

**БУХОРО МУҲАНДИСЛИК-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМий ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc. 03/28.02.2022.Т.101.01 РАҚАМЛИ ИЛМий КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ

САИДОВ ЖАҲОНГИР ЭГАМБЕРДИЕВИЧ

**ЭПИХЛОРИДРИН БИЛАН ГЕТЕРОҲАЛҚАЛИ БИРИКМАЛАР
АСОСИДА ДЕПРЕССАНТ ПРИСАДКАЛАР ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИ**

02.00.08 – Нефт ва газ кимёси ва технологияси

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

Тошкент -2023

**Техника фанлар бўйича фалсафа (PhD) доктори диссертацияси
автореферати мундарижаси**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
по техническим наукам**

**Contents of the dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)
on technical sciences**

Саидов Жаҳонгир Эгамбердиевич

Эпихлоргидрин билан гетероҳалқали бирикмалар асосида депрессант
присадкалар олиш технологияси.....3

Саидов Жаҳонгир Эгамбердиевич

Технология получения депрессорной присадки на основе эпихлоргидрина и
гетероциклических соединений.....21

Saidov Jakhongir

Technology for obtaining a pour point depressant based on epichlorohydrin and
heterocyclic compound.....39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works.....42

**БУХОРО МУҲАНДИСЛИК-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМий ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc. 03/28.02.2022.Т.101.01 РАҚАМЛИ ИЛМий КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ

САИДОВ ЖАҲОНГИР ЭГАМБЕРДИЕВИЧ

**ЭПИХЛОРИДРИН БИЛАН ГЕТЕРОҲАЛҚАЛИ БИРИКМАЛАР
АСОСИДА ДЕПРЕССАНТ ПРИСАДКАЛАР ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИ**

02.00.08 – Нефт ва газ кимёси ва технологияси

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

Тошкент -2023

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси олий таълим, фан ва инновациялар вазирлиги ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2022.1.PhD/T1512 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси И.Каримов номидаги Тошкент давлат техника университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгашнинг веб-саҳифада (www.bmti.uz) ва «Ziyonet» Ахборот таълим порталида (www.ziyonet.uz) жойлаштирилган.

| | |
|---------------------|--|
| Илмий раҳбар: | Ўринов Улугбек Комилжонович техника фанлари доктори, профессор |
| Расмий оппонентлар: | Абдурахмонов Олим Рустамович техника фанлари доктори, профессор Азимова Шодияхон Аббаровна техника фанлари фалсафа доктори, PhD |
| Етакчи ташкилот: | “O‘ZLITINEFTGAZ” АЖ |

Диссертация химояси Бухоро муҳандислик-технология институти ҳузуридаги DSc. 03/28.02.2022.T.101.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2023 йил «13» март соат 14⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 200117, Бухоро шаҳар, Қ.Муртазов кўчаси, 15-уй. Тел.: (+99865)223-78-84, факс: (+99865)244-78-84, e-mail: bmti_info@edu.uz).

Диссертация билан Бухоро муҳандислик-технология институтининг Ахборот ресурс марказида танишиш мумкин (421 - рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 200117, Бухоро шаҳар, Қ.Муртазов кўчаси, 15-уй. Тел.: (+99865)223-78-84).

Диссертация автореферати 2023 йил «01» март куни таркатилди.
(2023 йил «12» январдаги №2 рақамли реестр баённомаси).



Н.Р. Баракаев
Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш раиси т.ф.д., профессор

Р.Р. Хайитов
Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш илмий котиби т.ф.д., кат.ил.ход.

Х.Б. Дўстов
Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш қошидаги илмий семинар
раиси к.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD)диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда мотор ёқилғиси ва унинг сифатига бўлган талабнинг доимий ошиши ҳамда экологик талабларнинг тобора қатъийлашиб бориши, нефт ва газ саноатини такомиллаштириш, техник-технологик қайта жиҳозлаш ва модернизациялашни тақозо қилмоқда. Ёқилғи-мойлаш материалларидан оқилона фойдаланиш, уларнинг сифатини ошириш ва ресурсларини кенгайтириш замонавий нефтни қайта ишлаш ва нефт-кимё саноатининг асосий вазифаларидан бири бўлиб ҳисобланади. Шунга кўра, нефтдан олинадиган ёқилғи маҳсулотларининг сифатини ошириш, шунингдек экологик ва эксплуатацион хоссаларини яхшилашда присадкаларни қўллаш муҳим аҳамият касб этади.

Бугунги кунда жаҳонда нефтни бирламчи ва иккиламчи чуқур қайта ишлаш натижасида олинган маҳсулотларнинг сифатини яхшилаш, муқобил ва синтетик ёқилғилар олишнинг янги усуллари, технологияларини яратиш, экологик талабларга мослигини таъминлаш мақсадида турли таркибли присадка ва уларнинг композицияларини ишлаб чиқариш, мавжуд технологияларини модернизация қилиш бўйича изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада мавжуд иккиламчи хошашё манбаларидан фойдаланиб, дизел ёқилғиларнинг физик-кимёвий ва эксплуатацион хоссаларини яхшиловчи присадкалар ишлаб чиқариш жараёнларининг замонавий, юқори самарали усули ва қурилмаларини яратишга алоҳида эътибор қаратилмоқда.

Республикамызда ёқилғиларнинг сифатини яхшиловчи присадкалар олиш бўйича муҳим натижаларга эришилмоқда. Дизел ёқилғисининг эксплуатацион хоссаларини яхшиловчи, самарадорлиги юқори бўлган присадкалар олиш, уларнинг янги таркибларини яратиш ва илмий-технологик асосини ишлаб чиқиш бўйича изланишлар олиб борилмоқда. Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегиясида “иктисодий инновацияларни кенг жорий қилиш, саноат корхоналари ва илм-фан муассасаларининг кооперация алоқаларини ривожлантириш”¹ каби вазифалари белгилаб берилган. Шу нуқтаи назардан автомобил транспортини сифатли ёқилғи билан таъминлаш мақсадида юртимизда ишлаб чиқарилаётган дизел ёқилғиларининг сифатини EURO-5 экологик стандартлари талабларига қадар яхшилаш ва ёқилғининг экологик-эксплуатацион хоссаларини яхшиловчи, импорт ўрнини босувчи присадкаларни маҳаллий хомашёлар асосида ишлаб чиқариш ва амалиётга жорий этиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60-сон “2022-2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60-сон “2022-2026 йилларга мўлжалланган янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегияси тўғрисида” Фармони

стратегияси тўғрисида”ги Фармони, 2016 йил 28 сентябрдаги ПҚ-2614-сонли «2016-2020 йилларда углеводород хом ашёсини чуқур қайта ишлаш негизда экспортга йўналтирилган тайёр маҳсулотлар ишлаб чиқаришни кўпайтириш чора-тадирлари тўғрисида»ги ва 2017 йил 29 августдаги ПҚ-3246-сонли “Кимё саноати ташкилотларининг экспорт-импорт фаолиятини такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бўлган бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Ушбу тадқиқот Ўзбекистон Республикаси фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технология ва нанотехнологиялар» йўналишига мос равишда бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дизел ёқилғиларнинг физик-кимёвий хоссаларини яхшиловчи присадкалар олиш бўйича дунёда Willem Van Dam, Wai Yin Leung, Jacqueline Reid, Mathieu Arondel, Thomas Dubois, Allan Rae, Jurgen Roder, Xuefan Gu, Yongfei Li, Jiao Yan, Ya Wu, Jean Michel Martin, Cristine Matta, В.М.Капустин, Т.Н.Митусова, А.М.Данилов, Р.А.Тертерян, С.Т.Башкатова, И.Н.Гришина, Е.А.Буров, Е.В.Кашин, Е.Н.Кабанова, Ю.Б.Егоркина, М.А.Копытов, С.В.Чичканов, А.Г.Ақтов, С.Г.Агаев, А.М.Глазунов, М.К.Аммосов, Е.Л.Иовлева, М.М.Лобашова, М.В.Калинина, К.Ю.Симанская, А.В.Камешков, А.М.Кулиев Фарзалиев В.М ва бошқалар, мамлакатимизда эса С.М.Туробжонов, А.Т.Жалилов, Б.Н.Ҳамидов, Ш.М.Сайдахмедов, Г.Р.Норметова, М.П.Юнусов, С.А.Абдурахимов, О.М.Ёриев, Н.Ёдгоров, О.С.Махсумова, Б.А.Мухамедғалиев, С.Ф.Фозилов каби олимлар томонидан присадкалар кимёсининг назарий масалаларини ўрганиш соҳасидаги фундаментал тадқиқотлар, дизел ёқилғиларини эксплуатацион хоссаларини яхшиловчи присадкалар синтези, уларнинг таъсир қилиш механизми, присадкаларнинг таркибини, технологияси ишлаб чиқиш бўйича кўплаб илмий-тадқиқот ишларини олиб борилган ва муҳим илмий-амалий ютуқларга эришилган.

Аmmo, олиб борилган таҳлиллар шуни кўрсатдики, ҳозирги кунда юртимиздаги мавжуд нефт ва нефт-газ конларидан олинадиган маҳсулотларнинг таркибидаги n-парафин углеводородлар миқдорига қараб синегризм таъсирга эга бўлган сополимер присадкалар синтез қилиш, сополимер таркибида мономер бўғинларнинг моль нисбати дизел ёқилғисининг қуйи ҳароратли хоссаларига таъсири етарли даражада ўрганилмаган.

Ушбу муаммоларни ечишда юртимизда мавжуд ресурслардан фойдаланиб юқори самарадорлигига эга присадкалар синтез қилиш, улар асосида саноат миқёсида ишлаб чиқариш техника ва технологияларини

жорий этиш, мақбул усулларни назарий ва амалий асослаш муҳим вазифа ҳисобланади.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилган олий таълим муассасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти И.Каримов номидаги Тошкент давлат техника университети илмий-тадқиқот ишлари режасининг университет ва “Ўзбекнефтгаз” АЖ ўртасида тузилган № 30/13 “Республиканинг саноат чиқиндиларидан фойдаланилган ҳолда қудуқларни мустаҳкамлаш ва синаш учун енгил бурғилаш ва тампонаж эритмаларининг янги таркибий қисмларини яратиш ва амалиётга жорий этиш” мавзусидаги хўжалик шартномаси (2020-2022 й.й.) доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади дизел ёқилғисининг қуйи ҳароратли хоссаларини яхшиловчи эпихлоргидрин ва гетероҳалқали бирикмалар асосида присадкалар синтез қилиш ва уларнинг саноат миқёсида ишлаб чиқариш технологиясини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

эпихлоргидрин ва гетероҳалқали бирикмалар асосида сополимер присадкаларни синтез қилиш;

сополимер унуми ва молекуляр массасига таъсир этувчи турли омилларни (инициатор миқдори, эритувчилар табиати, реакция давомийлиги ва дастлабки мономерларнинг моль нисбати) тадқиқ қилиш;

харорат, мономерларнинг моль нисбати ва инициатор миқдоринининг сополимер ҳосил бўлиш унуми ва молекуляр массасига таъсирининг математик моделини тузиш;

сополимер таркибидаги мономер бўғинларнинг моль нисбатини дизел ёқилғисининг қуйи ҳароратли хоссаларига таъсир этиш самарадорлигини тадқиқ қилиш;

олинган сополимер присадкаларни дизел ёқилғисига депрессорлик таъсир механизмини ўрганиш;

N-морфолин3-хлоризопропилакрилат ва стирол асосида олинган присадкалар қўшилган дизел ёқилғисининг физик-кимёвий, эксплуатацион хоссаларига таъсирини давлат стандартларига мувофиқ аниқлаш;

N-морфолин3-хлоризопропилакрилат ва стирол асосида присадкалар олиш технологик схемасини ишлаб чиқиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида Фарғона нефтни қайта ишлаш заводи дизель ёқилғиси, эпихлоргидрин, метилакрилат, морфолин, стирол ва органик кислоталари олинган.

Тадқиқотнинг предмети дизел ёқилғисининг қуйи ҳароратли хоссаларинини яхшиловчи присадкалар синтез қилиш, уларнинг седиментацион таъсирини баҳолаш ва олиш технологиясини ишлаб чиқиш ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация тадқиқотларни бажаришда коллоид, физик- кимёвий (ИК, ЯМР, УБ-спектроскопия, оптик микроскопия).

таҳлил усуллари, дизель ёқилғисининг эксплуатацион ва поляризацион хоссалари ҳамда тажрибадан олинган натижалар асосида статистик қайта ишлашнинг математик моделлаштириш усулларидадан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор N-морфолин-3-хлоризопропилакрилат ва стирол асосидаги сополимерлар синтези илмий асосланган;

дизел ёқилғиси учун депрессор хусусияти намоён қилувчи присадка олишда сополимерланиш жараёнининг мақбул режими – N-морфолин-3-хлоризопропилакрилат ва стирол 1:1 моль нисбатда, ҳарорат 75°C ва вақт давомийлиги 3 соатга тенглиги аниқланган;

сополимер унуми ва молекуляр массасига турли омиллар таъсири орасидаги боғлиқликлар қонуниятини назарий баҳолашнинг математик модели ишлаб чиқилган;

N-морфолин-3-хлоризопропилакрилат ва стирол асосидаги сополимерларнинг дизел ёқилғисига таъсир қилиши илмий асосланган;

дизел ёқилғисининг қуйи ҳароратли хоссаларини яхшиловчи N-морфолин-3-хлоризопропилакрилат ва стирол асосида присадка олишнинг илмий-технологик аспекти ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

эпихлоргидрин ва гетероҳалқали бирикмалар асосида ишлаб чиқилган оптимал режим асосида депрессорли присадкалар синтез қилинган.

синтез қилинган моддалар дизел ёқилғисининг депрессор хусусиятини ва қуйи ҳароратдаги хоссаларини яхшилаган ҳамда уларнинг физик-кимёвий кўрсаткичлари O`z DSt 1134:2018 стандарти талабларига жавоб бериши аниқланган;

олинган присадкалар хориждан импорт қилинадиган присадкалар ўрнида ишлатилиши олинган натижалар асосида исботланган.

дизел ёқилғисининг қуйи ҳароратли хоссаларини яхшиловчи эпихлоргидрин ва гетероҳалқали бирикмалар (морфолин) асосида присадкалар олишнинг технологик схемаси ишлаб чиқилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги аналитик, физик-кимёвий таҳлил, лаборатория тажрибалари, ишлаб чиқариш синовлари натижалари ҳамда депрессорли присадкалар ишлаб чиқаришнинг амалдаги стандарт талаблари бўйича аниқланганлиги билан тасдиқланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти эпихлоргидрин ва гетероҳалқали бирикмалар асосида олинган моддаларнинг унуми ва молекуляр массасига дастлабки хомашёларнинг моль нисбати, ҳарорат, инициатор миқдори таъсирларининг боғлиқлигини ва сополимер таркибидаги функционал гуруҳларнинг дизел ёқилғисида депрессор хусусиятига таъсирини асослаш ва аниқлаш билан изоҳланади.

