ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИЛМИЙ-ТАДҚИҚОТ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.30.08.2019.К/Т.87.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

МУХТОРОВ НУРИДДИН ШАМШИДИНОВИЧ

ПОЛИАЛКИЛМЕТАКРИЛАТЛАР ЁРДАМИДА МОЙЛАР ВА ДИЗЕЛ ЁҚИЛҒИСИНИНГ ЯНГИ ТАРКИБИНИ ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ

02.00.14 - Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

ТЕХНИКА ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент–2019

УДК: 547.312.64.821.551:546.32.53

Фан доктори (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)
Contents of the dissertation abstract of doctor of science (Doctor of Science) on technical science

Мухторов Нуриддин Шамшидинович
Полиалкилметакрилатлар ёрдамида мойлар
ва дизел ёқилғисининг янги таркибини олиш
технологиясини ишлаб чиқиш..... 3

Мухторов Нуриддин Шамшидинович
Разработка технологии получения новых
составов масел и дизельного топлива
с применением полиалкилметакрилатов……..... 31

Mukhtorov Nuriddin SHamshidinovich
Development of technology for producing
new compositions of oils and diesel
fuel with application of polyalkyl methacrylates.....…… 58

Эълон қилинган илмий ишлар рўйхати
Список опубликованных работ
List of published works…..…….……...……..… 62

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИЛМИЙ-ТАДҚИҚОТ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.30.08.2019.К/Т.87.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

МУХТОРОВ НУРИДДИН ШАМШИДИНОВИЧ

ПОЛИАЛКИЛМЕТАКРИЛАТЛАР ЁРДАМИДА МОЙЛАР ВА ДИЗЕЛ ЁҚИЛҒИСИНИНГ ЯНГИ ТАРКИБИНИ ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ

02.00.14 - Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

ТЕХНИКА ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент–2019

Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2019.4.DSc/T161 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Умумий ва ноорганик кимё институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус ва инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси www.ionx.uz va «ZiyoNet» ахборот таълим тармоғига (www.ziyonet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:	**Ҳамидов Босит Набиевич** Техника фанлари доктори, профессор
Расмий оппонентлар:	**Акбаров Хамдам Икрамович** Кимё фанлари доктори, профессор
	Махсумова Айтура Сиддиковна Кимё фанлари доктори, профессор
	Юнусов Мирахмад Пулатович Техника фанлари доктори, профессор
Етакчи ташкилот:	**Тошкент давлат техника университети «Фан ва тараккиёт» ДУК**

Диссертация ҳимояси Тошкент кимё-технология илмий-тадқиқот институти ҳузуридаги илмий даражалар берувчи DSc.30.08.2019.К/Т.87.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2019 йил «____» декабрь соат ____ да ўтадиган мажлисида бўлади (Манзил: 111116, Тошкент вилояти Тошкент тумани Ибрат МФЙ п/б Шуробозор тел: +99895-199-22-43, e-mail: gup_tniixt@mail.ru).

Диссертация билан Тошкент кимё технология илмий-тадқиқот институти Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (____ рақам билан рўйхатга олинган). (Манзил: 111116, Тошкент вилояти Тошкент тумани Ибрат МФЙ п/б Шуробозор тел: +99895-199-22-43, e-mail: gup_tniixt@mail.ru.)

Диссертация автореферати 2019 йил «____» _____ куни тарқатилди.
(2019 йил «____» _____даги №___ рақамли реестр баённомаси)

Кодиров Т.Ж.
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш раиси, т.ф.д., проф.

Ширинов Ш.Д.
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш котиби, техн. фан PhD

Бекназаров Х.С.
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси, т.ф.д., кат.ил.х.

КИРИШ (фан доктори (DSc) диссертациясининг аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда сополимерлар, хусусан полиметакрилат композицияларининг кенг доирада синтези турли соҳаларда амалий қўллаш учун фойдали бўлиши мумкин бўлган хусусиятларга эга материалларни олиш имконини беради. Ёқилғи ва мойлаш материаллари, хусусан, мотор, трансмиссия, гидравлик ва бошқа турдаги мойлар шулар жумласидан. Бундай технологияни республикада ривожлантириш ва унинг асосида мойлар ва ёқилғилар учун кенг миқдордаги қўндирмаларни ишлаб чиқиш импорт қилинадиган маҳсулотларни алмаштиришда, шунингдек, углеводород хом ашёси ва минерал ресурсларни чуқур қайта ишлаш асосида иқтисодиёт тармоқларида ва ташқи бозорда талаб юқори бўлган қўшилган қийматли кимёвий маҳсулотлар турларини кенгайтиришда катта аҳамиятга эга.

