларига қўшилганда депрессор хусусиятларни яхшилаши лаборатория синовлари методика бўйича ўтказилди. Синов натижалари 3 -жадвалда келтирилган.

Жадвалдан кўришиб турибдики, намуна сифатида олинган дизел ёқилғиси қотиш температураси, совуқ филтрланиш кўрсаткичларига турли хил миқдорда қўшилганда ижобий таъсир этди.

Жадвалдан кўришиб турибдики, намуна сифатида олинган дизел ёқилғиси қотиш температураси, совуқ филтрланиш кўрсаткичларига турли хил миқдорда қўшилганда ижобий таъсир этди.

Юқорида келтирилган текшириш натижалари депрессор-диспергирловчи кўндирмаларнинг дизел ёқилғисига 0,1-0,5 % миқдорида қўшилганда ёқилғининг қотиш ва совуқ филтрланиш кўрсаткичлари бўйича ижобий натижаларга эришилди.

**Синтез қилинган β -феноксипутадиен-1,3 ва метилметакрилатли
депрессор қўндирмаларининг дизел ёқилғиси хоссаларига таъсири**

№	Намунанинг номи	Қўндирма, %	Лойқаланиш ҳарорати, °С	Қотиш ҳарорати, °С	Филтрланиши (совуқ)
1	Дизел ёқилғиси	-	-5	-9	-6
2	Дизел ёқилғиси + НШ1 қўндирма	0.1	-5	-25,8	-17
		0.5	-6	-26	-18,1
		1	-7	-31,6	-20,4
3	Дизел ёқилғиси + НШ2 қўндирма	0.1	-5	-26.5	-18
		0.5	-6	-26.8	-19
		1	-7	-31	-20,5
4	Дизел ёқилғиси + НШ3 қўндирма	0.1	-5	-28.5	-19
		0.5	-6	-35.6	-22
		1	-7	-37	-23,5

Қўндирмаларнинг хусусиятини белгиловчи омил сифатида бирикманинг таркибидаги функционал гуруҳлар кимёвий фаоллигига боғлиқ.

Синтез қилинган қўндирмаларнинг хоссалари хорижий қўндирма хоссалари билан қиёсий таққосланди.

Олинган қўндирмаларни дизель ёқилғиси хоссаларига таъсири

Ҳозирги вақтда дизель ёқилғилари учун кўп функционалли депрессор-диспергирловчи хоссаларга эга бўлган қўндирмалар акрилатлар ҳисобланади. Синтез қилинган қўндирмаларни дизель ёқилғиси массасига нисбатан турли миқдорларда (0,1-1,0 %) Бухоро нефтни қайта ишлаш заводида ишлаб чиқарилаётган дизель ёқилғиларига қўшилганда қуйи ҳарорат хоссаларига таъсири лабораторияда синовдан ўтказилди.

Олинган натижаларда намуна сифатида олинган дизель ёқилғиси қотиш ҳарорати, совуқ филтрланиш кўрсаткичларига турли хил миқдорда қўшилганда хоссаларнинг яхшиланганлигини кўриш мумкин. Бухоро нефтни қайта ишлаш заводи марказий лабораториясида олиб борилган тадқиқот натижаларига кўра, дизель ёқилғисига метилметакрилат ва феноксипутадиен асосидаги қўндирмадан қўшилганда максимал қотиш ҳароратини, филтрланиш ҳарорати қуйи чегарасини талаб даражасида туширишга эришилди.

НШЗ қўндирма қўшилган дизель ёқилғисининг лаборатория таҳлили ва сифатини назорат қилиш натижалари

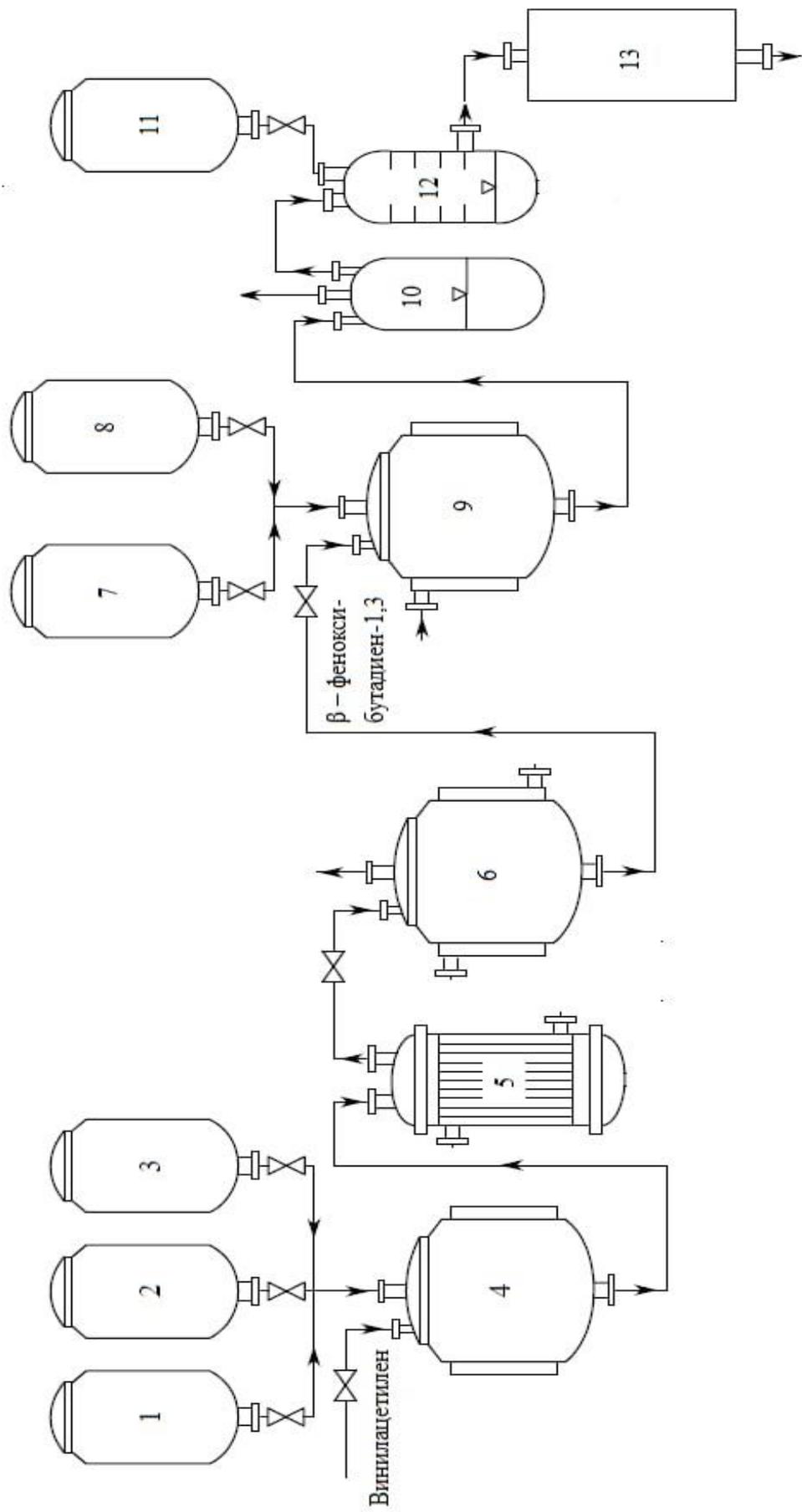
Кўрсаткич номи	Назорат усули	Норма учун марка ЭКО-Қ-1 0,100-40 ОКП 02 5130	ЗМЛ	
			Қўндирмасиз дизель ёқилғиси	0,1 % қўндирма қўшилган дизель ёқилғиси
1. Цетан сони, камида	ASTM D 4737	46	52,7	52,6
2. Зичлиги , кг/м ³ , кўп эмас: 20 °С	ГОСТ 3900	860	824,5	824,5
3. Фракцион таркиб: ҳароратда 50 % ҳайдаш, °С, кўп эмас ҳароратда 95 % ҳайдаш, °С, кўп эмас	ГОСТ 2177	280	260	261
		360	348	348
4. Сув таркиби	ГОСТ 2477	Мавжуд эмас	Мавжуд эмас	Мавжуд эмас
5. Филтрлаш қобилияти чекланган ҳарорати	EN 116	-15	-7	-19
6. Йод сони, 100 г ёқилғида, г, кўп эмас	ГОСТ 2070	5	0,5	0,54
7. 10 % қолдиқда кокс ҳажми, кўп эмас	ASTM D 4530	0,20	0,01	0,01
8. Кул миқдори, % (масса улушда), кўп эмас	ГОСТ 1461	0,01	0,003	0,0031
9. Олтингургуртнинг масса улуши, %, кўп эмас, ёқилғида: 1 тури 2 тури 3 тури	ГОСТ 19121	0,100	0,019	0,02
		0,050		
		0,035		
10. Олтингургуртли бирикма масса улуши, %, кўп эмас	ASTM D 3227	0,01	0,0004	0,002
11. Водород сульфид таркиби	ASTM D 3227	Мавжуд эмас	Мавжуд эмас	Мавжуд эмас
12. Мис пластинкасида синаш	ASTM D 130	1 синфга бардош беради	бардош беради	бардош беради
13. Сувда эрийдиган кислота ва ишқор таркиби	ГОСТ 6307	Мавжуд эмас	Мавжуд эмас	Мавжуд эмас