Тадқиқотнинг натижаларининг амалий аҳамияти олинган присадкалар дизел ёқилғисининг қуйи ҳароратли хоссаларини яхшиловчи хориждан

импорт ҳисобига олиб келинадиган присадкалар ўрнини боса олиши шунингдек, 0,3 % присадкали дизел ёқилғиси намуналарини атмосферага захарли таъсири реал шароитларда газ анализатори ёрдамида ўрганилганлиги ва олинган натижалар ДЁ двигателлардан чиқувчи захарли газларга қўйилган Евро-5 экологик талабларига жавоб бериши билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Дизел ёқилғисининг қуйи ҳароратли хоссаларини яхшиловчи N-морфолин-3-хлоризопропил-акрилат билан стирол ва метакрил кислота асосида депрессор присадкалар олиш технологиясини ишлаб чиқиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

синтез қилинган сополимер присадкалар «Фарғона нефтни қайта ишлаш заводи» МЧЖда амалиётга жорий қилинган (Sanoat Energetika Guruhi (Saneg)нинг 2022 йил 6 сентябрдаги 001/2089-сон маълумотномаси). Натижада, намуна сифатида олинган присадканинг 0,3% ли эритмаси дизел ёқилғисининг қотиш ҳароратини -14 дан -25°C гача, филтрланиш чегаравий ҳароратини -10 дан -23°C гача тушириш имконини берган;

N-морфолин-3-хлоризопропилакрилат билан стирол ва метакрил кислота асосидаги присадкалар «Фарғона нефтни қайта ишлаш заводи» нинг «Амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли режалар рўйхати» га киритилган (Sanoat Energetika Guruhi (Saneg)нинг 2022 йил 6 сентябрдаги 001/2089-сон маълумотномаси). Натижада, O`zDTs 1134:2018 стандарти асосида текширилганда дизел ёқилғисининг физик-кимёвий хоссаларига салбий таъсир этмасдан, фақат қотиш ҳароратини -14 дан -25°C гача пасайтириш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 4 та халқаро ва 3 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларнинг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 15 та илмий иш нашр этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий Аттестация Комиссияси томонидан докторлик диссертацияларининг асосий илмий натижаларини чоп этишга тавсия қилинган илмий нашрларда 4 та мақола 2 та хорижий ва 2 та республика илмий журналларида чоп этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми: Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертация ҳажми 122 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати асослаб берилган, мақсад ва вазифалар, шунингдек, тадқиқотнинг объекти ва предмети ифодаланган бўлиб, Ўзбекистон Республикаси фан ва технологиялари тараққиётининг устивор йўналишларига мослиги келтирилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён

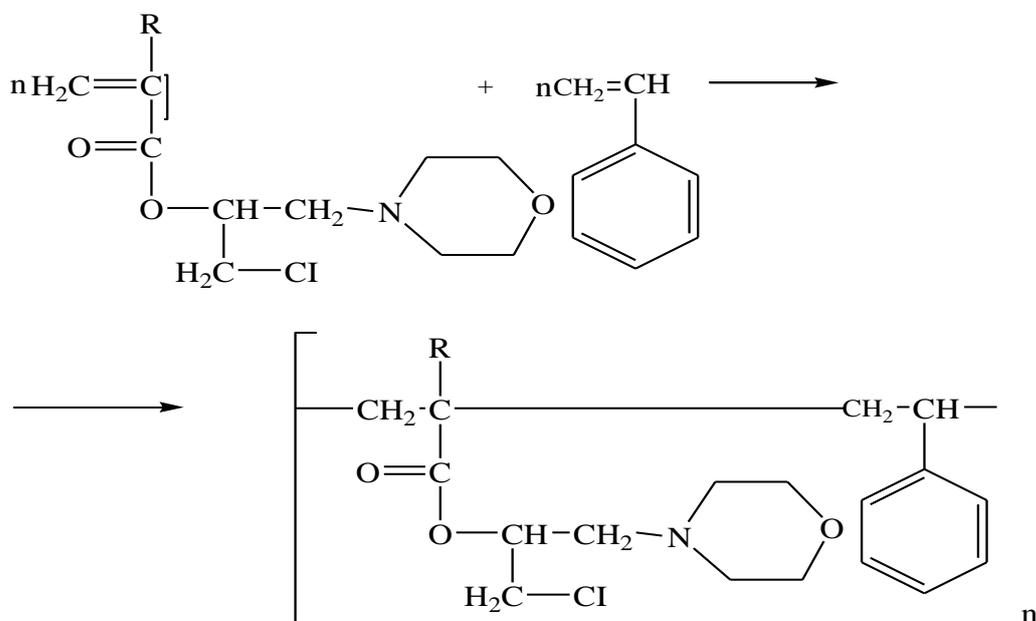
қилинган, олинган натижаларнинг ишончлилиги асосланган, натижаларнинг назарий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий этиш ҳамда чоп этилган ишлар ва диссертациянинг тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **“Дизель ёқилғисининг физик-кимёвий ва эксплуатацион хоссаларини яхшилашнинг замонавий усуллари”** деб номланган биринчи бобида Дизел ёқилғиси ва уларнинг классификацияси ва қўйилган техник талаблар, қишки дизел ёқилғиларнинг физик-кимёвий хоссаларининг тавсифлари, Бутунжаҳон ёқилғи хартияси, ёзги, қишки, арктик дизел ёқилғиларга қўйилган техник талаблар ва уларни жаҳон ва юртимизда ишлаб чиқариш ҳажми, дизел ёқилғиларнинг қўйи ҳароратдаги хоссаларини яхшилашнинг усуллари, дизел фракциясининг охири қайнаш ҳарорати пасайтириш, дизел ёқилғисини димеркаптанланган керосин фракцияси билан аралаштириш, дизел ёқилғисининг қўйи ҳароратли хоссаларини яхшиловчи присадкалар, таркибидаги n-парафинларни углеводородларни экстрактив кристаллаш усули билан ажратиб олиш, каталитик депарафинлаш, каталитик изомерлаш каби замонавий усулларига оид маълумотлар таҳлил қилинган. Адабиётларда келтирилган маълумотлар таҳлили натижалари асосида тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари шакллантирилган.

Диссертациянинг **“N-морфолин-3-хлоризопрпилакрилат ва стирол асосида сополимерлар синтези учун реагентларни танлаш ва тадқиқодларни бажариш усуллари”** деб номланган иккинчи бобида дастлабки моддалар ва уларнинг тавсифи, морфолин ва эпихлоргидрин асосида стирол ва метакрил кислота сополимерини синтез қилиш услубиёти, сополимерларнинг дизел ёқилғисида синов тажрибаларни бажариш, олинган присадкаларни замонавий физик-кимёвий усулларда аниқлаш услубиётлари келтирилган.

Диссертациянинг **“N-морфолин-3-хлоризопрпилакрилат ва стирол асосида сополимер синтезига таъсир қилувчи омиллар ва уларнинг дизель ёқилғисининг қўйи ҳароратли хоссаларига таъсир механизмини ўрганиш”** деб номланган учинчи бобида дастлабки мономерлар аралашмаси таркибини сополимер таркибига таъсирини ўрганиш мақсадида реакция турли моляр нисбатида сомономерлар йиғинди концентрацияси 0,8 моль/л ва инициатор $[ДАК] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л бўлганда олиб борилди. Сополимерлар таркиби элемент анализ ёрдамида азот миқдорини аниқлаб, мономерларни нисбий фаоллик константаларини сополимер ҳосил бўлиши 6,0-12,0% даражасида эканлиги келтирилган.

N-морфолин-3-хлоризопрпилакрилат (МХИПА) ва стиролни сополимерланиш реакцияси изомой кислотасининг динитрили инициатори, 60-80°C, 100-120 мин ва қутбли ва қутбсиз эритувчиларда олиб борилди ва сополимерланиш реакциясини қўйидаги схема ёрдамида изоҳлаш мумкин:



1-расм. Сополимер присадка олиниш реакцияси.

Мономерлар дастлабки аралашмаси таркибининг ҳосил бўлаётган сополимерлар таркибига боғлиқлигини аниқлаш учун реакция сомономерларни ҳар хил моль нисбатларида олиб борилди (1-жадвал).

Кўришиб турибдики, дастлабки сомономерлар аралашмасида МХИПА мол миқдори ортиши билан реакция тезлиги ортади, буни МХИПА мономерининг активлиги билан изоҳлаш мумкин шунингдек синтез қилинган сополимерларнинг тавсифий қовушқоқлиги ҳам ортади. Бу боғлиқлик одатда акрил мономерларнинг радикал сополимерланишида кузатилади, улар реакция қобилияти билан винил қатори мономерларидан сезиларли даражада фарқ қилади. қилинган.

1-жадвал

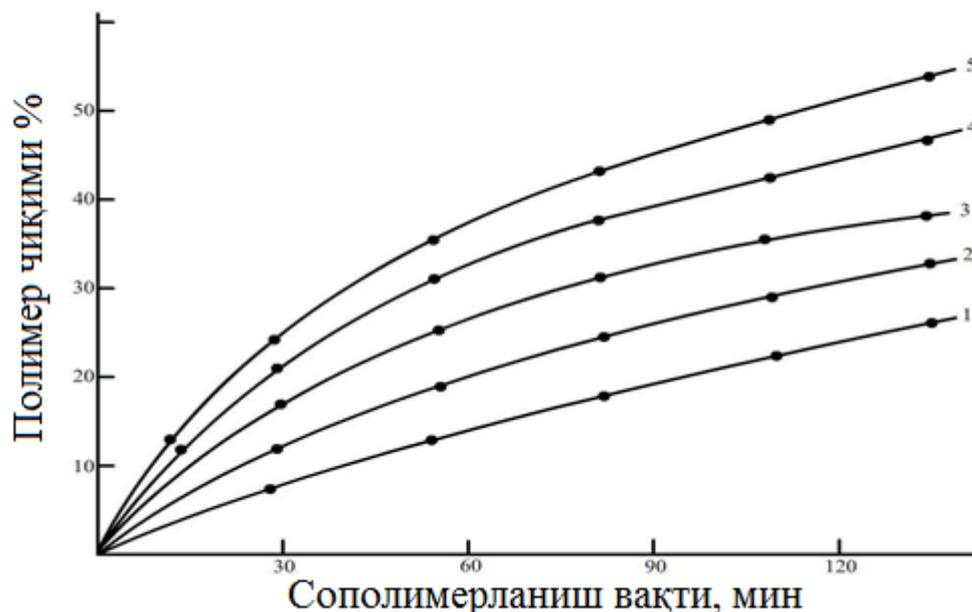
МХИПА ва стиролни ДМФ эритувчиси муҳитида сополимерланиши (инициатор ДАК=5.10⁻³ моль/л, Т=60-80 °С, реакция вақти 120 мин)

| Дастлабки аралашма таркиби, % моль | | Азотни миқдори, % | Сополимер таркиби, % моль | | Характеристик қовушқоқлик $[\eta]$, дл/г |
|------------------------------------|----------------|-------------------|---------------------------|----------------|---|
| M ₁ | M ₂ | | M ₁ | M ₂ | |
| 10 | 90 | 1,220 | 18,40 | 81,60 | 0,17 |
| 20 | 80 | 2,197 | 34,70 | 65,30 | 0,28 |
| 30 | 70 | 3,085 | 46,50 | 53,50 | 0,35 |
| 50 | 50 | 4,444 | 66,95 | 33,05 | 0,47 |
| 70 | 30 | 5,477 | 82,56 | 17,44 | 0,55 |
| 80 | 20 | 5,907 | 89,03 | 10,97 | 0,69 |
| 90 | 10 | 6,290 | 94,80 | 5,200 | 0,74 |

МХИПА ва стиролни сополимерланишида азеотроп нукта ҳосил бўлиши кузатилмади. Бу боғлиқлик стиролдан ҳосил бўлган радикалга нисбатан азот- ва галогенсақлаган акрил кислотаси эфирларидан ҳосил

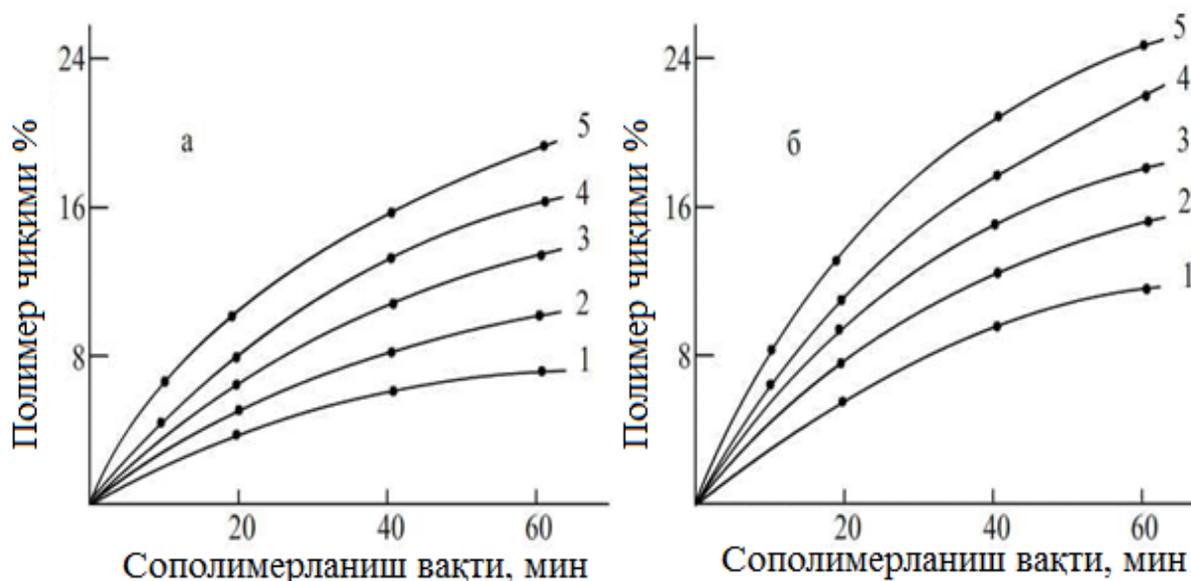
бўлган радикалларнинг фаоллиги сезиларли даражада юқори эканлигини кўрсатади.

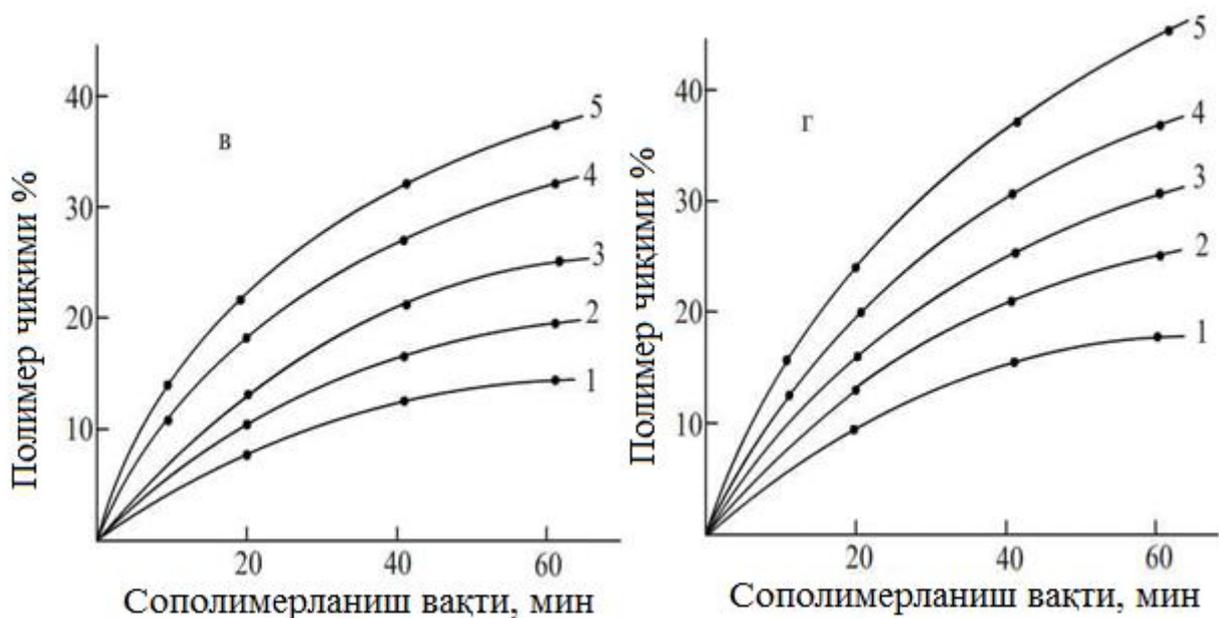
N-морфолин-3-хлоризопропилакрилат ва стиролни сополимерланиш реакцияси тезлигига дастлабки аралашма таркиби таъсирини ўрганиш мақсадида реакция дастлабки мономерлар турли мол нисбатларда, 353 К ҳароратда, инициатор ДАК иштирокида диоксан эритувчисиди олиб борилди (2-расм).