Бугунги кунда жаҳонда полиметакрилатлар ёки бир неча махсус полимер маҳсулотлари асосида мойловчи материаллар ва ёқилғиларнинг хусусиятларини яхшилаш бўйича қуйидаги илмий ечимларни асослаш: алкил метакрилат сополимерларининг таркиби ва тузилишини уларнинг мойлар ва дизел ёқилғисидаги депрессор хоссаларига ҳамда мойлардаги қуюқланиш қувватига таъсирини аниқлаш; винилацетат ва этилен сополимерлари ҳамда алкил метакрилатлар асосида депрессорларнинг таъсир этиш механизмларини асослаш; мойлар учун депрессор ва қуюқлаштиргичлар хамда дизел ёқилғиси учун парафин диспергаторининг синтез параметрларини аниқлаш ва оптималлаштириш зарур.

Республикада махаллий хомашёлар асосида полимер материаллар ишлаб чиқариш ва уларни сурков мойлари ва ёқилғи ишлаб чиқаришда қўллаш борасида бир қанча илмий ва амалий натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «юқори технологияли қайта ишлаш тармоқларини, энг аввало, маҳаллий хом ашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни жадал ривожлантиришга қаратилган сифат жиҳатдан янги босқичга ўтказиш орқали саноатни янада модернизация ва диверсификация қилиш[1]» вазифалари белгилаб ерилган. Бу борада, жумладан синтез шароитларининг олинган полиметакрилатлар тузилиши ва хоссалари ҳамда ёқилғи ва мойларнинг якуний хусусиятларига кўрсатадиган таъсирини баҳолаш, ишлаб чиқариш жараёнларини фаоллаштириш ва ёқилғи ва мойлар сифатини яхшилаш учун фойдаланиладиган инновацион маҳсулотларни ишлаб чиқиш муҳим ахамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президенти 2017 йил 7-февралдаги ПФ-4947-сон «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Фармони, 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сон «Ўзбекистон Республикасининг кимё саноатини

[1]Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида» ги Фармони

жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида» ги ва 2019 йил 9 июлдаги ПҚ-4388-сон «Иқтисодиётни ва аҳолини энергия ресурслари билан барқарор таъминлаш, нефт-газ филиалини бошқариш тизимини молиявий такомиллаштириш ва такомиллаштириш чора-тадбирлари» тўғрисидаги Қарорлари, ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий хужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикаси фан ва технологиялари ривожланишини устувор йўналишларга боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот Ўзбекистон Республикаси фан ва технологиялар ривожланишининг VII - «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи[2]. Алкил метакрилатларнинг таркиби ва тузилишини ҳамда уларни синтез қилиш усулларини яратишга йўналтирилган илмий изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасалари, жумладан, McMaster University (Канада), Abo Akademi (Финляндия), И. М. Губкин номидаги Россия давлат нефт ва газ университети (Россия), Korea Institute of Science and Technology (Корея Республикаси), University of North Bengal (Ҳиндистон), Бутунроссия нефтни қайта ишлаш илмий-тадқиқот институти (Россия), National Tsing Hua University (Тайван), шунингдек Умумий ва ноорганик кимё институти (Ўзбекистон), Полимерлар кимёси ва физикаси институти (Ўзбекистон), Тошкент кимё технология институти (Ўзбекистон) да олиб борилмоқда.