4-жадвалнинг давоми

Кўрсаткич номи	Назорат усули	Норма учун марка ЭКО-Қ-1 0,100-40 ОКП 02 5130	ЗМЛ	
			Қўндирмасиз дизель ёқилғиси	0,1 % қўндирма қўшилган дизель ёқилғиси
14. 20 °С да кинематик қовушқоқлик, мм ² /с, орасида	ГОСТ 33	1,8-5,0	3,8	3,35
15. Кислоталилик, mg, КОН 100 см ³ ёқилғида, кўп эмас	ГОСТ 5985	5	0,3	0,36
16. Ўт олиш нуқтаси, ёпиқ тиглда аниқланади, °С, кам эмас: - газ турбиналари ва тепловоз ва кема дизеллари учун	ГОСТ 6356	40	66	55
17. Умумий ифлосланиш (механик заррачалар), мг/кг (%), кўп эмас	ГОСТ 6370	0,0024	0,002	0,0022
18. Ҳақиқий смола концентрацияси, 100 см ³ ёқилғида мг, кўп эмас	ГОСТ 8489	40	9	10
19. Қотиш ҳарорати, °С, юқори эмас	ГОСТ 20287	-25	-12	-28,5
20. Хираланиш ҳарорати, °С, юқори эмас	ГОСТ 5066	-5	-6	-5

ТЕХНОЛОГИК ЖАРАЁН ТАСНИФИ

Депрессор – қўндирмалар ишлаб чиқариш ҳозирги кунга қадар кўп босқичли бўлиб келган ва доимий тизимга ўтиш имконияти жуда қийин. Шунингдек, бу жараёни мураккаблаштиради, чунки ҳал қилувчи истеъмоли жуда катта. Таклиф қилинаётган муқобил схема, мавжуд усуллардан фарқли ўлароқ, олигомерларнинг сополимерланиши, тозалаш, ҳайдаб олиш билан ўзаро боғлиқлигига ва энергия ва меҳнат харажатлари камайишига асосланади. (3-расм). Таклиф этиладиган принципиал технологик схемада катализаторни умумий массага нисбатан 10 % миқдорида олиниб, эритувчини алмаштириш имкониятлари ҳисобга олинган ҳолда (энг яхши эритувчи муҳити юқорида айтиб ўтилганидек ДМСО), юқори асосли система (калий гидроксид, юқори асосли система (калий гидроксид, натрий гидроксид), фенол ёки крезол (ишқорнинг эритувчидаги эритмасига эритилган фенол ёки крезол) реакторда аралаштирилиб турилган ҳолда вирилацетилен юборилади (реакциянинг давомийлиги тадқиқига асосан 4 соат атрофида). Реактордаги ҳароратни 55-65 °С гача ошириш учун иссиқ сувдан фойдаланилади.



3.- расм. β -феноксибутадиен-1,3 ва метилметакрилат асосида қўндирма олинишининг приципиал технологик схемаси. 1-ДМСО учун бункер, 2-юқори асосли система учун бункер, 3-фенол ва крезол учун бункер, 4-реактор, 5- бугʻлатгич б-сепаратор, 7-метилметакрилат учун бункер, 8-инициатор учун бункер, 9- реактор, 10-сепаратор, 11-кальций стеарат учун бункер, 12- аралаштиргич 13- тайёр маҳсулот учун идиш

Иситгичда (5) ўтган маҳсулот буғ ёрдамида ҳарорати 85-90⁰С гача етказилиб, сепараторга (6) узатилади. Сепараторда эса системадаги буғ ҳолатидаги эритувчи қуюқ мономердан ажратиб олинади. Кейинги реакторда (9) метилметакрилат (7), иннициатор ДАК (8) керакли миқдорда қўшилиб, жараён ҳарорати бошқарилиб (олиб борилган тадқиқотлар асосида реакция ҳарорати 55-65 ⁰С иссиқ сув ёрдамида ҳарорат бошқарилади), аралаштиргич орқали сополимеризация жараёни олиб борилади. Ҳосил бўлган сополимер реакцияга киришмаган мономерлар ва қўшимчалардан эритувчи ёрдамида тозаланади (10), ГОСТ бўйича кальций стеарат (11) аралаштирилиб (12) гомогенизацияланади ва тайёр маҳсулот сиғимга (13) юборилади.

ХУЛОСА

1. Бир атомли феноллар асосида винил эфирларини синтез қилишнинг мақбул шароитлари аниқланди ва окси винил ҳосилалар олишнинг самарали усули ишлаб чиқилди.

2. Синтез қилинган феноксивинил эфирларининг метилметакрилат билан қўш полимерланиши тадқиқ қилиниб, олигомер ва полимер олиниш шароитлари асосида мономерларни 1:1 нисбатда ДАК иштирокида 80 ⁰С ҳароратда белгиланган хоссали сополимерлар олиш таркиблари таклиф қилинди.

3. Фенол, о,м,п-крезолларнинг винил эфирлари синтези ҳарорат, катализатор ва вақтнинг таъсирига асосланган ҳолда, юқори асосли муҳитда 4 соат давомида 45-65 ⁰С да унум юқори бўлиши топилди ва технологияси ишлаб чиқилди.

4. Феноксипутадиенлар ва метилметакрилат қўшполимерларининг ёқилғи хоссаларига таъсири ўрганилди ва синтез қилинган бирикмаларнинг молекуляр массаси ортиб бориши билан қўндирмаларнинг хусусияти яхшиланиши акрилат ва β-фенокси гуруҳнинг таъсирида юзага келиши аниқланди.

5. Полиметилметакрилатли қўндирмаларнинг дизель ёқилғиси хоссаларига таъсири ўрганилганда, дизель ёқилғиси массасига нисбатан 0,1 % гача қўндирмалар қўшиб эритмалари тайёрлаб текширилганда, лойқаланиш ҳолатига таъсир этмаган ҳолатда дизель ёқилғисининг қотиш ҳароратини –38 ⁰С гача ва филтрланиш ҳарорати қуйи чегарасини –22 ⁰С гача яхшилаши аниқланиб, олинган қўндирмалар қўллаш учун тавсия этилди.

6. Феноксипутадиенлар ва метилметакрилат қўшполимери асосида сифатли қўндирмалар ишлаб чиқилди ҳамда технологияси яратилиб, Бухоро нефтни қайта ишлаш заводининг дизель ёқилғиларига синовдан ўтказилиб қўллаш учун тавсия этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.03/30.12.2019.Т.78.01
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ
ТЕРМЕЗСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**

БУХАРСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

НАЗАРОВ ШОМУРОД КОМИЛОВИЧ

**СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ТЕХНОЛОГИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ
ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ОДНОАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ**

02.00.14–Технология органических веществ и материалы на их основе

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ
(PhD) ПО ТЕХНИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Термез – 2022

Тема диссертации доктора философии (PhD) по техническим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2021.4.PhD/Т1785.

Диссертация выполнена в Бухарском инженерно-технологическом институте.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице научного совета www.tersu.uz и на информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу www.ziyo.net.

Научный руководитель:

Ахмедов Вохид Низомович
кандидат технических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Аликулов Рустам Валиевич
Доктор химических наук, доцент

Ширинов Шавкат Давлатович
Доктор философии по техническим наукам

Ведущая организация:

Институт общей и неорганической химии

Защита состоится «__» _____ 2022 г. в «__» часов на заседании Научного совета PhD.03/30.12.2019.Т.78.01 при Термезском государственном университете по адресу: 111116, г. Термез, ул. Баркамол авлод, 43. Тел.: (+99876) 221-74-55, факс: (+99876) 221-71-17, электронная почта: termizdu@umail.uz.