2-расм. МХИПА ва стирол сополимери унумини турли дастлабки мономерлар нисбатида реакция давомийлигига боғлиқлиги: 1 - 90 : 10; 2 - 25 : 75; 3 - 50 : 50; 4 - 75 : 25; 5 - 90 : 10. [ДАК]= $3,79 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Эритувчи диоксан. T=353 К.

2-расмдан кўриниб турибдики, реакция давомийлиги ортиши билан сополимер унуми ортади.





3-расм. МХИПА ва стирол сополимерлари унумини реакция давомийлигига боғлиқлиги. Мономерлар нисбати, моль.%: 1 - 10:90; 2 - 30:70; 3 - 50:50; 4 - 70:30; 5 - 90:10. Эритувчилар: диоксан (а), бензол (б), диметилформамид (в), диметилсульфоксид (г).

Олинган тажрибалар натижалари асосида аниқландики, дастлабки мономерлар аралашмасида N-морфолин-3-хлоризопропилакрилат концентрацияси ортиши билан сополимерланиш тезлиги ортади. Реакция тезлигини ортишини қуйидагича изоҳлаш мумкин, инициирлаш босқичида азот сақлаган гуруҳи қатнашиб, занжирни узатилиш реакциясида радикаллар ҳосил бўлишини енгиллаштиради, натижада фаол марказлар миқдори кўпайиб сополимерланиш тезлиги ортади. Бунда сополимерлар эритмалари тавсифий қовушқоқлиги камаяди (3-расм).

Дастлабки мономерлар аралашмасида МХИПА миқдори ортиши билан сополимерлар эритмалари тавсифий қовушқоқлиги камайишини азотсақлаган акрил кислотаси эфирлари молекуласини занжир узулиши ва узатилиш босқичларида қатнашиши билан изоҳлаш мумкин.

Азот сақлақлаган акрил кислота эфири (МХИПА) ва стирол билан сополимерланиш реакцияси эритмасида ҳарорат 60 – 90 °С, инициатор (ДАК) диазомой кислотасининг динитрили 0,3-1,0 %, мономерларнинг 1:9 ва 9:1 гача бўлган нисбатларда бўлган миқдорлари сополимернинг унуми ва молекуляр массасига таъсири ўрганилди ва натижалар 2-жадвалда келтирилди. Жадвалдан кўришиб турибдики, сополимер таркибида мономерларнинг дастлабки аралашмасидаги мономерларнинг МХИПА ва стирол миқдорининг 1:9 ва 9:1 нисбатда олиб борилганда МХИПА мономерининг 1 – 4 нисбатгача бўлган қийматларида сополимернинг унуми ва молекуляр массасининг ортишига ва стирол билан 5 – 1 нисбатда бўлган сополимернинг молекуляр массаси камайишига олиб келди, бу стиролнинг юқори реакцион фаоллиги билан изоҳланади.

МХИПА ва стирол билан сополимерланиш кўрсаткичлари

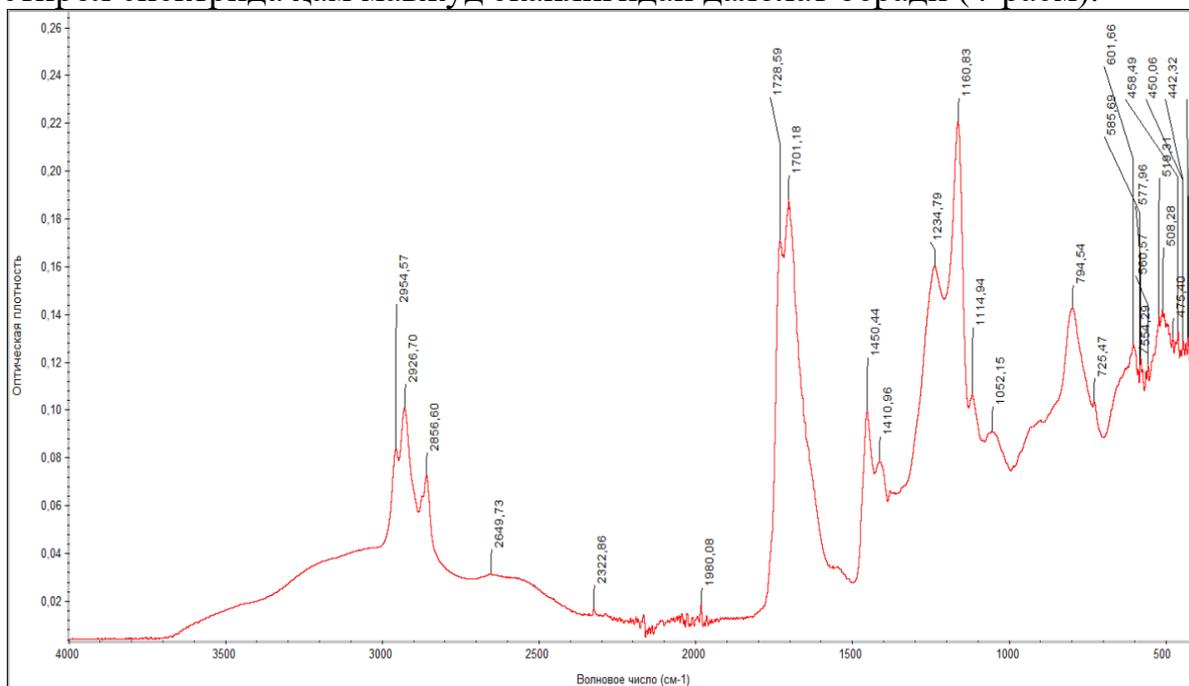
| Сополимерланиш шароити | | | | Сополимерлар тавсифи | |
|------------------------|-------|--------|----------------------------|----------------------|----------|
| Ҳарорат °С | МХИПА | Стирол | Инициатор миқдори, % | Унуми, % | Унуми, % |
| 60 | 10 | 90 | 0,30 | 86,3 | 8000 |
| 65 | 20 | 80 | 0,40 | 89,5 | 8500 |
| 70 | 30 | 70 | 0,55 | 91,4 | 9000 |
| 70 | 40 | 60 | 0,60 | 93,5 | 9500 |
| 75 | 50 | 50 | 0,70 | 94,7 | 8700 |
| 75 | 60 | 40 | 0,75 | 92,5 | 8500 |
| 80 | 70 | 30 | 0,80 | 88,3 | 8000 |
| 85 | 80 | 20 | 0,90 | 87,1 | 7500 |
| 90 | 90 | 10 | 1,00 | 85,4 | 7000 |

Ҳароратнинг сополимерлар унуми ва молекуляр массасига таъсирини ўрганиш шуни кўрсатдики, ҳароратнинг 60°C дан 90°C гача ўзгариши, сополимер унумига сезиларли таъсир қилмасдан молекуляр массанинг камайишига олиб келди. Бунда ҳароратнинг ортиши барча кимёвий реакцияларни, шу жумладан сополимерлар ҳосил бўлишида занжир ўсиш реакциясини тезлаштириши билан изоҳланади. Мономерлар аралашмасига инициатор концентрациясини 0,3-1,0% гача миқдорлари ўрганилганда, сополимерланиш реакциясига диазомой кислотанинг динитрилининг миқдори 0,7% дан ошиши сополимер молекуляр массасининг камайишига, аксинча унинг концентрациясининг камайиши эса сополимер унумини пасайишига олиб келади. Олиб борилган тадқиқотлар натижаси шуни кўрсатдики сополимер унумининг юқори қийматини таъминлайдиган оптимал шароит бу реакция ҳарорати - 70°C, стирол мономерининг улуши 50%, инициатор миқдори - 0,7%, вақт 3 соат давомийлигида олиб борилганда, сополимерланиш реакциясининг унуми 94,7 % бўлади.

Сополимерлар тузилиши ИҚ- спектроскопик тадқиқот усуллари асосида текширилди. Н-морфолин-3-хлоризопропилакрилат ва СТ сополимерининг ИК спектрларини таққослаш натижасида сополимернинг ИК спектрида унинг таркибида бўлган фрагментларга хос бўлган ютилиш частоталарини аниқ кўриш мумкин.

Сополимер таркибини ИҚ-спектрида -CH₃ (метил) симметрик валент тебраниш сигнали 2885-2860 см⁻¹ соҳада, -CH₂ (метен) симметрик валент тебраниш сигнали 2870-2845 см⁻¹ соҳада, -CH₂- деформатсион тебраниш сигнали 1475-1450 см⁻¹ соҳада, -C-CH кучли валент тебраниш сигнали 800-600 см⁻¹ соҳада, -C=O валент тебраниш сигнали 1775-1645 см⁻¹ соҳада, бензол ҳалқаси кучли валент тебраниш сигнали 877,91-1022,27 см⁻¹ соҳада, тебраниш

сигнали 3500-3100 см^{-1} соҳада бўлиб кучли иккита ютилиш сигналларига эга, стирол ароматик халқасидаги $\text{C}=\text{C}$ валент тебраниш частоталари мономер молекуласидаги ароматик валент тебраниш частоталари билан деярли бир хил соҳада намоён бўлади. Бундан ташқари сополимернинг ИҚ спектрида 700-800 см^{-1} оралиғида 2 та интенсив частота намоён бўлиб, бу частоталар стирол спектрида ҳам мавжуд эканлигидан далолат беради (4-расм).



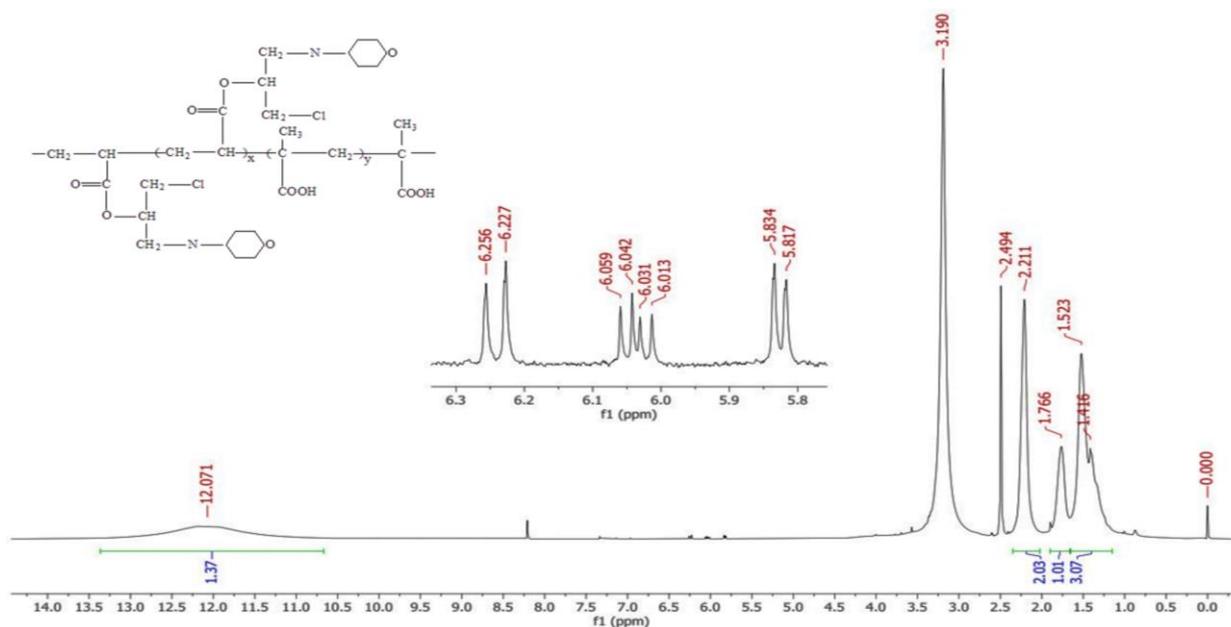
4-расм. N-морфолин-3-хлоризопропилакрилат ва стирол асосида синтезланган сополимернинг ИҚ спектри

N-морфолин-3-хлоризопропилакрилат ва метилакрилат асосида синтез қилинган сополимернинг ^1H -ЯМР спектри 5-расмда келтирилган. Сополимерга тегишли алкил, $-\text{CH}-$, $-\text{CONHR}_2-$, $-\text{COR}$, $-\text{OCOR}$, $-\text{Ar-H}$ ютулиш сигналларини борлиги 3-жадвалда келтирилди. N-морфолин-3-хлоризопропилакрилат билан стирол ва метилакрил кислота сополимерлари эканлиги исботланди.

3-жадвал

ЯМР спектрал таҳлил натижалари

| Ютилиш сигналлари | Индукцион |
|-----------------------------|---|
| Ютилиш сигналлари 1.3 p.p.m | Алкил гуруҳига тегишли протон сигналлар мавжудлиги |
| Ютилиш сигналлари 2.1 p.p.m | CONHR ва C-N тегишли протон сигналлар мавжудлиги |
| Ютилиш сигналлари 2.4 p.p.m | COR ва CH тегишли протон сигналлар мавжудлиги |
| Ютилиш сигналлари 4.6 p.p.m | OCOR ва CH_2 гуруҳларига тегишли протон сигналлари мавжудлиги |
| Ютилиш сигналлари 7.3 p.p.m | Ar-H ароматик гуруҳга тегишли протон сигналлари мавжудлиги |

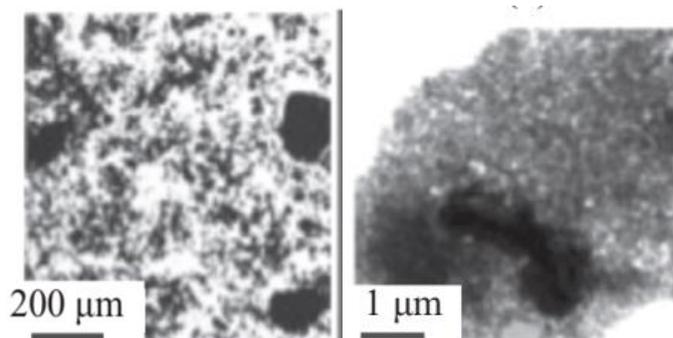


5- расм: Сополимернинг ^1H ЯМР спектроскопияси

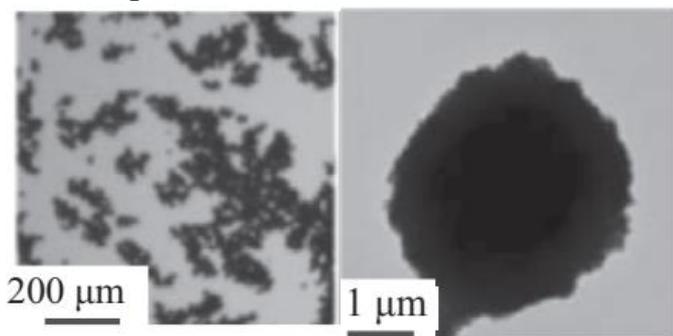
Синтез қилинган N-морфолин-3-хлоризопропилакрилат билан стирол ва метилакрилат асосидаги сополимерланинг дизел ёқилғисига таъсир механизмини оптик, поляризацион микроскоп ва Chem-3G дастури ёрдамида n-парафин кристалларининг пайдо бўлишини, уларнинг ўсишини, бирлашишини ва кристалли рамка ҳосил бўлишини юзасидан тадқиқот ўтказилди. Намуна сифатида гидротозаланган присадкасиз ва присадкали дизел ёқилғисини дастлаб 5-8 дақиқа давомида $60-75^\circ\text{C}$ гача қиздириб ва $5-15^\circ\text{C}$ совитилган ҳолда микроскопнинг пастки қисмидаги махсус шиша пластинкасига томизилди ва микроскопнинг махсус доира шаклдаги идишида $5-15^\circ\text{C}$ ҳарорат оралиғида ва $200 - 1\ \mu\text{m}$ ўлчамдаги ҳолатини кузатдик. Синтез қилинган присадкалар 0,1 дан -0,3% гача оширилганда юқори депрессорлик хусусиятини намоён қилган ҳолда n-парафин углеводородларнинг кристал ҳосил бўлиш тезлигини нолга тушганини кўришимиз мумкин. Присадкали ва присадкасиз дизел ёқилғисида сополимерларнинг турли хил ҳароратларда оптик микроскоп ёрдамида n-парафин углеводородларининг таъсир ўзгаришлари ҳамда морфологиясини ўрганимиз. Шундай қилиб гидротозаланган дизел ёқилғисида депрессор присадкалар бўлмаганда n-парафинлар углеводородлари пластинкасимон шаклдаги агрегатлар кристаллари ҳосил бўлиши билан кристалланади. Совуқ шароитда дизел ёқилғисига депрессор присадка қўшилганда n-парафин углеводородлари дисперсиясига олиб келади.