Дунёда полиалкил метакрилатлар синтези ва уларнинг хоссаларини аниқлашга оид жаҳонда олиб борилган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: синтез ва мойлаш учун потенциал қўндирма сифатида полимиристилакрилат хусусиятлари аниқланган (Ҳиндистон), атомларни ўтказиш билан хажмий радикал полимерланишда мономерларнинг ўзгариш даражаси оширилган, яъни узлуксиз активатор регенерацияси (ICAR) учун инициатор агент консентрацияларининг тизим ҳаётийлиги ва полимер молекуляр оғирлигини назорат қилишга таъсири исботланган (Канада), метакрил кислотани ZSM-5 га бириккан гетерополия кислоталарига ($H_4SiW_{12}O_{40}$ - силикат кислота ва $H_3PW_{12}O_{40}$ - водород фосфор кислотаси) этилен гликол билан этерификация қилинган (Корея Республикаси).

Дунёда молекуляр оғирликнинг тор тақсимотга эга бўлган блок, юлдуз, тароқли полимерлар ва полимерлар ишлаб чиқариш бўйича қатор, жумладан, қуйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: молекуляр оғирлигининг ўта тор тақсимотига эга полиметакрилат ишлаб чиқариш учун, якуний маҳсулотнинг қўйиқлаштирувчанлиги ва кесилишга барқарорлиги

[2]Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи http://www.newchemistry.ru/printletter.phptn_id=4920, http://www.neftelib.ru/neft-slovar-list/r/656/index.shtml, webmaster: webmaster@ogbus.ru ва бошқа манбалар асосида ишлаб чиқилган.

мувозанатини яхшилаш бошқариладиган радикал полимерланиш усули, яъни радикал атомли ўтказма полимерланиш (ATRP) усули яратиш, ATRP усули орқали блокли функционал (қутбли) металл учун юқори яқинлиги бор мономерлар билан полиметакрилатлар олиш усулини ишлаб чиқиш, кам энергия сарфи ва маҳсулот сифати юқори бўлган алкил метакрилатларни ишлаб чиқариш учун мослашувчан ва чиқиндисиз технологияни ишлаб чиқиш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Мой ва ёқилғиларнинг янги таркибини олиш бўйича А.М. Кулиев, Р.А. Тертерян, А.С. Меджибовский, В.М. Капустин, А.М. Данилов, С.Т. Башкатова, Т.Н. Митусова, З.И. Сюняев, Б.Н. Хамидов, Ш.М. Сайдахмедов, А.Т. Джалилов, С.М. Туробжонов, А.С. Махсумова, Н. Ёдгоров, Б.А. Мухамедгалиев, З.С. Салимов, Г.Р. Нарметова, Карпушкин С.И., Б.Х. Убайдуллаев ва бошқалар томонидан илмий изланишлар олиб борилди.

Мойлар ва ёқилғиларнинг физик-кимёвий ва эксплуатацион хусусиятларини яхшиловчи технологияларни яратиш бўйича тадқиқот натижаларига чиқинди полиэтилен ва метил метакрилат асосида синтезланиб, сўнгра гидроксиметилбензоксазолтион эстерификация қилинган депрессор қўндирмалар, бензоксазолон, поли-бензоксазолтион, полибензтиазолон, полибензтиазол-тионметил-метакрилат каби метакрил кислоталарнинг гетеросиклик ҳосилалари асосида синтез қилинган полимер маҳсулотлар, кўрсатилган, дизел ёқилғисининг ёзги навларининг паст ҳароратли хусусиятларини депрессор қўндирмалари ёрдамида реактив двигателлар учун кам ишлов бериладиган ёқилғи билан биргаликда яхшилаш киради.

Биринчи маротаба ишлаб чиқарилган дизел ёқилғисига парафин дисперсияси, мойларни депарафинлаш жараёнини фаоллаштириш учун парафин кристалларининг модификатори, ўқ мойининг янги таркиби импорт қилинадиган депрессор ва қовушқоқлик қўндирмаларининг аналоглари энергия тежамкор ва чиқиндисиз технология - нефть эритувчиси иштирокида метил метакрилатнинг юқори ёғ спиртлари билан қайта этерификациялашга асосланган бўлиб, олинган тадқиқот натижалари аналоглари мавжуд эмас ва республикада нефт кимёсини ривожланишига ва импорт ўрнини босишга ёрдам беради деб такидлаш мумкин.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасанинг илмий тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Умумий ва ноорганик кимё институтининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг И7-ФА-О-12801 «Ўқ мойи ишлаб чиқаришнинг янги технологиясини жорий етиш ва саноатда ўзлаштириш» (2013-2014й.), И13-ФА-ТО24 «Турли соҳаларнинг қўшимча маҳсулотларини қўшган ҳолда дизел ёқилғиси сифатини ва манбасини ошириш» (2016-2017й.) ва «Мотор мойларидан фойдаланиш учун депрессор-диспергатор қўндирмалар тўпламини олиш технологияларини ишлаб чиқиш» мавзуларидаги инновацион ва хўжалик шартнома доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади: энергия тежамкор ва чиқиндиларсиз технология билан олинган полиметакрилат қўндирмаларидан фойдаланган ҳолда мойлар ва ёқилғиларнинг янги таркибини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