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Термезского государственного университета № __, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (Адрес: 190111, г. Термез, ул. Баркамол авлод, 43. Тел.: (+99876) 221-74-55, факс: (+99876) 221-71-17, электронная почта: termizdu@umail.uz).

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2022 года.

(протокол рассылки № ____ от «__» _____ 2022 г.).

И.А.Умбаров

Председатель научного совета по
присуждению ученых степеней,
д.т.н., доц.

Ш.А.Касимов

Ученый секретарь научного совета
по присуждению ученых
степеней, д.х.н., доц.

Р.В.Аликулов

Председатель научного семинара
при научном совете по присуждению
ученых степеней, д.х.н., доц.

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. Сегодня в мире продукты органического синтеза, особенно ненасыщенные производные виниловых соединений содержащих различные функциональные группы, широко используются в различных секторах экономики, в частности, сельском хозяйстве, фармацевтике, химической промышленности, текстильной, лакокрасочной и нефтехимической промышленности. Поэтому для бурного развития химической, нефтяной и газовой промышленности важно улучшать свойства топлив с помощью соединений, содержащих различные функциональные группы.

Сегодня в мире ведутся научно-исследовательские работы по процессу винилирования различных органических веществ ацетиленом при атмосферном давлении. Соответственно, создание способов получения виниловых производных веществ, содержащих активные атомы водорода, при атмосферном давлении с участием высокоосновных систем, получение виниловых эфиров с высокой эффективностью, а также улучшение эксплуатационных и физико-химических свойств, качественных и количественных показателей топлива за счет соединений, синтезированных на основе местного сырья, особое внимание уделено определению влияния различных факторов на синтез присадок, исследованию изменения свойств дизельного топлива при более низких температурах при введении присадок и разработка технологии получения дешевых эффективных присадок на основе местного сырья.

В последние годы особое внимание в стране уделяется химической промышленности. Предусмотрено реконструкция предприятий АО «Навоиазот» и СПАО «Электрохимзавод» и создание дополнительных цехов, обеспечивающих внедрение высокопроизводительного производства ацетилена по новой технологии. В Стратегии² действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан поставлены задачи «Продолжение реализации промышленной политики, направленной на обеспечение стабильности национальной экономики, увеличение доли промышленности в валовом внутреннем продукте и рост объема производства промышленной продукции в 1,4 раза». В связи с этим большое значение имеют научные исследования, направленные на создание методов производства продуктов органического синтеза на основе ацетилена местного сырья, улучшение структуры, физико-химических, технологических и эксплуатационных свойств получаемых продуктов.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных Указы Президента Республики Узбекистан № ПФ-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», ПФ-60 от 28 января 2022 года «О Стратегии развития Новый Узбекистан на 2022-2026 годы», 2017

² Указ Президента Республики Узбекистан ПФ-60 от 28 января 2022 года «О стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы».

Постановления № ПП-3246 от 29 августа «О мерах по совершенствованию экспортно-импортной деятельности организаций химической промышленности» и ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию химической промышленности и повышения ее инвестиционной привлекательности» и других нормативных актах, связанных с этой деятельностью.

Соответствие исследования приоритетам развития науки и техники республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики «VII. Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. Необходимо отдельно отметить научные работы выдающихся зарубежных ученых по синтезу виниловым соединениям на основе ацетилена Б.А. Трофимова, О.Н. Темкина, Р.М. Флида, Л.Б. Фишера, И.Л. Котляревского, А.А. Петрова, Б.Гусева, А.В. Щелкунова, Пару Рам Пао, Л. Панивника, Йоко Ямамото, Бяо Жианг.

В Узбекистане по химии ацетилена А.Г. Махсумов, К.М. Ахмеров, Т.С. Сирлибоев, Д.Юсупов, А.Икрамов, Б.Ф. Мухиддинов, С.Е. Нурмонов, С.Фозилов, Б.Н. Хамидов и другие проводили и продолжают научные исследования в области ингибиторов, присадков, синтезу гетероциклических соединений на основе ацетилена и винилированию органических соединений с активным водородом.

В настоящее время при развитии химии соединений ацетилена особое внимание уделяется синтезу лекарственных средств, изучению их биологических свойств, для процессов по созданию высокоосновных и наноструктурированных систем. Синтез виниловых производных ароматических соединений, разработка технологии процесса при атмосферном давлении, поиск альтернативных условий реакции, использование высокоосновных и наноструктурированных каталитических систем, математическое моделирование процесса винилирования является одной из актуальных проблем в области химии и технологии ацетиленовых соединений, современной органической химии и химической технологии органических соединений.

Данная диссертационная работа направлена на решение таких проблем, как создание виниловых соединений на основе винилирования винилацетиленом фенола и его производных, которые могут быть использованы в нефтяной промышленности, сельском хозяйстве и медицине, а также на создание каталитических систем нового поколения для этих процессов.

Связь исследования диссертации с научно-исследовательскими работами высшего учебного заведения, где выполнена диссертация. Тема диссертации выполнена в соответствии с планом НИОКР высшего образования посвященной проблемам промышленных предприятий региона по трестороннему договору № 18-18/2021 «Разработка технологии производства одорантов добавляемых в природный газ», между АО

«Узтрансгаз», Бухарским инженерно-технологическим институтом и Министерством инновационного развития Республики Узбекистан.

Целью исследования является разработка технологии получения присадки на основе сополимеров продукты винилирования винилацетиленом фенолов и их производных с участием высокоосновных систем.

Задачи исследования:

исследование процесса получения оксопроизводных фенола, о-крезола, м-крезола и п-крезола в присутствии винилацетилена в результате реакции винилирования при атмосферном давлении;

определение влияния различных факторов (природы и количества катализаторов и растворителей, продолжительности реакции, температуры и мольных соотношений исходных материалов) на выход оксивиниловых соединений;

квантово-химические и молекулярно-динамические расчеты избранных фенолов и виниловых производных на их основе, а также их винилирование;

исследование кинетики процесса винилирования и механизма образования оксивиниловых соединений;

проведение опытно-промышленных испытаний реакции винилирования избранных соединений, содержащих группу ОН;

определение химических свойств синтезированных соединений и их активность в качестве присадок.

Объектом исследования были выбраны фенол, о-, м-, п-крезол, винилацетилен, метилметакрилат, стеарат кальция.

Предметом исследования является фенол, о-крезол, м-крезол и п-крезол, высокоосновные системы КОН-ДМСО и КОН-ДМСО-CsF.

Методы исследования. В диссертационной работе использованы методы ИК-спектроскопии, криоскопические и полуэмпирические методы квантовой химии (PM3, MNDO).

Научная новизна исследования заключается в следующем:

определена кинетика процесса винилирования в присутствии растворителей и катализаторов различной природы при атмосферном давлении с фенолом, о-крезолом, м-крезолом и п-крезолом с винилацетиленом;

Определены оптимальные условия протекания винильных процессов выбранных фенолов высокоосновной системы КОН-ДМСО-ССФ и синтезированы оксивинилпроизводные на основе винила выбранных фенолов;

реакционная способность одноатомных фенолов и их винильных производных определена на основе квантово-химических и молекулярно-динамических расчетов;

установлено, что б-феноксипутадиен 1-3 улучшает свойства дизельных топлив при использовании присадок на основе сополимера на основе метилметакрилата;

разработана технология получения добавок к дизельному топливу.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

В результате винилирования винилацетиленом при атмосферном давлении фенола, о-крезола, м-крезола и п-крезола были синтезированы их виниловые производные и оптимизированы процессы;

разработана и испытана в производственных условиях технология получения присадок на основе сополимера синтезированных оксипроизводных с метилметакрилатом;

синтезированные присадки применены для улучшения свойств топлива Бухарского нефтеперерабатывающего завода.

Достоверность полученных результатов исследования подтверждена современными методами анализа, а также сравнением с результатами других исследований в этой области и применением в производстве.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования объясняется выявлением таких факторов, влияющих на выход продукта, как катализатор, природа и количество растворителей, температура, продолжительность реакции, для поиска альтернативных условий образования оксипроизводных из каталитических винил при атмосферном давлении.