Гидротозаланган дизел ёқилғисининг присадкасиз ва присадкали намуналарида n-парафинларнинг морфологик ўзгаришлари оптик микроскопда 1 ва $200\ \mu\text{m}$ ўлчамларда ўрганилди.

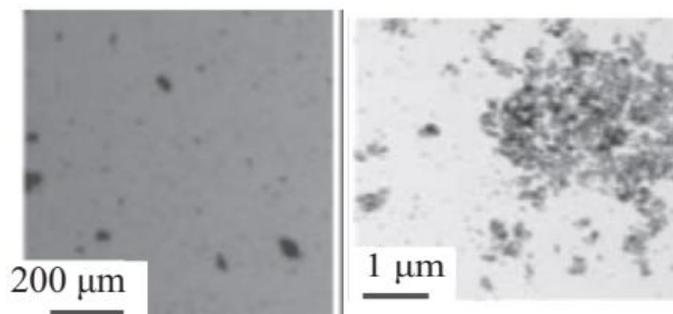
Дизел ёқилғисининг присадкасиз ва присадкали намуналарида n-парафинларнинг морфологик ўзгаришлари оптик микроскопия усулида 1 ва $200\ \mu\text{m}$ ўлчамларда ўрганилди ва 6 – расмда келтирилди.



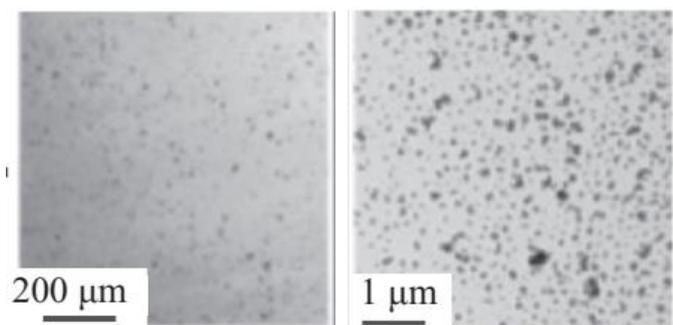
Присадкасиз дизел ёқилғиси



0,1 %



0,2 %



0,3%

6-расм. Присадкали ва присадкасиз дизел ёқилғисининг кўриниши

нинг кенг ўсишини блокировка қилиши ва кристаллар орасидаги бирлашиш кучларни тўхтатиб уч ўлчовли фазовий тўрларни ҳосил қилиш имкониятини камайтиради. Синтез қилинган присадкаларни дизел ёқилғисининг давлат станлартларига (O`zDSt 989:2001) мувофиқ синов тажрибалари ўтказилди ва натижалар 4-жадвалда келтирилди.

Шундай қилиб дизел ёқилғисида депрессор самарадорлиги присадканинг таркиби ва тузулишига боғлиқ. Синтез қилинган N-морфолин-3-хлоризопропилакрилат билан стирол ва метилакрилат асосидаги сополимерланинг ҳа ҳарорат пасайганда дизел ёқилғисидаги н-парафин углеводородларига ҳосил бўладиган кристаллар сиртини ўзгаришини адсорбция ёки сокристалланиш йўли билан содир бўлиши билан тушунтириш мумкин. Ҳарорат пасайганда н-парафин углеводородлар пластик ва игнасимон каркас ҳосил қилган ҳолда кристалланиб лойқаланади ва чўка бошлайди. Сополимерлар депрессор присадка сифатида қўшилганда парафин кристалларнинг ҳажми ва шакли ўзгарганлиги ва н-парафин молекулалари бирлашишига тўсқинлик қилади. Бу депрессор присадканинг куртакланиш маркази ҳосил бўлиши ва кристалларнинг бир-бирига бирикиб ўсишни тўхтатувчи вазифасини бажаради деб изоҳлаш мумкин. Шу билан бирга сополимер таркибидаги тўйинган узун алкил занжири углеводородлар парафин углеводородларини адсорбция лаши, парафин матрицаларининг

4-жадвал

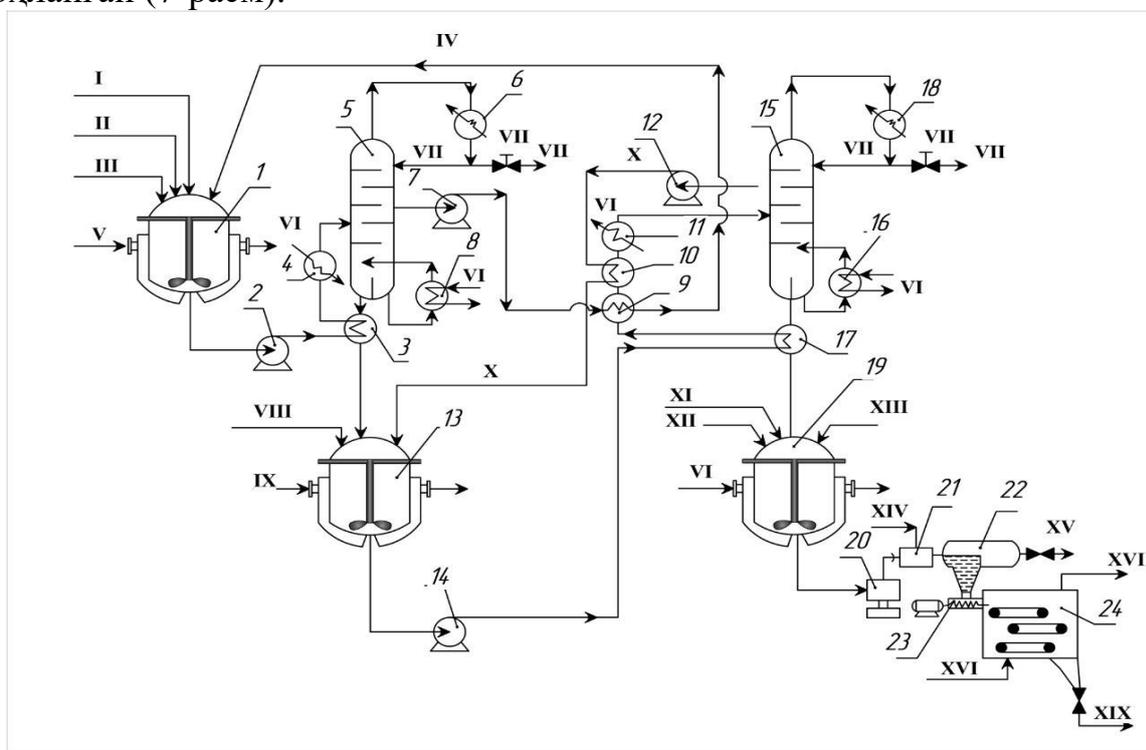
Гидротозаланган дизел ёқилғисига 0,3 % присадкалар эритмасини қўшилганда O`zDSt 989:2001 стандарт асосида ёқилғининг физик – кимёвий кўрсаткичларига таъсири

| Кўрсаткичлар номи | Назорат усули | Присадкасиз дизел ёқилғиси | МЗТ | | |
|---|---------------|----------------------------|-------------------|------------------|--|
| | | | МХИПА:МАК (0,3) % | МХИПА:СТ (0,3) % | Норма учун русум O`zDSt 989:2001 (3-1) |
| Цетан сони, кам эмас: | ГОСТ 3122 | 53,5 | 51,0 | 52,5 | 50 |
| 20 °С зичлиги, кг/м ³ , кўп эмас: | ГОСТ 3900 | 860 | 835 | 820 | 863,4 |
| Фракцион таркиб: хароратда 50% ҳайдаш, °С, кўп эмас: хароратда 95% ҳайдаш, °С, кўп эмас: | ГОСТ 2177 | 262 | 255 | 260 | 280 |
| | | 346 | 345 | 340 | 360 |
| Сув миқдори,% | ГОСТ 2477 | мавжуд эмас | мавжуд эмас | мавжуд эмас | мавжуд эмас |
| Йод сони, 100 г ёқилғида, г, кўп эмас: | ГОСТ 2070 | 1,47 | 1,45 | 1,25 | 5 |
| 10 % қолдиқда кокс ҳажми, кўп эмас: | АСТМ Д 4530 | 0,20 | 0,018 | 0,01 | 0,20 |
| Кул миқдори, % (масса улушида), кўп эмас: | ГОСТ 1461 | мавжуд эмас | мавжуд эмас | мавжуд эмас | 0,01 |
| Олтингурут миқдори % (масса улушида), ёқилғида, кўп эмас: I - тур | ГОСТ 19121 | 0,2 | 0,15 | 0,10 | 0,100 |
| Меркаптанли олтингурут миқдори %,кўп эмас | ГОСТ 17523 | 0,01 | 0,0020 | 0,0015 | 0,01 |
| Водород сульфид миқдори,% | АСТМ Д 3227 | мавжуд эмас | мавжуд эмас | мавжуд эмас | мавжуд эмас |
| Коррозияни мис пластинкасида синаш | АСТМ Д 130 | I синфга бардош беради | бардош беради | бардош беради | бардош беради |
| Сувда эрийдиган кислота ва ишқор миқдори | ГОСТ 6307 | мавжуд эмас | мавжуд эмас | мавжуд эмас | мавжуд эмас |
| 20 °С кинематик қовушқоқлиги, мм ² /с, орасида | ГОСТ 31391 | 4,8 | 4,6 | 3,8 | 3,0-6,0 |
| Кислоталилик, мг, КОН 100 см ³ ёқилғида, кўп эмас | ГОСТ 5985 | 0,25 | 0,2 | 0,1 | 5 |
| Ёпиқ тигелда чакнаш харорати, °С, кам эмас: -- газ турбиналари ва тепловоз ва кема дизеллари учун | ГОСТ 6356 | 55 | 49 | 53 | 62 |
| Механик заррачалар, %, кўп эмас | ГОСТ 6370 | мавжуд эмас | мавжуд эмас | мавжуд эмас | мавжуд эмас |
| Умумий смола коңсентратсияси, 100 см ³ ёқилғида мг, кўп эмас | ГОСТ 8489 | мавжуд эмас | мавжуд эмас | мавжуд эмас | 40 |
| Қотиш харорати, °С юқори эмас: | ГОСТ 20287 | минус 10 | минус 25 | минус 26 | -25 |
| Лойқаланиш харорати, °С юқори эмас: | ГОСТ 5066 | минус 5 | минус 6 | минус 6 | -5 |

Шундай қилиб, жадвалдан кўриниб турибдики, гидротозаланган дизел ёқилғисига 0,3 % присадкалар эритмасидан қўшилганда ёқилғининг қуйи

ҳароратли хоссаларини яхшилаган ҳолда, асосий физик – кимёвий кўрсаткичлари таъсир этмайди ва O'zDst 989:2010 техник талабларига тулиқ жавоб берди. Юқоридагилардан шуни хулоса қилиш мумкинки синтез қилинган N-морфолин-3-хлоризопропилакрилат стирол ва метилакрилат асосида сополимер юқори депрессорлик хусусиятини намоён қилиб дизел ёқилғисининг лойқаланиш ҳароратини -8 дан -12 гача, қотиш ҳароратини -10 °C дан -25 °C гача яхшилашга эришилди (4 – жадвал) ва Фарғона нефтни қайта ишлаш заводининг амалиётга жорий қилинадиган истиқболли режалар руйхатига киритилган.

Диссертациянинг тўртинчи “N-морфолин-3-хлоризопропилакрилат ва стирол асосида присадкалар олиш технологияси ва иқтисодий самарадорлик” бобида дизел ёқилғисининг қуйи ҳароратдаги хоссаларини яхшиловчи присадкаларнинг технологик схемаси ишлаб чиқилган ва изоҳланган (7-расм).



7-расм. Дизел ёқилғисининг қуйи ҳароратдаги хоссаларини яхшиловчи присадкаларни олишнинг узлуксиз принципаиал технологик схемаси.

1-хлоргидринлаш реактори; 2,7,12,14-марказдан қочма насослар; 3,9,10,17-иссиқлик алмаштиргичлар; 4,11-буғли қиздиргичлар; 5,15-колонналар; 6,18-сувли совутгичлар; 8,16-ребойлерлар; 13-этерификациялаш реактори; 19-сополимерлаш реактори; 20-поршенли насос; 21-аралаштиргич; 22-тиндиргич аралаштиргич; 23-бурғули узатгич; 24-лентали куритгич.

I-морфолин, II-эпихлоргидрин, III-дистилланган сув, IV-ресеркулят эпихлоргидрин, V-совитувчи агент-аммиак, VI-иситувчи агент буғ, VII-техник-сув, VIII-акрил кислота, IX-иссиқ сув, X-ресеркулят акрил кислота, XI-стирол, XII-ДАК, XIII-эритувчи ДМФ, XIV-ацетон, XV-ацетон+ДМФ аралашмаси, XVI-курутувчи агент, XVII-курутувчи агент+ацетон+ДМФ, XVIII-тайёр маҳсулот, присадка.

Технологик жараён асосий тўрт босқичдан иборат:

-дастлаб биринчи босқичда 1-реакторда -3°C ҳароратда морфолин эпихлоргидрин ва сув ўзаро реакцияси натижасида 10 соат давомида амин спирт олинади;

-кейинги босқич 13-реакторда олинган амин спирт ва акрил кислота билан этерификация жараёни орқали мураккаб эфир олинади. Бунда этерификация жараёни реакторининг ташқи қобуғидан иссиқ сув юбориш орқали 60°C ҳароратда 3 соат давомида аралаштириб турган ҳолда амалга оширилади. Бу ерда N-морфолин 3-хлоризопропилакрилат дастлабки мономеримиз ҳосил бўлади;

-сўнгра 19-реакторга N-морфолин 3-хлоризопропилакрилат ва стиролни сополимерлаш жараёни 75°C ҳароратда аралаштириб турган ҳолда эритувчи муҳитида олиб борилади;

-охирги босқичда олинган сополимер таркибидан эритувчиларни ажратиш, қуритиш ва присадка олишдан иборат.

Шундай қилиб ушбу технологик схемада депрессор присадка олишнинг узулксиз ишлаб чиқариш жараёни батафсил изоҳланган

ХУЛОСА

1. N-морфолин-3-хлоризопропилакрилат ва стиролни сополимерланиш жараёнига турли омиллар, жумладан мономерларнинг моль нисбати, ҳарорат ва инициатор концентрацияси таъсири тадқиқ қилинди. Олинган натижалар асосида жараёнида ҳарорат 75°C , стиролнинг миқдори 50%, инициатор миқдори 0,5 % га тенг бўлганда сополимер унуми 94,7 % га эга эканлиги аниқланди.

2. Поляризацион микроскоп ёрдамида синтез қилинган сополимернинг дизел ёқилғиси таркибидаги n-парафинларнинг морфологиясига таъсири ўрганилди ва унинг тузулиши, молекуляр массасини аниқлаш орқали депрессор присадка турига мансублиги аниқланди.