кам энергия сарфи ва маҳсулот сифати юқори бўлган алкил метакрилатларни ишлаб чиқариш учун мослашувчан ва чиқиндисиз технологияни ишлаб чиқиш;

алкил метакрилат сополимерларининг таркиби ва тузилишини уларнинг мойлар ва дизел ёқилғисидаги депрессор хоссаларига ҳамда мойлардаги қуюқланиш қувватига таъсирини ўрганиш;

винилацетат ва этилен сополимерлари ҳамда алкил метакрилатлар асосида депрессорларнинг таъсир этиш механизмини ўрганиш;

полиметакрилатли қўндирмаларнинг импорт аналогларига асосланган мойлар учун депрессорларни ишлаб чиқиш;

"ВМГЗ" русумли гидравлик мой учун янги қуюқлаштирувчи қўндирмаларни ишлаб чиқиш;

дизел ёқилғиси учун парафин диспергаторини ишлаб чиқиш;

мойлар учун депрессор ва қуюқлаштиргичлар хамда дизел ёқилғиси учун парафин диспергаторининг синтез параметрларини аниқлаш ва оптималлаштириш;

Бухоро нефтни қайта ишлаш заводининг дизел ёқилғисига депрессор-диспергатор қўндирмалар пакетини ишлаб чиқиш;

Фарғона нефтни қайта ишлаш заводининг мойларини депарафинизация жараёнини фаоллаштириш учун алкил метакрилатлар асосида парафин кристалларини модификаторини ишлаб чиқиш;

ишлаш хусусиятлари яхшиланган ўқ мойнинг янги таркибини ишлаб чиқиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида метил метакрилат, акрил кислотанинг эфирлари, турли фракцион таркибли юқори ёғ спиртлари, этилен винилацетат сополимери, дизел ёқилғиси, базавий мойлар, нефть эритувчиси, селектив тозалаш қурилмасидан олинган рафинатлардан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг предмети полиметакрилатлар синтези, алкил метакрилатлар сополимерларининг таркиби, тузилиши ва физик-кимёвий хусусиятлари, депрессор қўндирмаларининг таъсир механизми, ёқилғи ва мойларнинг физик-кимёвий ва ишлаш хусусиятлари, мойларни депарафинизация жараёнини оптималлашдан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертацияда электрон ва оптик микроскопия, ИК-спектроскопия, суюқлик хроматографияси, дифференциал термик таҳлил, термогравиметрия, ёқилғи ва мой таҳлилининг физик-кимёвий ва эксплуатацион усулларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор полиметакрилат мономерларини олиш мақсадида, 70-100ºС ҳароратда 63/75 нефть эритувчисидан азеотропловчи агент сифатида

фойдаланиб, катализатор - натрий боргидриди ёрдамида, метил метакрилатнинг тегишли ёғ спиртлари билан қайта этерификация қилинган;

мойлар учун депрессор сифатида қўлланиладиган алкил метакрилатлар радикалларининг мақбул узунлиги C_{12-18} эканлиги аниқланган;

полиалкил метакрилатлар полидисперслик хусусиятининг мойлар депрессор қўндирмаларининг ишлаш хусусиятларига таъсири исботланган;

қўндирманинг полидисперслигини назорат қилиш йўли билан унинг мойлардаги самарадорлигига таъсир кўрсатиш мақсадида, реакторга хомашёни етказиб бериш усули яратилган;