Практическая значимость результатов исследований заключается в том, что синтезированные оксипроизводные метилметакрилата способствуют промышленному применению новых импортозамещающих экологически чистых двойных полимеров-присадок.

Внедрение результатов исследований. На основании научных результатов, полученных при разработке технологии получения присадок к дизельным топливам на основе оксивинилпроизводных и двойного полимера метилакрилата:

для улучшения депрессорных свойств дизельного топлива на Бухарском нефтеперерабатывающем заводе внедрены присадки на основе производных оксивинила и двойного полимера метилакрилата (Справка АО «Узбекнефтегаз» от 3 декабря 2021 года № 03-17-5/190). В результате дизельные топлива на основе разработанной экстракционной технологии позволили получить присадки, улучшающие низкотемпературные свойства;

для улучшения депрессорных свойств дизельного топлива на Бухарском нефтеперерабатывающем заводе внедрены вновь синтезированные оксивинилпроизводные и метилакрилатные двухполимерные присадки (Справка АО «Узбекнефтегаз» от 3 декабря 2021 года № 03-17-5/190). В результате синтезированные сплавы были испытаны на дизельном топливе, что позволило улучшить температуру затвердевания до -28°C и температуру фильтрации до -19°C без влияния на температуру помутнения.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования были доложены и обсуждены на 5, в том числе 3 международных и 2 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликованы 13 научных трудов. Из них 6 научных статей в научных журналах, в том числе 4 в международных и 2 республиканских журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских (PhD) диссертаций, а также 2 монографии.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы, приложения. Объем диссертации составляет 104 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

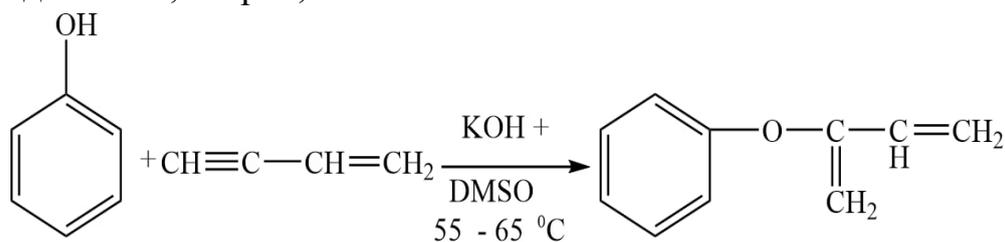
Во введении обосновывается актуальность и востребованность темы диссертации, формулируются цель и задачи, объект и предмет исследования, приводится соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий в Республике, научная новизна, научная и практическая значимость результатов, внедрение результатов на практике, опубликованные научные работы и структура диссертации.

В первой главе озаглавленной **«Химия фенолов и развитие присадок»**, содержит информацию о современных тенденциях в химии одноатомных фенолов, реакциях винилирования в химии ацетилена, методах синтеза полимеров в условиях радикального инициирования, современных тенденциях в химии дизельного топлива и масел.

Во второй главе озаглавленной **«Синтез и методы исследования виниловых эфиров одноатомных фенолов»** дается описание использованных веществ, методы процесса винилирования с винилацетиленом, анализ состава синтезированных соединений, а также методика проведения экспериментов.

В третьей главе диссертации озаглавленной **«Исследование реакции винилирования фенола в высокоосновных системах»**, фенол винилировался при нормальном давлении в системе с высоким содержанием основания, при различных температурах, и реакция протекала в следующем направлении.

Изучено влияние природы катализатора на процесс винилирования фенола и фенольных производных. В качестве катализаторов использовали гидроксиды лития, натрия, калия.



Среди использованных катализаторов наиболее активным оказался KOH с выходом на 38,8 % выше, чем у остальных, 16,6 и 29,7 % соответственно

при использовании LiOH и NaOH.

С целью дальнейшего увеличения выхода β -феноксипутадиена-1,3 реакцию фенола исследовали в присутствии системы KOH-DMCO-CsF. Температуру поддерживали в диапазоне 35-85 °С. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Влияние температуры на выход β -феноксипутадиен-1,3 при винилировании фенола в присутствии системы KOH-DMCO-CsF (количество катализатора KOH по отношению к массе фенола - 10%)

№	Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, час	Выход β -феноксипутадиен -1,3 , %
1.	35-45	1	16,6
2.	45-55	1	19,9
3.	55-65	1	38,9
4.	65-75	1	34,3
5.	75-80	1	31,2
6.	85-90	1	29,5

Как видно из таблицы, что выход β -феноксипутадиена-1,3 достигает максимума при 55-65 °С при продолжительности реакции 1 ч. Причина высокого выхода продукта при температуре 55-65 °С и времени реакции 1 час объясняется высокой вероятностью образования промежуточных состояний при этой температуре, и это соответствует закономерностям. Повышение температуры выше 90 °С привело к снижению выхода продукта. Это можно объяснить олигомеризацией синтезированного винилового соединения и частичным окислением фенола и полученного продукта или снижением растворимости винилацетилена при высоких температурах и деструктивным изменением продукта.

Таким образом, оптимальные условия, основанные на исследовании реакции фенола с винилом: растворитель - ДМСО, содержание KOH катализатора - 10% (по отношению к массе фенола), температура 55-65 °С, при продолжительности реакции 1 час выход β -феноксипутадиена-1,3 составляет 38,9%.

По результатам исследования влияния температуры на протекание реакции винилирования фенола был также построен график зависимости продолжительности реакции β -феноксипутадиена-1,3 при различных температурах (рис. 1).

По результатам экспериментов было установлено, что температура оказывает существенное влияние на выход продукта.

Во всех случаях выход продукта увеличивается в зависимости от времени и температуры. Когда температура повышалась с 35 до 85 °С при продолжительности реакции 4 ч, выход продукта также увеличивался и

соответственно уменьшался. Дальнейшее повышение температуры относительно замедляет реакцию, и было отмечено, что выход продукта не превышает 25% выше 100 °С.

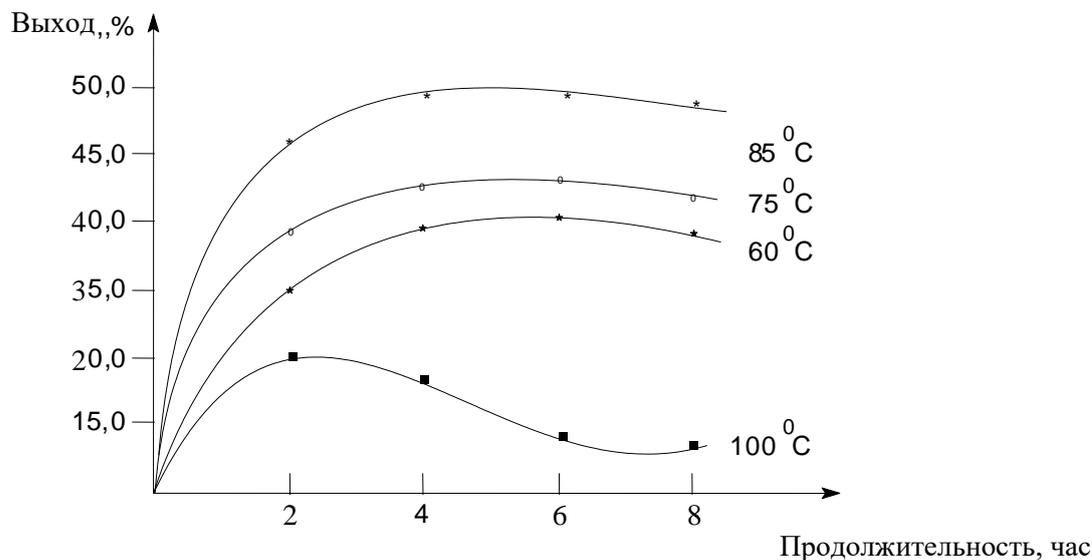


Рис.1. Влияние продолжительности реакции на выход β-феноксипутадиена -1,3 при различной температуре

Строение феноксипутадиена-1,3 подтверждено методом ИК-спектроскопии.