3. N-морфолин-3-хлоризопропилакрилат ва стирол асосида олинган янги присадканинг физик-кимёвий ва техник хусусиятларини амалда қўлланилаётган хорижий депрессант присадкалар аналоглари билан таққослаш орқали, унинг қуйи ҳароратли хусусиятлари яхшиланганлиги кўрсатилган.

4. Фарғона нефтни қайта ишлаш заводи гидротозаланган дизель ёқилғисига олинган сополимер присадканинг 0,3% ли эритмаси қўшилганда, ёқилғининг қотиш ҳароратини -14 дан -25 гача, филтрланиш чегаравий ҳароратини -10 дан -23 гача камайтириши кузатилган ва ушбу олинган натижалар O`z DTs 982:2010 стандартига тўлиқ жавоб беришини инобатга олган ҳолда амалиётга тадбиқ этишга тавсия этилган.

5. Дизел ёқилғисининг қуйи ҳароратли хоссаларини яхшиловчи N-морфолин-3-хлоризопропилакрилат ва стирол асосида сополимер присадкалар олишнинг технологик схемаси ишлаб чиқилган.

6. Фарғона нефтни қайта ишлаш заводи шароитида депрессор присадканинг бир тоннасини ишлаб чиқариш калькуляциясига (2022 йил октябр ойи) кўра таннарни 76 234 701 сўмни ташкил этган ва иқтисодий самарадорлик йилига 415 061 196 сўмни ташкил этиши аниқланган.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc. 03/28.02.2022.Т.101.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ БУХАРСКОМ ИНЖЕНЕРНО-
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ**

**ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

САИДОВ ЖАХОНГИР ЭГАМБЕРДИЕВИЧ

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕПРЕССОРНОЙ ПРИСАДКИ НА
ОСНОВЕ ЭПИХЛОРИДРИНА И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ**

02.00.08 – Химия и технология нефти и газа

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

Ташкент -2023

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована Высшей аттестационной комиссией при министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан за номером В2022.1.PhD/T1512.

Докторская диссертация выполнена в Ташкентском государственном техническом университете имени И.Каримова.

Афтореферат диссертации на трех языках (узбекском, русском, английском (резюме)) размещен на веб-странице научного совета (www.bmti.uz) и информационно-образовательном портале «Ziyonet» (www.ziyonet.uz).

| | |
|------------------------|--|
| Научный руководитель: | Улугбек Камилжанович доктор технических наук, профессор |
| Официальные оппоненты: | Абдурахманов Олим Рустамович доктор технических наук, профессор Азимова Шодияхон Абраровна доктор философии по техническим наукам, (PhD) |
| Ведущая организация: | АО "O'ZLITINEFTGAZ" |

Защита диссертация состоится «13» марта 2023 г. в 14⁰⁰ часов на заседании научного совета по присуждению учёных степеней DSc. 03/28.02.2022.Т.101.01 при Бухарском инженерно-технологическом институте (Адрес: 200100, г.Бухара, ул. К.Муртазаева, 15). Тел: (+99895) 604-44-70, факс: (+99865) 223-78-84, e-mail: bmti_info@edu.uz.

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Бухарского инженерно-технического института (зарегистрировано за № 421), с которой можно ознакомиться в ИРЦ (200117..г.Буара, ул. К муртазаева, 15. Тел: (+99895)6044470, факс: (+99865)223-7884,

Афтореферат диссертации разослан «01» марта 2023 года.
(реестр протокола рассылки №2 от. «12» января 2023 года).



Н.Р. Баракаев
Председатель Научного совета по
присуждению ученых степеней,
д.т.н., профессор

Р.Р. Хайитов
Учёный секретарь Научного совета по
присуждению ученых степеней,
д.т.н., с.н.с.

Х.Б. Дустов
Председатель научного семинара при
Научном совете по присуждению ученых степеней,
д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации (PhD) доктора философии)

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире постоянное увеличение спроса на моторное топливо и его качество, а также ужесточение экологических требований требуют совершенствования, технико-технологического перевооружения и модернизации нефтегазовой отрасли. Рациональное использование горюче-смазочных материалов, повышение их качества и расширение ресурсов считаются одной из основных задач современной нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Соответственно большое значение в повышении качества нефтепродуктов, а также в улучшении их экологических и эксплуатационных свойств имеет использование присадок.

Сегодня за рубежом в целях повышения качества продуктов, получаемых в результате первичной и вторичной глубокой переработки нефти, создания новых методов и технологий получения альтернативных и синтетических топлив, обеспечения соблюдения экологических требований ведутся исследования по производству различных компаундов и их композиций, а также по модернизации существующих технологий.

В связи с этим особое внимание уделяется созданию современных высокоэффективных способов и устройств получения присадок, улучшающих физико-химические и эксплуатационные свойства дизельных топлив с использованием существующих вторичных источников топлива.

В нашей республике также достигаются значительные результаты при получении присадок, улучшающих качество топлив. Ведутся исследования по получению высокоэффективных присадок, улучшающих эксплуатационные свойства дизельного топлива, созданию новых составов и развитию их научно-технической базы. В стратегии развития Нового Узбекистана определены такие задачи, как «широкое внедрение инноваций в экономику, развитие кооперационных связей промышленных предприятий и научных учреждений». С этой точки зрения, для обеспечения автомобильного транспорта качественным топливом важно повысить качество производимого в нашей стране дизельного топлива до требований экологических норм ЕВРО-5, производить и внедрять присадки, улучшающие экологические и эксплуатационные свойства топлива и замещающие импорт на основе местного сырья.

Постановление Президента Республики Узбекистан № ПФ-60 от 28 января 2022 года «О стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы»¹, ПП-2614 от 28 сентября 2016 года «Направлено на экспорт на основе глубокой переработки углеводородного сырья в 2016-2020 гг. Выполнение задач, указанных в Решениях о мерах по увеличению производства готовой

¹ Указ Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года № ПФ-60 «О стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы»

продукции и ПП-3246 от 29 августа 2017 г. «О мерах по совершенствованию экспортно-импортной деятельности организаций химической промышленности» и др. нормативным и правовым документам, относящимся к данной деятельности, в определенной степени служит данное диссертационное исследование.

Соответствие исследования приоритетам развития науки и техники республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий республики VII «Химическая технология и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. Во всём мире вопросами получения присадок, улучшающих эксплуатационные свойства дизельных топлив занимались такие учёные как Yu Spala, Vay In Leung, Jaklin Reyd, Vinsent Berdjess, Saymon Malkuin, Tomas Dyubua, Allan Rey, Syuefan Gu, Yunfey Li, szyao Yan, Ya Vu, Jan Mishel Martin, по производству улучшающих дизельное топливо присадок Капустин В.М., Митусова Т.Н., Данилов А.М., Тертерян Р.А., Башкатова С.Т., Гришина И.Н., Буров Э.А., Егоркина Ю.Б., Копытов М.А., Актов А.Г., Гагаев С.Г., Глазунов А.М., Аммосов М.К., Овлева Е.И., К.Ю. Симанская, А.В. Камешков, А.М. Кулиев и др., а в нашей стране С.М. Туробжанов, А.Т. Джалилов, Б.Н. Хамидов, Ш.М. Сайдахмедов, Г.Р. Нарметова, М.П. Юнусов, С.А. Абдурахимов, фундаментальные исследования в области изучения теоретических вопросов химии присадок были проведены такими учеными, как О.М. Ёриев, Н.Ёдгоров, О.С. Махсумова, Б.А. Мухамедгалиев, С.Ф. Фозиллов, в работах которых изучен их механизм действия, состав добавок, а так же существует много научно-исследовательских работ по разработке технологии и достигнуты значительные научные и практические успехи.

В зарубежной и отечественной практике выдвинуты предложения по производству присадок, улучшающих свойства дизельного топлива при низких температурах. Однако анализ показал, что вопросы о синтезе сополимерных добавок, обладающих синергетическим эффектом, которые зависят от количества н-парафиновых углеводородов в продуктах действующих нефтегазовых месторождений страны, соотношения мономерных соединений в сополимере и пограничной температуры фильтрации дизельного топлива, недостаточно изучены.

Важной задачей в решении поставленных проблем, является синтез высокоэффективных присадок с использованием имеющихся в нашей стране ресурсов, внедрение на их основе способов и технологий промышленного производства, теоретическое и практическое обоснование оптимальных методов.

Связь исследования с исследовательскими планами ВУЗа, в котором выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнялось в рамках хозяйственного договора № 30/13 «Создание и

внедрение новых компонентов легких буровых и тампонажных растворов для укрепления и испытания скважин с использованием промышленных отходов республики», заключенный между Ташкентским государственным техническим университетом им. И.Каримова и АО «Узбекнефтегаз», согласно плана научно-исследовательских работ университета.

Целью исследования является синтез присадок на основе эпихлоргидрина и гетерогаллидных соединений, которые улучшают низкотемпературные свойства дизельного топлива, и разработка технологии их производства в промышленных масштабах.

Задачи исследования:

синтез сополимеров на основе эпихлоргидрина и гетероциклических соединений;

изучение различных факторов, влияющих на выход и молекулярную массу сополимера (количество инициатора, природа растворителей, продолжительность реакции и мольное соотношение исходных мономеров);

создание математической модели влияния температуры, мольного соотношения мономеров и количества инициатора на выход и молекулярную массу образования сополимера;

изучить влияние мольного соотношения мономерных звеньев в сополимере на низкотемпературные свойства дизельного топлива;

изучение механизма депрессорного действия полученных сополимерных присадок на дизельное топливо;

определение влияния добавок N-морфолин-3-хлоризопропилакрилата и стирола на физико-химические и эксплуатационные свойства дизельного топлива в соответствии с ГОСТами;

разработка технологической схемы производства присадок на основе N-морфолин-3-хлоризопропилакрилата и стирола.

Объекты исследования. В качестве объекта исследования были взяты дизельное топливо, эпихлоргидрин, метилакрилат, морфолин, стирол и органические кислоты Ферганского НПЗ.

Предметом исследования является синтез присадок, улучшающих низкотемпературные свойства дизельного топлива, оценка их седиментационного действия и разработка технологии экстракции.

Методы исследования. В диссертационном исследовании использованы коллоидные, физико-химические (ИК, ЯМР, УФ-спектроскопия, оптическая микроскопия) методы анализа, эксплуатационных и поляризационных свойств дизельного топлива и методы математического моделирования, статистической обработки результатов экспериментальных исследований.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые научно обоснован синтез сополимеров на основе N-морфолин-3-хлоризопропилакрилата и стирола;

определено, что оптимальным режимом процесса сополимеризации при получении депрессора для дизельного топлива является N-морфолин-3-хлоризопропилакрилат и стирол в мольном соотношении 1:1, при температуре 75 °С и продолжительности времени 3 часа;

разработана математическая модель теоретической оценки зависимости влияния различных факторов на выход сополимера и молекулярную массу;

научно доказано влияние N-морфолин-3-хлоризопропилакрилата и сополимеров на основе стирола на дизельное топливо;

разработан научно-технологический аспект получения присадки на основе N-морфолин-3-хлоризопропилакрилата и стирола, улучшающей низкотемпературные свойства дизельного топлива.

Практические результаты исследования, следующие:

депрессорные присадки синтезированы на основе оптимального режима, разработанного на основе эпихлоргидрина и гетероциклических соединений;

синтезированные вещества улучшали депрессорные и низкотемпературные свойства дизельного топлива, а их физико-химические показатели соответствовали требованиям стандарта O`z DSt 1134:2018;

на основании полученных результатов доказано, что полученные присадки можно использовать вместо присадок импортного производства.

разработана технологическая схема получения присадок на основе эпихлоргидрина и гетероциклических соединений (морфолина), улучшающих низкотемпературные свойства дизельного топлива.

Достоверность результатов исследования аналитический, физико-химический анализ, лабораторные опыты, результаты производственных испытаний и подтвержденные определениями действующие нормативные требования к производству клапанов депрессорных.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследований объясняется установлением и определением зависимости мольного соотношения исходного сырья, температуры, количества инициатора от выхода и молекулярной массы веществ, полученных на основе эпихлоргидрина и гетероциклических соединений, и влияние функциональных групп сополимера на депрессорные свойства дизельного топлива.

Практическая значимость результатов исследований заключается в том, что полученные присадки могут заменить импортные присадки, улучшающие низкотемпературные свойства дизельного топлива, а также в том, что токсическое действие образцов дизельного топлива с 0,3% присадки на атмосферу было снижено. изучали с помощью газоанализатора в реальных условиях, а полученные результаты применяли к отравляющим газам, выбрасываемым двигателями Евро-5, что объясняется выполнением экологических требований.

Внедрение результатов исследования. На основании научных результатов, полученных при разработке технологии получения депрессорной присадки на основе стирола и метакриловой кислоты с N-морфолин-3-хлоризопропил-акрилатом, улучшающей низкотемпературные свойства дизельного топлива:

синтезированные сополимерные присадки внедрены в практику на ООО «Ферганский нефтеперерабатывающий завод» (Справка ООО ХК «Sanoat Energetika Guruhi (Saneg)» № 001/2089 от 06.09.2022). В результате взятый за пробу 0,3% раствор присадки позволил снизить температуру застывания дизельного топлива с -14 до -25°C, а предельную температуру фильтрации с -5 до -16°C;

присадки на основе стирола и метакриловой кислоты с N-морфолин-3-хлоризопропилакрилатом включены в перечень перспективных проектов для реализации на ООО «Ферганский нефтеперерабатывающий завод» (Справка ООО ХК «Sanoat Energetika Guruhi (Saneg)» № 001/2089 от 06.09.2022). В результате при испытаниях на основе стандарта УзГОСТ 1134:2018 удалось снизить температуру застывания с -14 до -25°C без негативного влияния на физико-химические свойства дизельного топлива.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования обсуждались на 4 международных и 3-х республиканских научно-практических конференциях.

Публикация результатов исследования. Всего по теме диссертации опубликовано 15 научных работ, из них 4 статей опубликовано в научных изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций – 2 в зарубежных и 2 в национальных научных журналах.

Структура и объем диссертации: Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений. Объем диссертации 122 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и необходимость темы диссертации, выражены цели и задачи, а также объект и предмет исследования, представлена совместимость с приоритетными направлениями развития науки и техники Республики Узбекистан, описываются научная новизна и практические результаты исследования, обосновывается достоверность полученных результатов, раскрывается теоретическая и его практическая значимость, приводится информация о внедрении результатов исследования и структура диссертации.

В первой главе диссертации на тему **«Современные методы улучшения физико-химических и эксплуатационных свойств дизельного топлива»** приведена характеристика дизельного топлива и их классификация

и технические требования, характеристика физико-химических свойств зимнего дизельного топлива, Мировая топливная хартия, технические требования к летним, зимним, арктическим дизельным топливам и объемы их производства в мире и в нашей стране, снижение конечной температуры кипения дизельной фракции для улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив, смешение дизельного топлива с димеркаптанизованными керосиновая фракция, улучшающая низкотемпературные свойства присадок дизельного топлива, проанализированы сведения о современных методах извлечения n-парафинов экстрактивной кристаллизацией углеводородов, каталитической депарафинизацией и каталитической изомеризацией. По результатам анализа данных, представленных в литературе, были сформированы цели и задачи исследования.

Во второй главе диссертации **«Методы подбора реагентов для синтеза сополимеров на основе N-морфолин-3-хлоризопрпилакрилата и стирола и методы проведения исследований»**, в экспериментальной части, методы подбора реагентов для синтеза присадки, улучшающие низкотемпературные свойства дизельного топлива и методы проведения исследований, методы очистки используемых веществ и их описание, методы исследований, синтез сополимеров на основе N-морфолин-3-хлоризопрпилакрилата, методы исследования реакций сополимеризации алкил(мет)акрилата и стирола, методика проведения экспериментов, современная ИК, ЯМР-спектроскопия, методы определения низкотемпературных свойств дизельного топлива, представлены методы определения температуры затвердевания, температуры помутнения, пороговой температуры фильтрации.