кўрсатилган қуюқлаштирувчи полимерлар молекулаларининг шишаланиш ҳароратининг пасайиши, уларнинг паст ҳароратларда қуюқлаштирилаётган мойга термодинамик яқинлигининг ошишига, бу эса қуюқлашган мойнинг қовушқоқлигини ошишига сабаб бўлиши аниқланган;

турли хил табиатли қўндирмалар таъсир механизмлари фарқи аниқланиб, этилен винилацетат сополимерларига асосланган депрессорлар н-алканлар билан биргаликда кристалланиши ва энг тез ўсадиган кристалл томонини тўсиб қўйиши, полиалкил метакрилат эса секин ўсиб борадиган н-алкан кристаллари юзасида адсорбцияланиши ва кристалларнинг секин ўсувчи томонларини блокировка қилиши аниқланган;

илк бор алкил метакрилатлар асосидаги мойларни депарафинлаш жараёнини жадаллаштиришга ёрдам берувчи парафин кристалларининг модификатори (ПКМ) ишлаб чиқилган;

ПКМ таъсирида кристаллар игна шаклини олиши, бу эса уларни фильтрлашни сезиларли даражада осонлаштириши аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

полиметакрилат қўндирмаларини ишлаб чиқаришнинг янги чиқиндисиз, энергия тежамкор технология технологияси ишлаб чиқилган;

илк бор парафин диспергатор сифатида акрил кислотанинг н-алкил эфирлари билан бирламчи ва иккиламчи аминларнинг алкиллаш натижасида олинган алкил-β-аминопропионатлардан фойдаланиш таклиф қилинди;

мавжуд диспергаторларга қараганда юмшоқроқ шароитда ўтадиган ушбу парафин диспергаторининг синтез жараёни параметрлари аниқланди ва саноат миқёсида осонлик билан бажарилиши мумкинлиги аниқланган;

янги таркиби массасининг 55% C_{12-18} алкил метакрилат, 30% бутил акрилат ва 15% метил метакрилатдан иборат бўлган “ВМГЗ” маркали гидравлик мойи учун янги қуюқлаштиргич ишлаб чиқилган;

янги парафин диспергаторини ўз ичига олган дизел ёқилғиси учун депрессор-диспергатор қўндирмалар тўплами яратилган;

янги таркиби массасининг 73% парафинсизланган II-фракция мойидан, 26% парафинсизланган қолдиқ мойидан, 0,3% ЦД-7 емирилишга қарши қўндирмасидан ва 0,7% депрессор қўндирмасидан ташкил топган ўқ мойи яратилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги тадқиқотларнинг замонавий

физик-кимёвий таҳлил усулларидан фойдаланган ҳолда олиб борилганлиги ҳамда нефтни қайта ишлаш заводида синаб кўрилганлиги ва ишлаб чиқаришда жорий этилганлиги билан тасдиқланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти алкил метакрилатларнинг таркиби ва тузилишига тегишли физик-кимёвий ва эксплуатацион хусусиятларини бериш учун илмий асос яратишда, шунингдек, кам энергия сарфлайдиган ва юқори сифатли маҳсулотларда алкил метакрилатлар ишлаб чиқариш учун мослашувчан ва чиқиндисиз технологияни яратиш билан изохланади.

Тадқиқотнинг натижаларининг амалий аҳамияти Фарғона нефтни қайта ишлаш заводининг мойлари учун депрессор қўндирмани ишлаб чиқариш - импорт қилинган депрессорларнинг аналоги, ВМГЗ асосида мой ва гидравлик мойлар учун самарали қуюқлаштирувчи қўндирмани ишлаб чиқиш, дизел ёқилғиси учун депрессор-диспергатор қўндирмалар тўпламини ишлаб чиқиш, унга янги парафин диспергатор ишлаб чиқариш ва дисперсияси киради. Бухоро нефтни қайта ишлаш заводининг ЭКО-Л русумидаги ёзги дизел ёқилғиси, ЭКО-З-1 русумидаги қишки дизел ёқилғиси асосида ишлаб чиқариш технологик параметрларини оптималлаштириш Фарғона нефтни қайта ишлаш заводининг мойларини алкил метакрилатлар асосида парафин кристалларининг янги модификаторидан фойдаланиб депарафинизация қилиш, эксенел мойнинг янги таркибини ишлаб чиқишга ҳизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилинганлиги. Алкил метакрилатлар ёрдамида мой ва ёқилғининг янги таркибларини тайёрлаш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