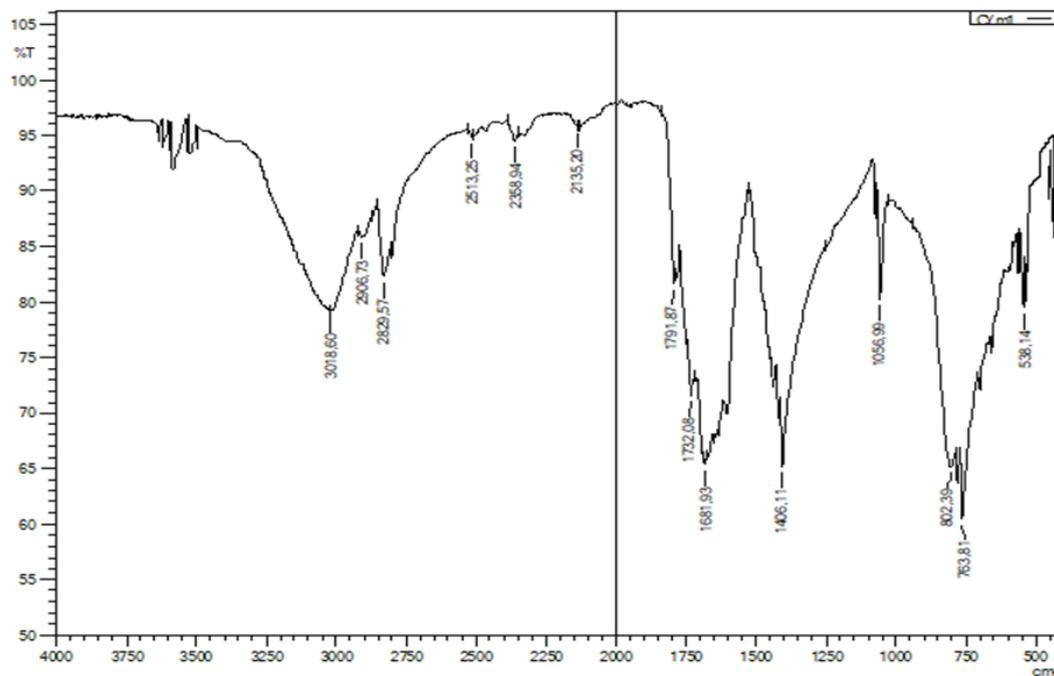


Рис.2. ИК спектр β-феноксипутадиена-1,3.

Характерные области поглощения в ИК-спектре β-феноксипутадиена-1,3 (рис. 2) следующие: в спектре не наблюдается характерные полосы поглощения –ОН группы в 3224 см⁻¹ области, что можно объяснить тем что

связь образуется за счет группы ОН. 1500-1530 см^{-1} – валентные колебания винильной группы $\text{C}=\text{C}$, 1420 см^{-1} – деформационные колебания метиленовой группы, пики симметричных и асимметричных колебаний метиленовых групп в 2850-2900, 2980 см^{-1} , ароматические кольца (765–756, 1498–1490, 1602, 3065–3057 см^{-1}) и гидроксигруппы (3342 см^{-1}), $=\text{CH}_2$ (3080-3030 см^{-1}), $=\text{CH}$ (3040-3010 см^{-1}), $-\text{CH}_3$ (1395 -1365 см^{-1}) 1200-1150 см^{-1} совместимы для эфирной группы.

Двойная полимеризация β -феноксипутадиена-1,3 с метилметакрилатом

Известно, что одним из подходов является дизайн макромолекул, который позволяет синтезировать полимеры устойчивые к термической и механической деструкции, метод введения определенных мономерных единиц другого мономера в гомополимер. Композитный однородный чередующийся двойной полимер должен быть более устойчивым за счет взаимодействия мономерных соединений разной природы. Таким образом, при кипячении виниловых мономеров в присутствии β -феноксипутадиена-1,3 проводили реакцию радикальной двойной полимеризации.

Действие получения нового модификатора на основе акриловых производных и двойные полимеры виниловых производных фенолов определяется предположением о высокой стойкости макромолекул данного типа (состава и структуры) к механическому разрушению. При этом также учитывается тот факт, что гомополимеры обеих двойных мономеров, а также их двойной полимер на практике известны как загустители топлива.

Для синтеза композиционных гомогенных чередующихся двойных полимеров на основе акриловых производных и виниловых производных фенолов был принят компенсационный подход из-за ряда трудностей, возникающих при двойной полимеризации смеси двойных мономеров, обусловленных различиями в относительной активности этих соединений.

Известно, что относительная активность мономеров является фактором, определяющим состав двойного полимера при радикальном возбуждении.

В случае, когда один из двойных мономеров имеет нулевую относительную активность, что наблюдается при радикальной двойной полимеризации с мономерами разной структуры, высокая скорость образования полимера из смеси мономеров происходит при избытке активного мономера и в этом случае образуется насыщенный двойной полимер.

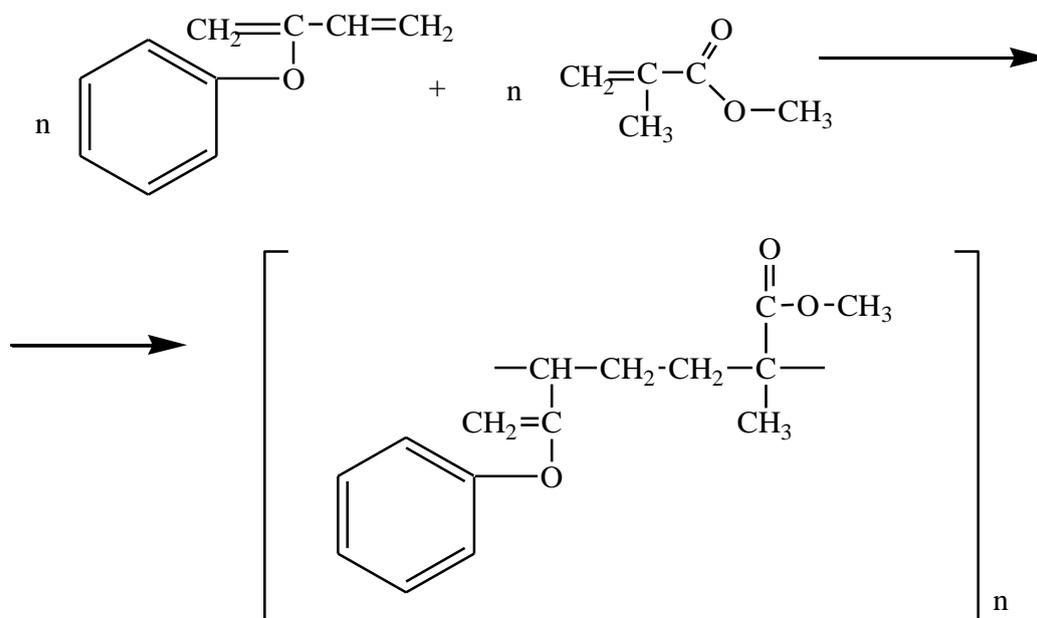
Эту закономерность можно наблюдать при двойной полимеризации мономеров из смеси мономеров. В присутствии динитрилазоизомасляной кислоты в смеси мономеров пара виниловых мономеров имеет значительную (более 50 мол.%) долю активного компонента в смеси даже в небольших количествах.

Таблица 2.

Двойная полимеризация в смеси мономеров в присутствии динитрилазоизомасляной кислоты (0,15 моль.%). T = 80 °C

Время синтеза, час	1	2	3	4
Выход по активному мономеру, %	15	27	55	62

В этом случае проведение парной полимеризации под воздействием температуры приводит к значительному увеличению скорости образования двойного полимера. В то же время сохранение закономерностей содержания мономера в биполярном полимерном компоненте при изменении температуры синтеза свидетельствует о том, что образование двойного полимера с большим количеством неактивных фрагментов мономера может осуществляться в его избытке, согласно закону сохранения массы. Ход реакции интерпретирован на основе квантово-химического анализа и подтвержден современными методами исследования.



Помимо того, что компенсационный метод двойной полимеризации не требует применения катализаторов и ценных добавок, она важна с точки зрения практической реализации синтеза и возможности проведения двойной полимеризации в кипящей среде.

В главе IV диссертации под названием «**Внедрение и технико-экономическая эффективность синтезированных соединений**» описана экономическая эффективность технологии производства и применения присадки.

В настоящее время спрос на свойства дизельного топлива растет, и решение этой проблемы может быть компенсировано различными добавками, которые к нему добавляются. Примером таких добавок являются новое поколение присадок.