В третьей главе диссертации **«Изучение факторов, влияющих на синтез сополимеров на основе N-морфолин-3-хлоризопрпилакрилата и стирола и механизма их влияния на низкотемпературные свойства дизельного топлива»** с целью изучения проведено влияние состава смеси исходных мономеров на состав сополимера, суммарной концентрации сомономеров в различных мольных соотношениях 0,8 моль/л и инициатора [ДАК] = $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Состав сополимеров определен элементным анализом по количеству азота, и показаны низкие относительные константы активности мономеров (6,0-12,0%) при образовании сополимеров.

Реакцию сополимеризации МХРМА и стирола проводили в инициаторе динитрил изомаляной кислоты, 60-80⁰С, 100-120 мин и в полярных и неполярных растворителях, и реакцию сополимеризации можно объяснить с помощью следующей схемы:

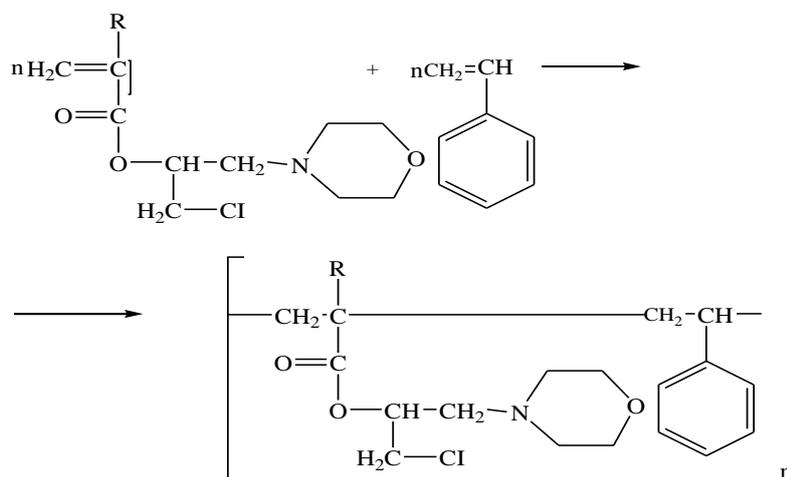


Рисунок 1. Реакция получения сополимерных присадок.

Для определения зависимости состава исходной смеси мономеров от состава образующихся сополимеров реакцию проводили при различных мольных соотношениях сомономеров (табл. 1).

Видно, что скорость реакции увеличивается с увеличением молярного количества МХИРМА в смеси исходных сомономеров, что можно объяснить активностью мономера МХИРМА, а также увеличивается характеристическая вязкость синтезированных сополимеров. Такая зависимость обычно наблюдается при радикальной сополимеризации акриловых мономеров, существенно отличающихся по своей реакционной способности от мономеров винилового ряда.

Таблица 1
Сополимеризация МХИПА и стирола в среде растворителя ДМФА
(инициатор ДАК=5.10⁻³ моль/л, Т=60-80 оС, время реакции 120 мин)

| Состав исходной смеси, % мол. | | Содержание азота, % | Содержание сополимера, % мол. | | Характеристическая вязкость $[\eta]$, дл/г |
|-------------------------------|----------------|---------------------|-------------------------------|----------------|---|
| M ₁ | M ₂ | | M ₁ | M ₂ | |
| 10 | 90 | 1,220 | 18,40 | 81,60 | 0,17 |
| 20 | 80 | 2,197 | 34,70 | 65,30 | 0,28 |
| 30 | 70 | 3,085 | 46,50 | 53,50 | 0,35 |
| 50 | 50 | 4,444 | 66,95 | 33,05 | 0,47 |
| 70 | 30 | 5,477 | 82,56 | 17,44 | 0,55 |
| 80 | 20 | 5,907 | 89,03 | 10,97 | 0,69 |
| 90 | 10 | 6,290 | 94,80 | 5,200 | 0,74 |

При сополимеризации N-морфолин-3-хлоризопротилакрилата (МХИПА) и стирола образования азеотропной точки не наблюдалось. Эта зависимость показывает, что активность радикалов, образованных из азот- и галогенированных эфиров акриловой кислоты, значительно выше, чем активность радикала, образованного из стирола.

С целью изучения влияния состава исходной смеси на скорость сополимеризации N-морфолин-3-хлоризопротилакрилата и стирола реакцию проводили в растворителе диоксана в присутствии инициатора ДАК при температуре 353К, с различным мольным соотношением исходных мономеров (рис. 2).

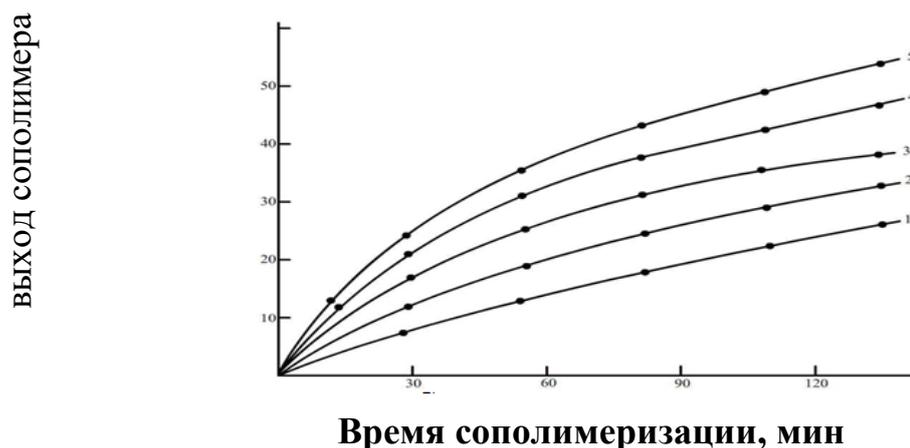


Рисунок 1. Зависимость выхода МХИПА и сополимера стирола от продолжительности реакции при различном соотношении исходных мономеров: 1 - 90:10; 2 - 25:75; 3 - 50:50; 4-75:25; 5- 90: 10. [ДАК]= $3,79 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Растворитель диоксан. T=353 К.

Как видно из рис. 2, выход сополимера увеличивается с увеличением времени реакции.

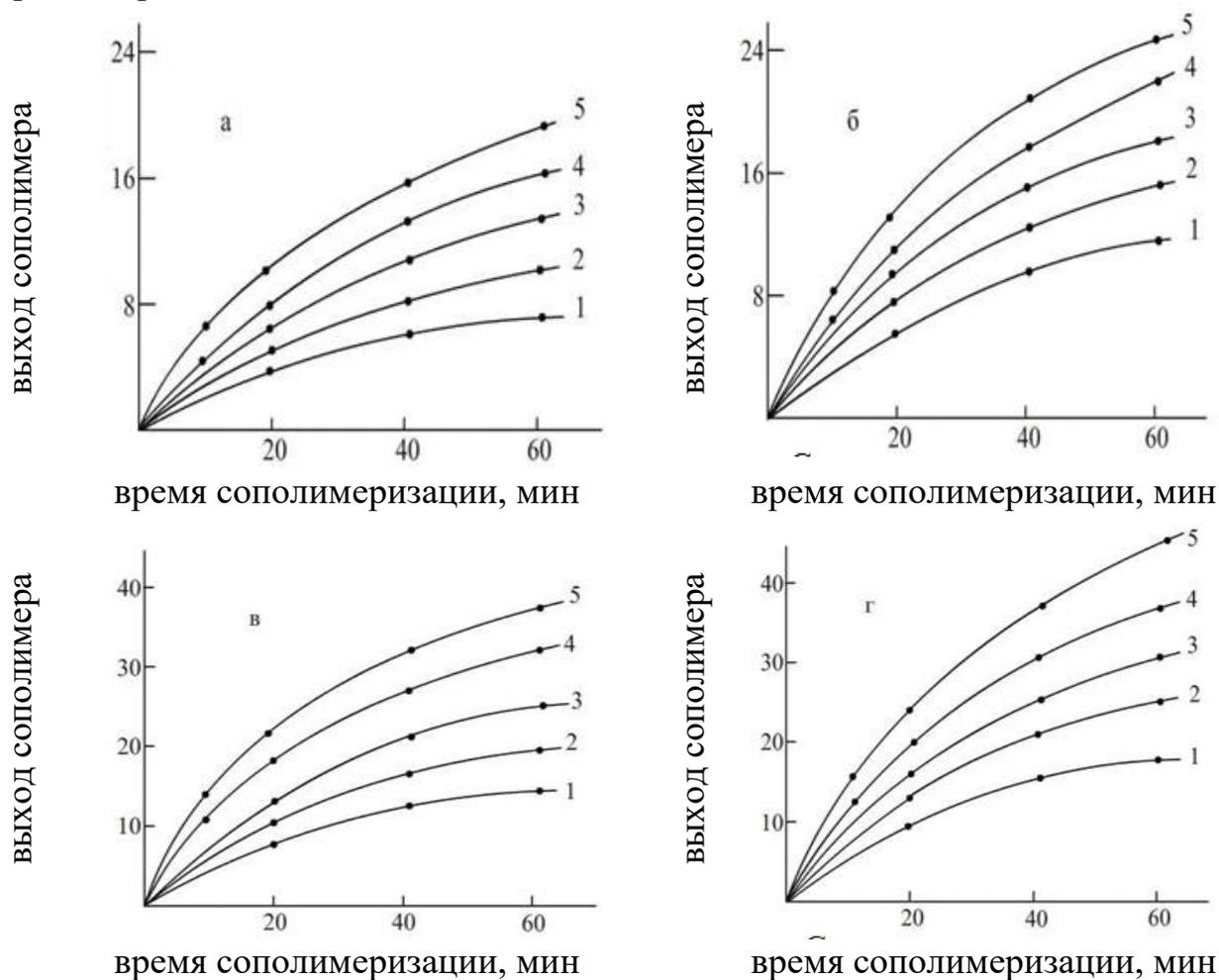


Рисунок 2. Зависимость выхода МХИПА и сополимеров стирола от продолжительности реакции. Соотношение мономеров, мол. %: 1 - 10:90; 2 - 30:70; 3 - 50:50; 4 - 70:30; 5 - 90:10. Растворители: диоксан (а), бензол (б), диметилформамид (в), диметилсульфоксид (г).

Как видно из рисунка 3, что скорость сополимеризации увеличивается с увеличением концентрации N-морфолин-3-хлоризопропилакрилата в смеси исходных мономеров. Увеличение скорости реакции можно объяснить следующим образом: группа азота участвует в стадии иницирования и снижает образование радикалов в реакции передачи цепи, в результате чего увеличивается количество активных центров и увеличивается скорость сополимеризации. При этом характеристическая вязкость растворов сополимеров снижается.

Снижение характеристической вязкости растворов сополимеров с увеличением количества МХИПА в смеси исходных мономеров можно объяснить участием молекул азотсодержащих эфиров акриловой кислоты в стадиях разрыва цепи и переноса.

В реакционном растворе сополимеризации азотсодержащего эфира акриловой кислоты (МХИПА) и стирола температура 60-90 °С, инициатор (ДАК) - динитрилазотомасляной кислоты 0,3-1,0%, количества мономеров находятся в соотношении 1: 9 и 9: 1. Было изучено влияние на выход и молекулярную массу, и результаты представлены в таблице 3. Как видно из таблицы, при соотношении МХИПА и стирола в исходной смеси мономеров в сополимере 1:9 и 9:1 соотношение мономера МХИПА 1-4 увеличивает выход и молекулярную массу сополимера, а молекулярная масса сополимера со стиролом в соотношении 5-1 уменьшается, что объясняется высокой реакционной активностью стирола. Изучение влияния температуры на выход и молекулярную массу сополимеров показало, что изменение температуры от 60°С до 90°С приводило к снижению молекулярной массы без существенного влияния на выход сополимеров. Это объясняется тем, что повышение температуры ускоряет все химические реакции, в том числе и реакцию роста цепи при образовании сополимеров.

Таблица 2

Скорость сополимеризации МХИПА и стирола

| Условия сополимеризации | | | | Выход сополимеров | |
|-------------------------|-------|--------|--------------------------------|-------------------|------|
| Температура °С | МХИПА | Стирол | Количество инициатора, % | Выход % | Mr |
| 60 | 10 | 90 | 0,30 | 86,3 | 8000 |
| 65 | 20 | 80 | 0,40 | 89,5 | 8500 |
| 70 | 30 | 70 | 0,55 | 91,4 | 9000 |
| 70 | 40 | 60 | 0,60 | 93,5 | 9500 |
| 75 | 50 | 50 | 0,70 | 94,7 | 8700 |
| 75 | 60 | 40 | 0,75 | 92,5 | 8500 |
| 80 | 70 | 30 | 0,80 | 88,3 | 8000 |
| 85 | 80 | 20 | 0,90 | 87,1 | 7500 |
| 90 | 90 | 10 | 1,00 | 85,4 | 7000 |

При исследовании концентрации инициатора в смеси мономеров в количестве 0,3-1,0 % количество динитрилазодмасляной кислоты в реакции сополимеризации, превышающее 0,7 %, приводит к снижению молекулярной массы сополимера, а на оборот, уменьшение его концентрации приводит к снижению выхода сополимера.

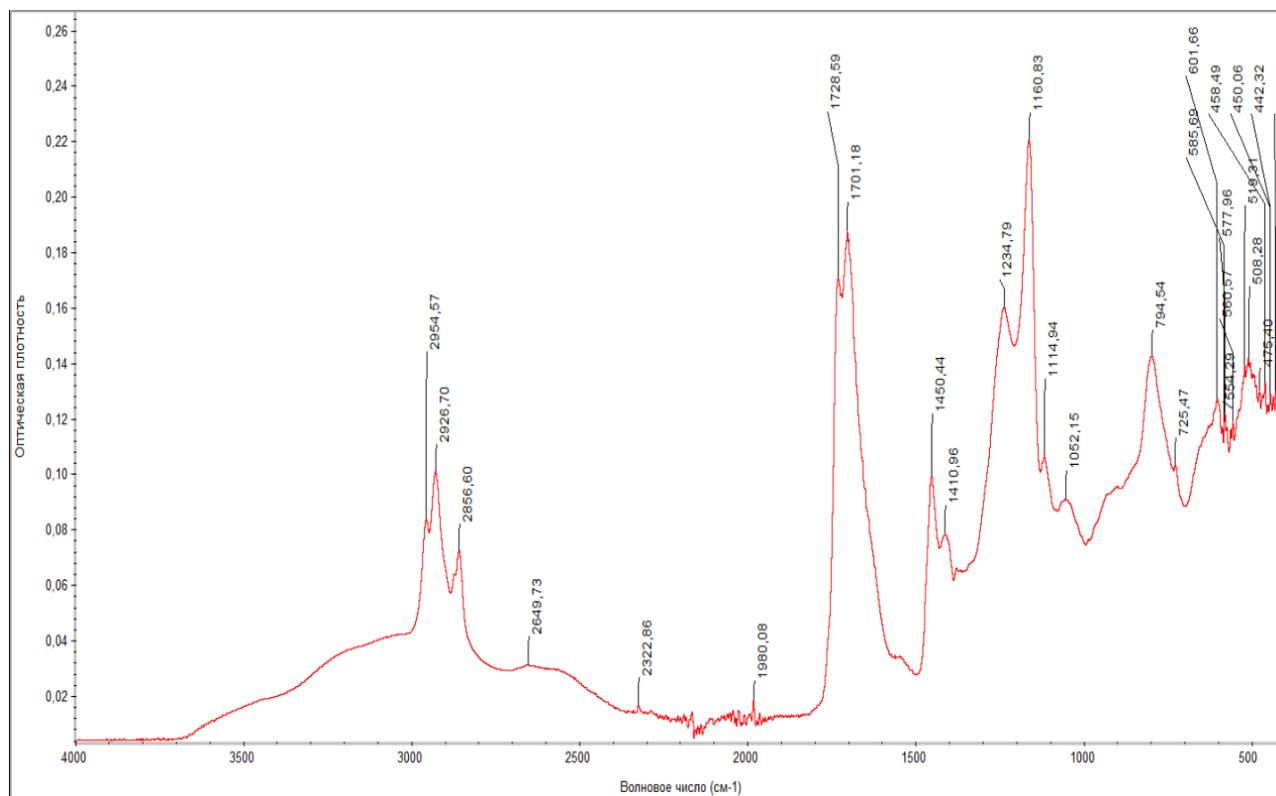


Рисунок 4. ИК фурье спектр синтезированного сополимера на основе N-морфолин-3-хлоризопропилакрилата и стирола.

Результаты проведенных исследований показали, что оптимальными условиями, обеспечивающими высокое значение выхода сополимера, являются температура реакции - 70°C, доля мономера стирола 50 %, количество инициатора 0,7 %, выход реакция сополимеризации составляет 94,7% при времени 3 часа.

Структуру сополимеров исследовали на основе ИК-спектроскопических методов исследования (рис.4). В результате сравнения ИК-спектров N-морфолин-3-хлоризопропилакрилата и сополимера СТ можно отчетливо увидеть частоты поглощения, характерные для фрагментов, содержащихся в ИК-спектре сополимера.

В ИК спектре состава сополимера сигнал симметричных валентных колебаний -CH₃ (метил) в области 2885-2860 см⁻¹, сигнал симметричных валентных колебаний -CH₂ (метилен) в области 2870-2845 см⁻¹, -CH₂-деформационный вибрационный сигнал 1475-1450 см⁻¹ в области, -C-Cl сильный валентный колебательный сигнал в области 800-600 см⁻¹, -C=O валентный колебательный сигнал в области 1775-1645 см⁻¹, бензол сигнал сильного валентного колебания кольца 877,91-1022,27 см⁻¹ в районе, частота валентного колебания группы сложного эфира O=C-O- находится в районе

1242,26 cm^{-1} , сигнал валентного колебания -N- вторичного амина имеет два сильных сигнала поглощения в области 3500-3100 cm^{-1} , Частоты валентных колебаний C=C в ароматическом кольце стирола проявляются почти в той же области, что и частоты валентных колебаний ароматических соединений в молекуле мономера. Кроме того, в ИК спектре сополимера присутствуют 2 интенсивные частоты в диапазоне 700-800 cm^{-1} , что указывает на присутствие этих частот и в спектре стирола.

Таблица 3

Результаты спектрального анализа ЯМР

| Peak position | Indication |
|---------------------------|---|
| Пик появления в 1.3 р.р.м | Укажите наличие протона, присоединенного к алкильной группе |
| Пик появления в 2.1 р.р.м | Указать наличие протона CH, присоединенного к группе CONHR2 |
| Пик появления в 2.4 р.р.м | Указать наличие протона CH, присоединенного к COR |
| Пик появления в 4.6 р.р.м | Укажите наличие протона CH2, присоединенного к группе OCOR |
| Пик появления в 7.3 р.р.м | Указать наличие протона, присоединенного к группе Ar-H |

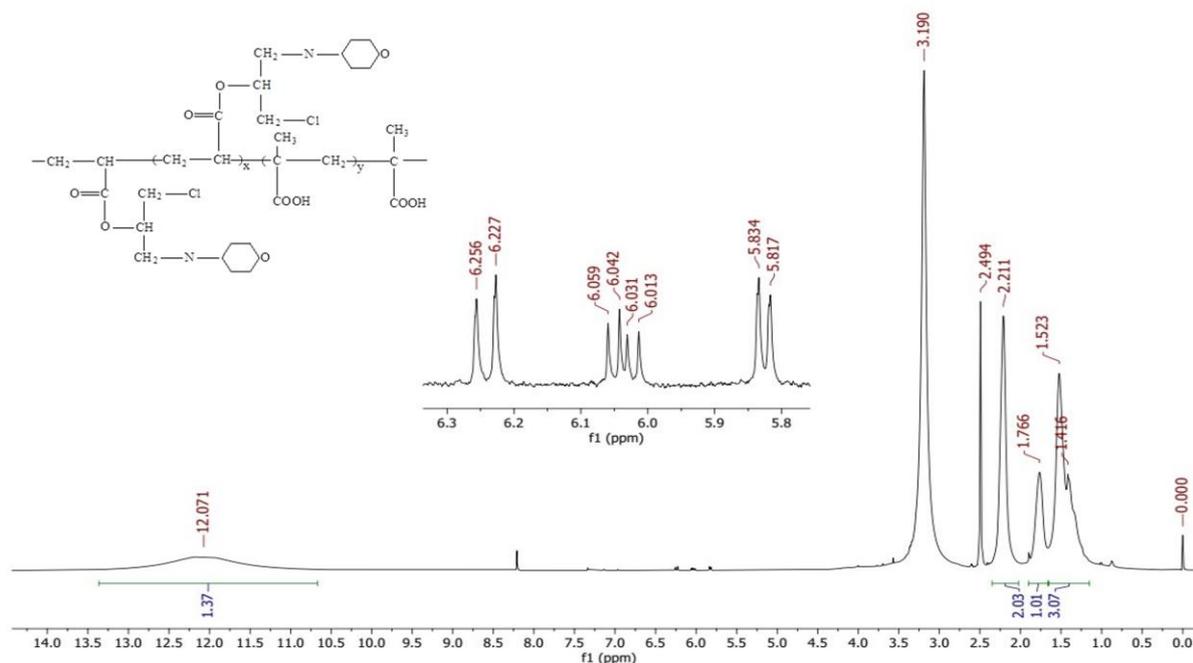
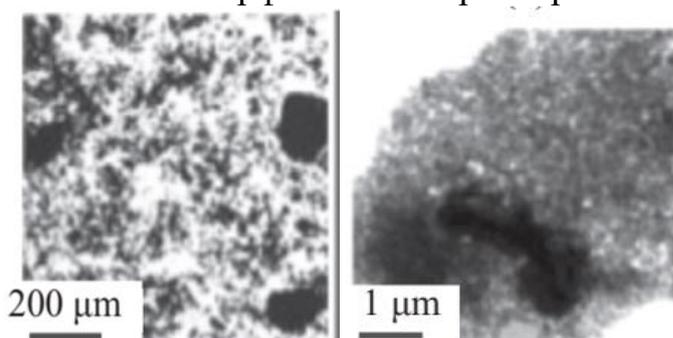


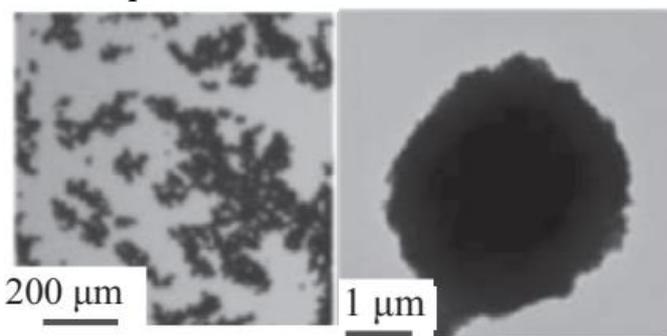
Рисунок 5: ЯМР ^1H Спектроскопия сополимера

В результате изучения спектра ЯМР ^1H сополимера, видно, что это синтезированный сополимер с сигналами поглощения алкила, -CH-, -CONHR2-, -COR-, -OCOR-, -Ar-H. В результате проведенных таким образом исследований были определены функциональные и -CH₂- группы в

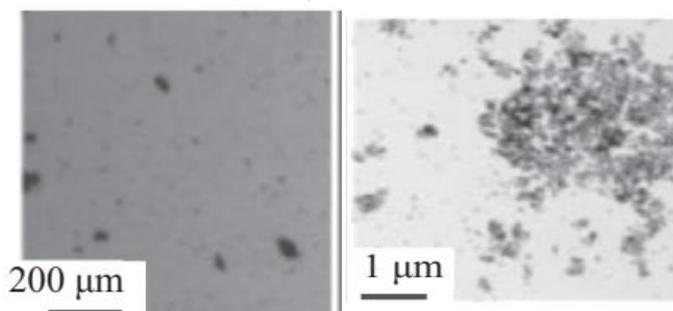
сополимерах, которые оказались сополимерами стирола и метилакриловой кислоты с N-морфолин-3-хлоризопропилакрилатом.



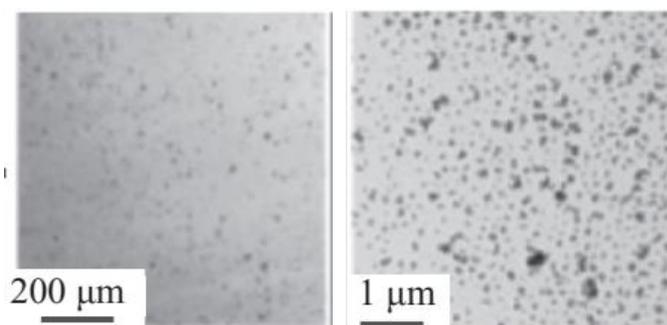
Присадка сиз дизел ёқилғиси



0,1 %



0,2 %



0,3%

Рисунок 6. Внешний вид дизельного топлива с присадкой и без присадкой

Синтезированные присадки прошли испытания по ГОСТу дизельного топлива (УзДСт 989:2001).

Таким образом, эффективность работы депрессора в дизельном топливе зависит от состава и структуры присадки. Изменение поверхности синтезированных N-морфолин-3-хлоризопропилакрилата и сополимеров на основе стирола и метилакрилата можно объяснить адсорбцией или сокристаллизацией образовавшихся кристаллов в n-парафиновые углеводороды в дизельном топливе при снижении температуры. При снижении температуры n-парафиновые углеводороды кристаллизуются, мутнеют и выпадают в осадок, образуя пластичный игольчатый каркас. При добавлении сополимеров в качестве депрессорных добавок размер и форма кристаллов парафина изменяются, а молекулы n-парафина не слипаются. Это можно объяснить тем, что этот депрессор действует как центр почкования присадки и тормозит рост кристаллов. В то же время насыщенные углеводороды с длинной алкильной цепью в сополимере могут адсорбировать парафиновые углеводороды и блокировать рост парафиновых матриц и связывание между кристаллами снижает образования трехмерных пространственных решеток за счет тормозных сил.

Таблица 4

**Влияние добавления 0,3% раствора присадок в гидрированное
дизельное топливо на физико-химические показатели топлива по
УзГОСТ 989:2001**

| Наименований показателей | Методы испытаний | Норма по Dst 989:20 01 | с присадкой | |
|---|------------------|------------------------|-------------|-------------|
| | | без присадки | МХИПА·МАК | МХИПА·Ст |
| Цетановое число | ГОСТ 3122 | 45 | 51 | 54 |
| Фракционный состав: 50% перегоняется при температуре °С, не выше 96% перегоняется при температуре °С | ГОСТ 2177 | 280 | 255 | 260 |
| | | 360 | 345 | 340 |
| Кинематическая вязкость при 20°С, кв.мм/с (сСТ) | ГОСТ 31391 | 3,0-6,0 | 4,6 | 3,8 |
| Температура застывания °С, не выше | ГОСТ 20287 | -10 | -17 | -23 |
| Температура помутнения, °С не выше для климатической зоны умеренной | ГОСТ 5066 | -5 | -8 | -12 |
| Массовая доля серы %, не более в топливе:тип I | ГОСТ 19121 | 0,2 | 0,15 | 0,10 |
| Массовая доля меркаптановой серы,% не более | ГОСТ 17523 | 0,01 | 0,0020 | 0,0015 |
| Содержание водорастворимых кислот и щелочей | ГОСТ 6307 | 200 мг/кг | отсутствуют | отсутствуют |
| Концентрация фактических смол, мг на 100 см ³ топлива, не более | ГОСТ 8489 | 40 | отсутствуют | отсутствуют |
| Кислотность, мг КОН на 100 см ³ топлива не более | ГОСТ 5985 | 5 | отсутствуют | отсутствуют |
| Йодное число, г йода на 100 г топлива не более | ГОСТ 2070 | 6 | 1,45 | 1,25 |
| Зольность %, не более | ГОСТ 1461 | 0,01 | отсутствует | отсутствует |
| Коксуемость 10%-ного остатка, не более | ГОСТ 19932 | 0,02 | 0,018 | 0,01 |
| Коэффициент фильтруемости, не более | ГОСТ 19006 | 3 | 1,5 | 1,3 |
| Содержание мех. примесей, не более | ГОСТ 6370 | отсутствуют | отсутствуют | отсутствуют |
| Содержание воды, % масс | ГОСТ 2477 | 200 мг/кг | отсутствуют | отсутствуют |
| Температура вспышки в закрытом тигле °С, не ниже | ГОСТ 6356 | 40 | 49 | 53 |
| Плотность при 20°С, кг/м ³ , не более | ГОСТ 31392 | 860 | 835 | 820 |

Таким образом, как видно из таблицы, добавление 0,3% раствора присадок в гидроочищенное дизельное топливо улучшало низкотемпературные свойства топлива, не влияло на основные физико-химические показатели и полностью соответствовало техническим требованиям УзГОСТ 989: 2010. Из вышеизложенного можно сделать вывод, что синтезированный сополимер N-морфолин-3-хлоризопропилакрилата на основе стирола и метилакрилата показал высокие депрессорные свойства, улучшил температуру помутнения дизельного топлива с -8 до -12, температуру застывания с -10 °С. до -25 °С, а ферганская нефть включена в перечень перспективных планов реализации на перерабатывающей фабрике.

В четвертой главе диссертации «Технология получения присадок на основе N-морфолин-3-хлоризопропилакрилата и стирола и их экономическая эффективность» разработана технологическая схема присадок, улучшающих свойства дизельного топлива при более низких температурах (рис.7).