Как и все добавки, присадки значительно снижают твердость при низких

температурах и улучшают пластичность при добавлении в очень малых количествах (обычно 0,01–0,1%). В отличие от всех других методов, это направление обеспечивает эффективное использование запасов нефти, комплексное улучшение нефтепродуктов и их низкотемпературных свойств.

Синтетический винил, акриловые полимеры и их производные относятся к числу многих различных химикатов, которые в последние годы предлагались в качестве присадок к нефтепродуктам и используются в промышленности.

Объясняется это преимуществами полимерных присадок по ряду свойств: 1. Эффективность намного выше; 2. Не образует коррозионных сред (хлор и другие коррозионно-агрессивные вещества); 3. Отсутствие металлов, ускоряющих коррозию; 4. Экономия и, главное, широта возможностей изменения их свойств в процессе их синтеза. Это связано с развитием химии и технологии полимеров, которые влияют на разработку присадок, и увеличением производства широкого спектра полимерных материалов в промышленных масштабах, соответственно, за последние 10-20 лет. Это существенно повлияло не только на улучшение свойств нефти и нефтепродуктов при низких температурах, но и на широкое использование полимеров для других целей.

Основное место в применении присадок к дизельным топливам занимают акриловые сополимеры, являющиеся самым дешевым сырьем, и присадки на их основе. Помимо лидирующей группы этих добавок, также широко используются другие классы полимеров и низкомолекулярные органические соединения.

Двойные полимерные присадки на основе виниловых мономеров и ММА

На первом этапе исследования оценивали растворимость виниловых мономеров ММА с двойными полимерами в нефти и нефтепродуктах. Для таких исследований готовили растворы двойных полимерных образцов путем добавления от 0,1% до 1% по массе дизельного топлива.

Двойные полимеры феноксипутадиена-1,3 с ММА были испытаны в качестве присадок из-за их быстрой растворимости в дизельном топливе. Следует отметить, что двойные полимеры ММА обладают хорошей растворимостью, однако гомополимер, синтез которого сопровождается образованием большого количества швов, не растворяется в органических растворителях, поэтому его использование в качестве присадки нецелесообразно.

Таким образом, разработанный метод позволяет получать высокопрочные композитные двойные полимеры к механической деструкции.

Влияние присадок для дизельного топлива на механические свойства

Самый эффективный и экономичный способ улучшить низкотемпературные свойства нефти, топлива и масел, является применение депрессоров. Когда эти вещества вводятся в небольших количествах (обычно 0,01-0,1%), достигается значительное снижение температуры затвердевания и улучшение состояния жидкости при низких температурах. В отличие от других методов, данное направление обеспечивает эффективное и рациональное использование нефтяных ресурсов и комплексное улучшение различных нефтепродуктов и низкотемпературных свойств нефти.

Согласно исследованиям особенностей использования дизельного топлива в зимний период, нефтеперерабатывающие заводы используют зимнее дизельное топливо в объеме производства 89%, а зимнее дизельное топливо – 11%. Спрос на дизельное топливо с низкой степенью затвердевания удовлетворяется всего на 40%. Это приводит к снижению цетанового числа, вязкости и износу топливной аппаратуры и двигателя.

Основной проблемой такого смещения является небольшое снижение температуры помутнения и предельной температуры фильтрации, то есть не изменяются параметры, определяющие условия использования топлива.

Низкая эффективность использования низкокипящих фракций для снижения температуры мутности и предельной температуры фильтрации и отклонения их значений в сторону высококипящего компонента объясняется плохой растворимостью высокорастворимых парафиновых углеводородов, присутствующих в летнем дизельном топливе. Использование летних дизельных топливных смесей, разбавленных бензином или керосином, считается неэффективным не только из-за его низкотемпературных свойств, но и из-за послонного разделения таких смесей при хранении в холоде.

Разделение топлива на 2 слоя: прозрачный верхний слой и мутный нижний слой, содержащий кристаллы парафиновых углеводородов, усложняет его использование, поскольку в реальных условиях заправка осуществляется снизу бака или нижней части ёмкости, в результате чего в фильтры поступает топливо которое уже имеет кристаллическую фазу. Топливо, в котором кристаллическая фаза равномерно распределено по всему объему, является идеальным. Лабораторные испытания по улучшению депрессорных свойств при добавлении в дизельное топливо проводились согласно методике. Результаты испытаний приведены в таблице 3.

Как видно из таблицы, температура затвердевания дизельного топлива, взятого в качестве пробы, имела положительный эффект при добавлении различных количеств к параметрам холодной фильтрации.

Результаты вышеуказанного испытания показали положительные результаты по затвердеванию топлива и холодной фильтрации при добавлении к дизельному топливу депрессорно-диспергирующих присадок в

количестве 0,1-0,5%.

Таблица 3.

Влияние синтезированных β -феноксипутадиена-1,3 и метилметакрилатных депрессорных присадок на свойства дизельного топлива

№	Название образца	Присадок, %	Температура помутнения, °С	Температура затвердевания, °С	Фильтрация (в холоде)
1	Дизельное топливо	-	-5	-9	-6
2	Дизельное топливо + Присадок НШ1	0.1	-5	-25,8	-17
		0.5	-6	-26	-18,1
		1	-7	-31,6	-20,4
3	Дизельное топливо + Присадок НШ2	0.1	-5	-26.5	-18
		0.5	-6	-26.8	-19
		1	-7	-31	-20,5
4	Дизельное топливо + Присадок НШ3	0.1	-5	-28.5	-19
		0.5	-6	-35.6	-22
		1	-7	-37	-23,5

Химическая активность функциональных групп в соединении является фактором, определяющим свойства соединений.

Свойства синтезированных присадок сравнивались со свойствами зарубежных присадок.

Влияние полученных присадок на свойства дизельного топлива

В настоящее время присадками с многофункциональными депрессорно-диспергирующими свойствами для дизельного топлива являются акрилаты.

В лабораторных условиях проверено влияние синтезированных соединений на низкотемпературные свойства при введении в различных количествах (0,1-1,0 %) в дизельное топливо, производимое на Бухарском нефтеперерабатывающем заводе.

Полученные результаты показывают, что температура затвердевания дизельного топлива, взятого в качестве образца, улучшает свойства при добавлении различных количеств к параметрам холодной фильтрации. По результатам исследования, проведенного в Центральной лаборатории Бухарского НПЗ, добавление к дизельному топливу присадок на основе метилметакрилата и феноксипутадиена снизило максимальную температуру застывания, нижний предел температуры фильтрации до необходимого уровня.

Таблица 4

**Результаты лабораторного анализа и контроля качества
дизельного топлива с добавлением присадки НШЗ**

Название показателя	Метод контроля	Марка для нормы ЭКО-К-1 0, 100-40 ОКП 02 5130	ЗМЛ	
			Дизельное топливо без присадки	Дизельное топливо с добавкой 0,1% присадки
1. Цетановое число, не менее	ASTM D 4737	46	52,7	52,6
2. Плотность, кг/м ³ , не более: 20 °С	ГОСТ 3900	860	824,5	824,5
3. Фракционный состав: перегонка 50 % в температуре, °С, не более	ГОСТ 2177	280	260	261
перегонка 95 % в температуре, °С, не более		360	348	348
4. Состав воды	ГОСТ 2477	Нет	Нет	Нет
5. Фильтрующая способность ограниченная температурой	EN 116	-15	-7	-19
6. Число йода, в 100 г топлива, г, не более	ГОСТ 2070	5	0,5	0,54
7. Объем кокса в 10% остатке, не более	ASTM D 4530	0,20	0,01	0,01
8. Зольность, % (по массовой доле), не более	ГОСТ 1461	0,01	0,003	0,0031
9. Массовая доля серы в топливе, %, не более: Тип 1 Тип 2 Тип 3	ГОСТ 19121	0,100	0,019	0,02
		0,050		
		0,035		
10. Массовая доля соединения серы, %, не более	ASTM D 3227	0,01	0,0004	0,002
11. Состав сероводорода	ASTM D 3227	Нет	Нет	Нет
12. Тест на медной пластине	ASTM D 130	Устойчив к 1 типу	Устойчив	Устойчив
13. Содержание водорастворимых кислот и щелочей	ГОСТ 6307	Нет	Нет	Нет

Продолжение таблицы 4

Название показателя	Метод контроля	Марка для нормы ЭКО-К-1 0, 100-40 ОКП 02 5130	ЗМЛ	
			Дизельное топливо без присадок	Дизельное топливо с добавкой 0,1% присадки
14. Кинематическая вязкость при 20 °С, в пределах мм ² /с	ГОСТ 33	1,8-5,0	3,8	3,35
15. Кислотность, мг, КОН в 100 см ³ топливе, не более	ГОСТ 5985	5	0,3	0,36
16. Точку воспламенения определяют в закрытом тигле, °С, не менее: - для газовых турбин и дизелей и судовых дизелей	ГОСТ 6356	40	66	55
17. Общее загрязнение (механические частицы), мг / кг (%), не более	ГОСТ 6370	0,0024	0,002	0,0022
18. Фактическая концентрация смолы, мг на 100 см ³ топлива, не более	ГОСТ 8489	40	9	10
19. Температура замерзания, °С, не более	ГОСТ 20287	-25	-12	-28,5
20. Температура помутнения, °С, не более	ГОСТ 5066	-5	-6	-5

ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Производство депрессорных присадок до сих пор было многоступенчатым, и переход на постоянную систему очень сложен. Это также усложняет процесс, поскольку расход растворителя очень велик. Предлагаемая альтернативная схема, в отличие от существующих методов, основана на взаимодействии мономеров с сополимеризацией, очисткой, прогонкой и снижении затрат энергии и труда. (Рис. 3). В предлагаемой принципиальной технологической схеме катализатор взят из расчета 10 % от общей массы с учетом возможности замены растворителя (наилучшая растворяющая среда – ДМСО, как указано выше), высокоосновная система (гидроксид калия, высокоосновная система (гидроксид калия, гидроксид натрия), фенол или крезол (фенол или крезол, растворенный в растворе щелочи в растворителе) направляют в реактор при перемешивании винилацетилена (около 4 часов, в зависимости от продолжительность исследования реакции). Для повышения температуры в реакторе до 55-65 °С используется горячая вода.

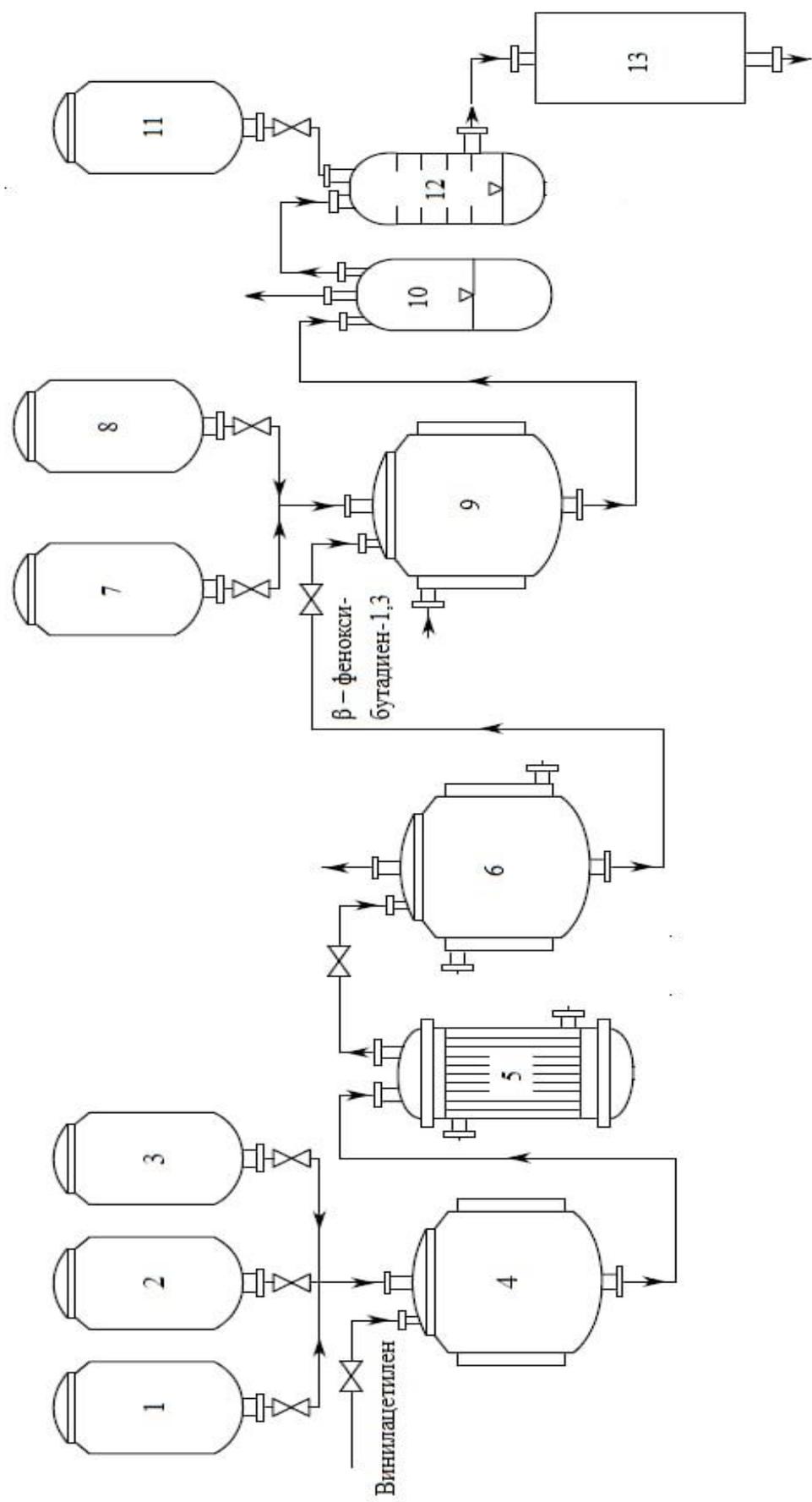


Рис.3. Принципиальная схема получения присадок на основе β-феноксистибутадиена-1,3 и метилметакрилата. 1- бункер для ДМСО, 2-бункер для системы с высоким содержанием основания, 3-бункер для фенола и крезоло, 4-реактор, 5-испаритель, 6-сепаратор, 7-бункер для метилметакрилата, 8-бункер инициатора, 9-реактор, 10-сепаратор, 11-бункер для стеарата кальция, 12 - смеситель, 13 - емкость для готовой продукции.

Продукт, прошедший через нагреватель (5), с помощью пара нагревается до 85-90 °С и поступает в сепаратор (6). В сепараторе растворитель, находящийся в системе в парообразном состоянии, отделяется от густого мономера. В следующий реактор (9) добавляют метилметакрилат (7), инициатор ДАК (8) в необходимом количестве, регулируют температуру процесса (на основании исследований температуру реакции регулируют горячей водой 55-65 °С), процесс сополимеризации осуществляется смесителем. Полученный сополимер очищают от нереакционноспособных мономеров и добавок с помощью растворителя (10), смешивают (12) со стеаратом кальция (11) по ГОСТ и гомогенизируют, а готовый продукт направляют в емкость (13).

ВЫВОДЫ

1. Определены оптимальные условия синтеза виниловых эфиров на основе одноатомных фенолов и разработан эффективный метод получения оксивинилпроизводных.

2. Изучена двойная полимеризация синтезированных феноксивиниловых эфиров с метилметакрилатом, изучены условия получения олигомеров и полимеров, исходя из условий получения олигомеров и полимеров, предложены состав сополимера с заданными свойствами из мономеров в соотношении 1:1 в присутствии ДАК при температуре 80 °С.

3. Установлено, что синтез виниловых эфиров фенола, о,м,п-крезолов с учетом влияния температуры, катализатора и времени является высокопроизводительным при 45-65 °С в течение 4 часов в сильнощелочной среде и разработана технология.

4. Изучено влияние двойных полимеров феноксибутадиенов и метилметакрилата на вязкость топлива, установлено, что улучшение свойств присадок с увеличением молекулярной массы синтезированных соединений происходит под влиянием акрилатной и β -феноксигруппы.

5. При исследовании влияния полиметилметакрилатных присадок на свойства дизельного топлива при испытании растворов с добавлением присадки до 0,1 % от массы дизельного топлива было установлено, что он улучшает температуру застывания дизельного топлива до -38 °С и нижний предел температуры фильтрации до -22 °С, не влияя на состояние мутности, полученные присадки рекомендованы к применению.