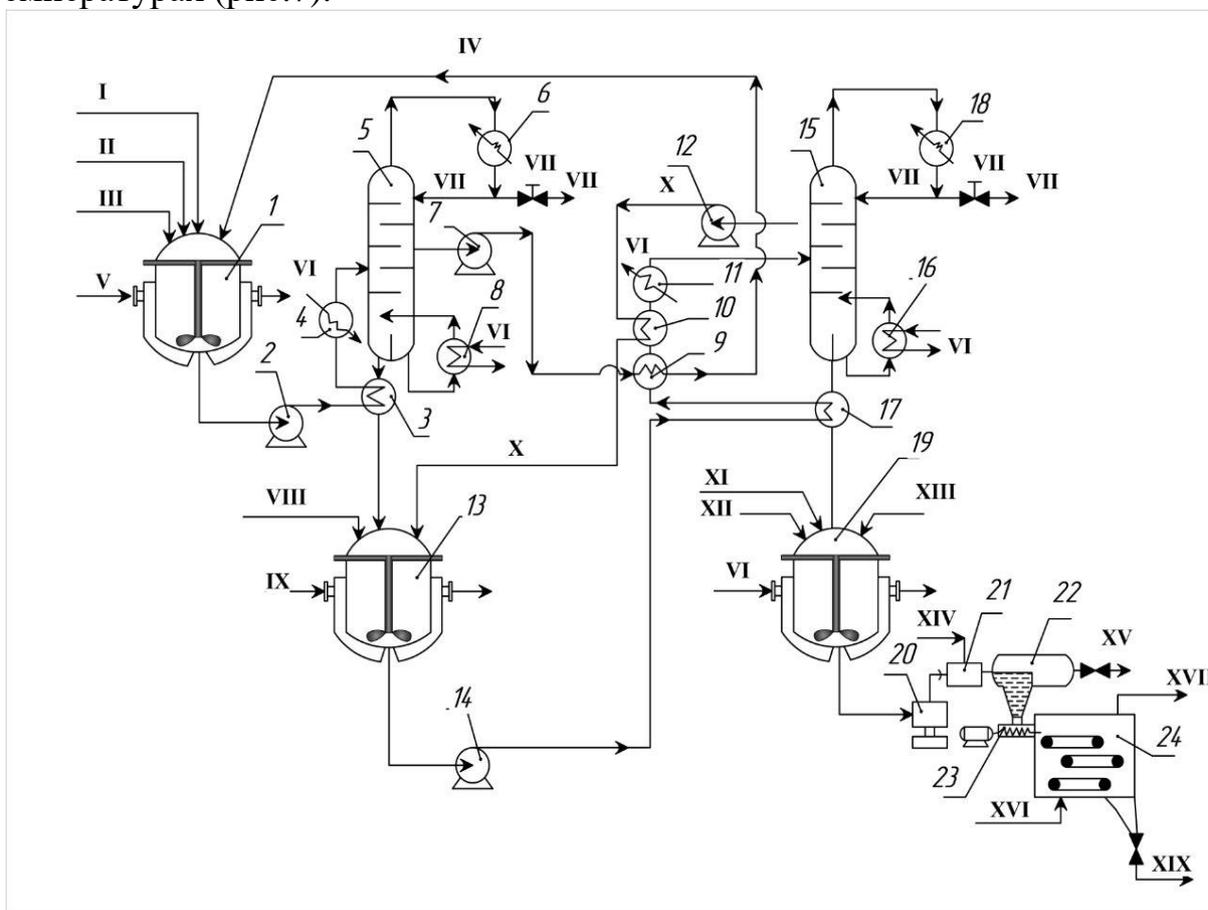


Рисунок 7. Уникальная принципиальная технологическая схема получения присадок, улучшающих свойства дизельного топлива при низких температурах.

1-реактор хлоргидрирования; 2,7,12,14-насосы центробежные; 3,9,10,17-теплообменники; 4,11-паровые калориферы; 5, 15; 6,18-водоохладители; 8, 16 ребойлеров; 13-реактор этерификации; 19-реактор сополимеризации; 20-поршневой насос; 21-смеситель; 22-смеситель тендерный; 23-буровой передатчик; 24-ленточная сушилка

I-морфолин, II-эпихлоргидрин, III-вода дистиллированная, IV-эпихлоргидрин оборотный, V-хладагент аммиак, VI-теплоноситель водяной пар, VII-вода техническая, VIII-акриловая кислота, IX-вода горячая, X-акриловая кислота оборотная, XI-стирол, XII-ДАК, XIII-растворитель ДМФА, XIV-ацетон, XV-смесь ацетона+ДМФА, XVI-осушитель, XVII-осушитель+ацетон+ДМФА, XVIII-готовый продукт, присадка

Технологический процесс состоит из четырех основных стадий:

- на первой стадии получают аминоспирт в результате реакции морфолина эпихлоргидрина и воды в реакторе 1 при температуре $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 часов;

- следующий этап - получение сложного эфира путем этерификации аминоспиртом и акриловой кислотой, полученными в реакторе 13. В этом случае процесс этерификации осуществляют путем подачи горячей воды из внешней оболочки реактора при температуре $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 3 часов при перемешивании. Здесь исходным мономером является N-морфолин-3-хлоризопропилакрилат;

- далее проводят процесс сополимеризации N-морфолин 3-хлоризопропилакрилата и стирола в среде растворителя при перемешивании при температуре $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ в реакторе 19;

- заключается в отделении растворителей от состава сополимера, полученного на последней стадии, сушке и экстрагировании порошка.

Таким образом, в данной технологической схеме подробно поясняется непрерывный процесс производства депрессорной присадки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучено влияние различных факторов, в том числе мольного соотношения мономеров, температуры и концентрации инициатора, на процесс сополимеризации N-морфолин-3-хлоризопропилакрилата и стирола. На основании полученных результатов определено, что выход сополимера составляет $94,7\%$ при температуре 75°C , количестве стирола 50% и количестве инициатора $0,5\%$.

2. С помощью поляризационного микроскопа изучено влияние синтезированного сополимера на морфологию n-парафинов в дизельном топливе, определена его структура и молекулярная масса, относящаяся к типу депрессорной присадки.

3. При сравнении физико-химических и технических характеристик нового состава на основе N-морфолин-3-хлоризопропилакрилата и стирола с аналогами зарубежных депрессорных соединений показано улучшение его низкотемпературных свойств.

4. При добавлении $0,3\%$ раствора сополимерной присадки в гидроочищенное дизельное топливо Ферганского НПЗ наблюдалось снижение температуры застывания топлива с -14 до -25 , а пороговой температуры фильтрации с -10 до -23 ., а такие результаты были получены от

Уз ГОСТ 982: Рекомендуется применять на практике, учитывая, что он полностью соответствует стандарту 2010 года.

5. Разработана технологическая схема получения сополимерной присадки на основе N-морфолин-3-хлоризопронилакрилата и стирола, улучшающей низкотемпературные свойства дизельного топлива.

6. По производственному расчету (октябрь 2022 г.) одной тонны депрессорного присадок в условиях Ферганского НПЗ себестоимость составила 76 234 701 сум, а экономическая эффективность определена в размере 415 061 196 сум в год.

**SCIENTIFIC COUNCIL DSc. 03/28.02.2022.T.101.01 ON AWARDING
SCIENTIFIC DEGREES AT BUKHARA ENGINEERING-
TECHNOLOGICAL INSTITUTE**

TASHKENT STATE TECHNICAL UNIVERSITY

SAIDOV JAKHONGIR

**TECHNOLOGY FOR OBTAINING A POUR POINT DEPRESSANT
BASED ON EPICHLOROHYDRIN AND HETEROCYCLIC COMPOUND**

02.00.08 – Chemistry and technology of oil and gas

**DISSERTATION ABSRACT FOR THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)
TECHNICAL SCIENCES**

Tashkent-2023

The Theme of the doctor of philosophy (PhD) dissertation was registered at the Supreme Attestation Commission at the Ministry of Higher Education, Science and Innovations of the Republic of Uzbekistan under number B 2022.1. PhD/T1512.

The doctoral dissertation was completed at the Tashkent State Technical University named after I.Karimov.

The abstract of the dissertation is posted in two (Uzbek, Russian, English (summary)) languages on the website of the Scientific Council (www.bmti.uz) and on the website of «ZiyoNET» information and educational portal (www.ziynet.uz).

| | |
|-------------------------------|--|
| Scientific supervisor: | Urinov Ulugbek doctor of technical science, professor |
| Official opponents: | Abdurakhmonov Olim doctor of technical science, professor Azimova Shodiya doctor of philosophy (PhD) technical sciences |
| Leading organization | JSC "O'ZLITINEFTGAZ" |

The defence of the dissertation will be held at 13 on March 14⁰⁰ at the meeting of the Scientific Council DSc. 03/28.02.2022.T.101.01 at the Bukhara Engineering Technological Institute (Address: 15, K.Murtazaev street, 200100, Bukhara, Uzbekistan. Phone (+99895)604-44-70, fax: (+99865)223-78-84, e-mail: bmti_info@edu.uz).

The dissertation is registered in the Information Resource Center of the Bukhara Engineering-Technological Institute for №360, which can be found in the IRC. Address: 200117, Bukhara, K.Murtazaev street, 15 Tel. 99865) 223-78-84

Abstract of dissertation sent out «01» March 2023 y.
(mailing report № 2 from «12» January 2023 y).



N.R. Barakaev
Chairman of the Scientific Council
on awarding of scientific degree,
doctor of technical science, professor

R.R. Khayitov
Scientific secretary of the scientific
council on awarding scientific degree,
doctor of technical science, Senior Researcher

H.B. Dustov
Chairman of scientific seminar at the scientific council
on awarding scientific degree doctor of chemical
sciences, associate professor

Introduction (abstract of PhD dissertation)

The aim of the study is consists of the synthesis of additives based on epichlorohydrin and heterocyclic compounds that improve the low-temperature properties of diesel fuel, and the development of a technology for their production on an industrial scale.

The objects of the research work are epichlorohydrin, methyl acrylate, morpholine, styrene and organic acids of the Fergana refinery are used as diesel fuel.

The scientific novelty of the research is as follows:

for the first time scientifically substantiated the synthesis of copolymers based on N-morpholine-3-chloroisopropylacrylate and styrene;

it was determined that the optimal mode of the copolymerization process in obtaining a depressant for diesel fuel is N-morpholine-3-chloroisopropylacrylate and styrene in a molar ratio of 1:1, at a temperature of 75 °C and a duration of 3 hours;

a mathematical model was developed for the theoretical evaluation of the dependence of the influence of various factors on the copolymer yield and molecular weight;

the effect of N-morpholine-3-chloroisopropylacrylate and styrene-based copolymers on diesel fuel has been scientifically proven;

a scientific and technological aspect was developed for obtaining an additive based on N-morpholine-3-chloroisopropylacrylate and styrene, which improves the low-temperature properties of diesel fuel.

Implementation of the research results. Based on scientific results obtained during the development of technology for the production of a pour point depressant based on styrene and methacrylic acid with N-morpholine-3-chloroisopropylacrylate, which improves the low-temperature properties of diesel fuel:

the synthesized copolymer additives have been put into practice at Ferghana Oil Refinery LLC (Reference of «Sanoat Energetika Guruhi (Saneg)» Holding Company LLC No. 001/2089 dated 09/06/2022). As a result, a 0.3% additive solution taken as a sample made it possible to reduce the pour point of diesel fuel from -14 to -25°C, and the limiting filtration temperature from -5 to -16°C;

additives based on styrene and methacrylic acid with N-morpholine-3-chloroisopropylacrylate are included in the list of promising projects for implementation at the Ferghana Oil Refinery LLC (Reference of «Sanoat Energetika Guruhi (Saneg)» Holding Company LLC No. 001/2089 dated 09/06/2022). As a result, during tests based on the UzGOST 1134:2018 standard, it was possible to reduce the pour point from -14 to -25°C without negatively affecting the physicochemical properties of diesel fuel.

The structure and scope of the thesis.

The content of the dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a list of references and appendices. The volume of the dissertation is 122 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Саидов Ж.Э., Уринов У.К. Сополимеризация N-морфолин-3-хлор-изопропилакрилата и стирола // Научный журнал Universum. – Москва, 2022. – № 5(95). – С. 26-29. (02.00.00; № 2).
2. J.E. Saidov, U.K. Urinov Synthesis of azeotropic copolymers of N-morpholine 3-chloroisopropylacrylate // Technical science and innovation. – Tashkent, 2022. – № 1 (11). – P. 39-43. (02.00.00; №15).
3. Саидов Ж.Э., Уринов У.К., Камолов Х. Результаты испытания депрессорной активности сополимерных присадок синтезированных на основе N-морфолин-3-хлор изопропилакрилата с стиролом. // Ўзбекистон миллий университети журнали. – Тошкент, 2022. – № 3. – 252-254 б. (02.00.00; №12).
4. Саидов Ж.Э. N-морфолин-3-хлоризопропилакрилат билан стирол ва метилакрилат асосидаги сополимер присадкаларнинг дизел ёқилғисига таъсири // “Композицион материаллар” илмий-техникавий журнали. – Тошкент, 2022. – № 4. – 142-145 б. (02.00.00; №4).

II бўлим (II часть; part II)

5. Saidov J.E. Investigation of the Process of Copolymerization of Methacrylic Acid With N-Morpholine-3-Chlorous Isopropylacrylate // Eurasian journal of Physics, Chemistry and mathematics, 2022. – P. 24-27.
6. Уринов У.К., Музаффаров Ф.Б., Боисхонов Х.А., Уримбоев У.Р., Саидов Ж.Э., Шахобиддинова Н.Н. Синтез и изучение свойств новых полимерных нанокомпозитов цветных металлов на основе N-морфолин-3-хлор-изопропил-акрилата. // Молодой учёный, 2021. – № 20 (362). – С. 17-21.
7. Уринов У.К., Боисхонов Х.А., Уримбоев У.Р., Саидов Ж.Э., Бахтиёров Ж.Ш., Қўзиев Х.Ж. Исследование реакции сополимеризации сложного эфира 3-хлор-1-морфоллил-изопропилакрилата с акриловой кислотой // Интернаука электрон. научн. журн.-Москва, 2021. – № 19 (195). –С. 8-12.
8. Саидов Ж.Э., Уринов У.К., Мирходжаева Д.Д., Мирходжаева Д.Х. Эпихлоргидрин билан бензоксазолинонларни ва аминокислоталарни ўз-ўзидан полимерланиш кинетикасини ўрганиш // Analytical Journal of Education and Development. Volume: 02 Issue: 01 2022 ISSN: 2181-2624. - P.255-264.
9. Махсетбаев Э.А., Уринов У.К., Бахранова Д.Р., Таджиева Г.А., Саидов С.Э. Поведение вязкостных присадок в условиях высокотемпературных каталитических превращений в моторных маслах // Материалы международная научно-практическая on-line конференция -Ташкент, 2020. - С. 332-335.

10. Саидов Ж.Э., Уринов У.К. Стирол ва гетероциклик бирикмалар асосида олинган сополимерлар физик-кимёвий хоссалари // Инновационные подходы к развитию образовательно-производственного кластера в нефтегазовой отрасли Материалы международной конференции.- Ташкент, 2022. -С. 373-374

11. Саидов Ж.Э., Уринов У.К., Ҳақимова Г.Р.Тўйинмаган гетероциклик бирикмалар ва стирол асосида сополимерлар синтез қилиш // Инновационные подходы к развитию образовательно-производственного кластера в нефтегазовой отрасли Материалы международной конференции.- Ташкент, 2022. - С. 371-373.

12. Саидов Ж.Э., Назаров Ш.Ю., Сохибов Д.З. Исследование процесса сополимеризация метакриловой кислоты с N-морфолин-3-хлор изопрропилакрилатом // Республиканская научно-техническая конференция Новые композиционные материалы: Получение и применение в различных отраслях промышленности.-Ташкент, 2022. - С.181-182.

13. J.E. Saidov The process of copolymerization of with N-morpholine-3-chlorous isopropylacrylate methacrylic acid. “Кимёнинг ривожидида фундаментал амалий тадқиқотлар ва уларнинг истиқболлари” // Республика илмий амалий конференция. –Тошкент, 2022. 370-372.Б.

14. Саидов Ж.Э. N-морфолин-3-хлоризопрропилакрилат стирол ва метилакрилат асосида синтез қилинган сополимерларнинг гидротозаланган дизель ёқилғисининг қуйи ҳароратли, физик-кимёвий ва эксплуатацион хоссаларига таъсирини ўрганш «Кимё-технология соҳасида фан ва таълимни ривожлантириш тенденциялари // Республика илмий-амалий конференция. - Тошкент,2022. 104-106.Б.

15. Саидов Ж.Э., Назаров Ш.Ю. Термогравиметрические исследования сополимеризации метакриловой кислоты с N-морфолин-3-хлоризопрропилакрилатом // Материалы международная научно-практическая конференция. -Россия, 2020. - С.11-13.

Автореферат “Дурдона” нашриётида таҳрирдан ўтказилди ҳамда ўзбек,
рус ва инглиз тилларидаги матнларнинг мослиги текширилди.

Босишга рухсат этилди: 27.02.2023 йил. Бичими 60x84 1/16 ,
«Times New Roman» гарнитурда рақамли босма усулида босилди.
Шартли босма табағи 3. Адади: 100 нусха. Буюртма № 23.
Гувоҳнома АИ №178. 08.12.2010.

“Садриддин Салим Бухорий” МЧЖ босмахонасида чоп этилди.
Бухоро шаҳри, М.Иқбол кўчаси, 11-уй. Тел.: 65 221-26-45