6. Разработаны высококачественные присадки на основе двойного полимера феноксибутадиенов и метилметакрилата, создана технология, испытана на дизельных топливах Бухарского НПЗ и рекомендована к применению.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC
DEGREES PhD.03/30.12.2019.T.78.01 AT
TERMEZ STATE UNIVERSITY**

BUKHARA ENGINEERING - TECHNOLOGICAL INSTITUTE

NAZAROV SHOMUROD KOMILOVICH

**SYNTHESIS, PROPERTIES, TECHNOLOGY AND APPLICATION OF
VINYL ETHERS OF MONATOMIC PHENOLS**

02.00.14 – Technology of organic substances and materials based on them

**DISSERTATION ABSTRACT
OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD) ON TECHNICAL SCIENCES**

Termez – 2022

The dissertation topic of the Doctor of Philosophy (PhD) in technical sciences is registered in the Higher Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under the numbers of B2021.4.PhD/T1785.

The dissertation has been prepared at the Bukhara Engineering - Technological Institute.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online www.tktiti.uz and on the website of «ZiyoNet» information-educational portal www.ziynet.uz.

Supervisor:

Akhmedov Vokhid Nizomovich

Candidate of technical sciences, docent

Official opponents:

Alikulov Rustam Valiyevich

Doctor of Chemical Sciences, docent

Shirinov Shavkat Davlatovich

Doctor of Philosophy in Technical Sciences

Leading Organization:

Institute of General and Inorganic Chemistry

The defense will take place "____" 2022 at "____" hours at a meeting of the Scientific Council PhD.03/30.12.2019.T.78.01 at Termez State University at the address: 190111, Termez, district, pos. Barkamol Avlod, 43 tel : (+99876) 221-7455, fax: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz).

The dissertation is registered in the Information Resource Center of Termez State University for No.____, which can be found at the IRC (Address: 190111, Termez, 43 Barkamol Avlod St., tel.: (+99876) 221-74-55, fax: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz).

The abstract of the dissertation has been distributed on «____»_____2022 year

Protocol at the register №_____dated «____»_____2022 year

I.A. Umbarov

Chairman of the Scientific Council for
awarding of the scientist degrees,
Doctor of Technical Sciences, docent

Sh.A. Kasimov

Scientific Secretary of the Scientific Council
awarding the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, docent

R.V. Aliqulov

Scientific Seminar Chair at the scientific
council for the award scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, docent

INTRODUCTION (abstract of doctor of philosophy PhD dissertation)

The aim of the study is to develop a technology for producing additives based on copolymers of products of vinylation of phenols and their derivatives with vinylacetylene with the participation of highly basic systems.

The objects of research work phenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, vinyl acetylene, methyl methacrylate, and potassium hydroxide were chosen.

The scientific novelty of the research is as follows:

oxyvinyl compounds were obtained in the presence of various solvents and catalysts at atmospheric pressure with phenol, o-cresol, m-cresol and p-cresol with vinylacetylene;

The optimal conditions for the occurrence of vinyl processes of selected phenols of the highly basic KOH-DMSO-SSF system were determined and oxyvinyl derivatives based on vinyl of selected phenols were synthesized;

the reactivity of monatomic phenols and their vinyl derivatives was determined on the basis of quantum-chemical and molecular-dynamic calculations;

it was found that β -phenoxybutadiene 1 -3 improves the properties of diesel fuels when using additives based on a copolymer based on methyl methacrylate;

a technology for obtaining additives to diesel fuel has been developed.

Implementation of the research results. Based on the scientific results obtained in the development of technology for the production of diesel fuel additives based on oxyvinyl derivatives and methyl methacrylate copolymer:

The resulting additives based on oxyvinyl compounds and methymethacrylate copolymer were introduced to the Bukhara Oil Refinery (Certificate No. 03-17-5/190 of Uzbekneftgaz JSC dated December 03, 2021). As a result, diesel fuels based on the developed extraction technology made it possible to obtain additives that improve low-temperature properties.

to improve the depressant properties of diesel fuel at the Bukhara oil refinery, newly synthesized oxyvinyl derivatives and methyl acrylate two-polymer additives were introduced (Certificate No. 03-17-5/190 of Uzbekneftgaz JSC dated December 03, 2021). As a result, the synthesized alloys were tested on diesel fuel, which made it possible to improve the solidification temperature to $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the filtration temperature to $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$ without affecting the cloud point.

Structure and volume of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a list of references, appendices. The volume of the dissertation is 104 pages.

Эълон қилинган ишлар рўйхати
Список опубликованных работ
List of publications

I бўлим (I часть; part I)

1. Ахмедов В.Н., Олимов Б.Б., Назаров Ш.К. Виналацетилен ва у асосдаги винил эфирлар. Монография - Бухоро: “Durdona” нашриёти, -2020. – 100 б.

2. Ахмедов В.Н., Олимов Б.Б., Назаров Ш.К., Бердиева З.М. Бир ва кўп атомли феноллар. Монография - Бухоро: “Durdona” нашриёти, 2021. – 80 б.

3. Ахмедов В. Н., Олимов Б. Б. У., Назаров Ш. К. Электронная структура и квантово-химические расчёты виниловых эфиров фенолов //Universum: химия и биология. – 2020. – №. 4 (70). – С. 53-56. (02.00.00.№1)

4. Nazarov Sh., Akhmedov V., Olimov B. Preliminary Quantum Chemical Analysis of Synthesized Monomers with the Participation of Vinylacetylene ///International Journal of Progressive Sciences and Technologies. – 2020. – Т. 22. – №. 2. – С. 50-56. №23. SJIF. IF-6,62.

5. Nazarov Sh., Olimov B., Akhmedov V. Electronic structure and quantum-chemical calculations of vinyl esters of phenols // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. – 2020. – №. 3-4. – С. 46-51. (02.00.00.№2)

6. Назаров Ш. и др. Синтез мономеров при участии виналацетилена из одноатомных фенолов содержащих ариловую группу //Universum: химия и биология. – 2020. – №. 11-2 (77). – С. 11-15. (02.00.00.№1)

7. Ахмедов В.Н., Назаров Ш.К., Олимов Б.Б. β-феноксипутадиен -1,3 синтези ва ундан олинган ҳосилаларнинг ишлатилиши // “Фан ва технологиялар тараққиёти” Илмий – техникавий журнал. – 2021. – №4. – Б. 60-65. (02.00.00, №14);

8. Ахмедов В.Н., Назаров Ш.К., Бир атомли феноллар дивинил эфирларининг олиниши ва ишлатилиши //“Фан ва технологиялар тараққиёти” Илмий – техникавий журнал – 2021. – №5. – Б. 115-122. (02.00.00, №14);

II бўлим (II часть; II part)

9. Ахмедов В.Н., Назаров Ш.К. Способ получения депрессорных присадок наосновы фенолов / Наука и образование: достижения и перспективы. Материалы IV Международной научно-практической конференции. г. Саратов. 28 мая 2021 г. –с.186-190.

10. Назаров Н., Ахмедов В. Фенолларнинг винилланиш реакциялари / «Кимёвий технологиянинг долзарб муаммолари» Республика илмий - амалий анжумани III том. 268-269 б. Бухоро. 8-9 апрель, 2014 й.

11. Назаров Ш.К. β-феноксипутадиен-1,3 нинг метилметакрилат билан сополимерланиши / “Саноат инженериясининг долзарб муаммолари” Республика илмий-амалий анжумани. Бухоро. 20-22 октябрь, 2021 й. 258-299 б.

12. Назаров Ш.К. Фенолларнинг винилланиш реакцияга таъсир этувчи омиллар / “Нефт-газ саноатида инновациялар, замонавий энергетика ва унинг муаммолари” мавзусидаги халқаро конференция, Тошкент шаҳри, 29-30 октябрь, 2021 й. 160-163 б.

13. Назаров Ш.К. Винил эфирларининг депрессор присадка сифатида қўлланилиши / Актуальные вызовы современной науки. LXIV Международная научная конференция 26-27 октября 2021 г. Сборник научных трудов выпуск 10(64) переяслав с.51-54.

Автореферат “Фан ва технологиялар тараққиёти” журнали таҳририятида
таҳрир қилинди

Босишга рухсат этилди: 01.08.2022 йил.
Офсет босма қоғози. Қоғоз бичими 60×84 1/16.
“Times New Roman” гарнитураси. Офсет босма усули.
Шартли б.т. 2,8. Адади 100 нусха. Буюртма № 25.

Термиз давлат университети нашр-матбаа марказида чоп этилди.
Манзил: Термиз шаҳри, Баркамол авлод кўчаси, 43-уй.