ёқилғи композисияси таркибига кирувчи парафин диспергатори ва уни олиш усулига Россия Федерациясининг Интеллектуал мулк бўйича федерал хизматининг патенти олинган (№ RU 2561279 C1. 2014 йил). Натижада ишлаб чиқилган парафин диспергатори Бухоро НКИЗ дизел ёқилғисининг совуқ сақлаш шароитида седиментацион барқарорлигини таъминлаш имконини берган;

буксли ва мотор-ўқли бирикмалар учун ўқ мойи олиш усулига Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг ихтиро патенти олинган (№ IAP 05355, 2017 й.). Натижада мойнинг ейилишга қарши ва паст ҳарорат хусусиятларини яхшилаш имконини берган;

буксли ва мотор-ўқли узеллар учун сурков мойи олиш усулига Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг ихтиро патенти олинган (№ IAP 05694, 2018 й.). Натижада қишки шароитда қўллаш учун ўқ мойини олиш имконини берган;

полиалкил метакрилатлар ёрдамида мойлар учун депрессор кўндирмаси ва парафин кристалларининг модификаторининг ишлаб чиқариш технологияси «Фарғона НҚИЗ»да амалиётга жорий этилган («Ўзбекнефтгаз» АЖнинг 2019 йил 27 ноябрдаги 03/17-1/750-сон маълумотномаси). Натижада

депарафинизация жараёни жадаллашиб, парафинсизлашган мойнинг ишлаб чиқариш ҳажмини 0,8%мас. га ошириш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқот натижалари 6 та халқаро ва 5 та республика илмий-амалий конференцияларида муҳокама қилинди.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 28 та илмий ишлар чоп этилган бўлиб, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий Аттестация Комиссиясининг докторлик диссертацияларининг асосий илмий натижаларини чоп этиш учун тавсия қилинган илмий нашрларда 13 та мақола, шу жумладан 11 та республика ва 2 та хорижий журналларда нашр қилинган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, олтита боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 200 ни ташкил қилади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ ҚИСМИ

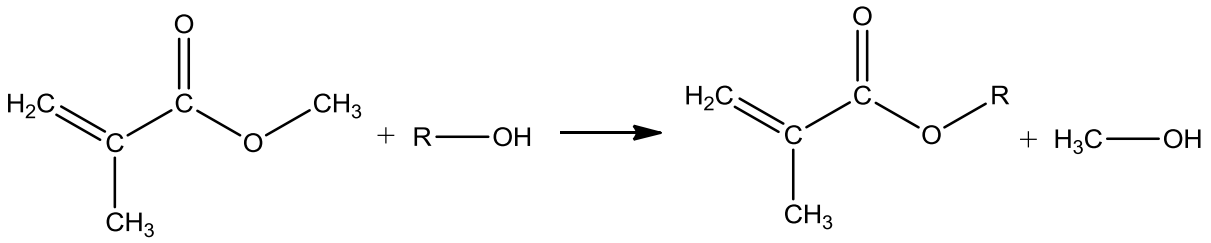
Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти келтирилган, мақсад ва вазифалар, шунингдек, муаммонинг ўрганилганлик даражаси, тадқиқотнинг усуллари, объекти ва предмети ифодаланган, тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияларни ривожлантириш йўналишига мувофиқлиги келтирилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг ишончлилиги асосланган, натижаларнинг назарий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий этиш рўйхати келтирилган, чоп этилган ишлар ва диссертациянинг ҳажми, тузилиши бўйича маълумотлар берилган.

Диссертациянинг биринчи бобида полиметакрилатлар, уларнинг қўлланилиши, шу жумладан қопламалар, пардозлаш материаллари ва тери, тўқимачилик ва ёпиштирувчи материаллар учун боғловчи моддалар, шунингдек ёқилғи ва мой ишлаб чиқариш учун қўндирмалар каби адабий шарҳ берилган. Алкил метакрилатлар ишлаб чиқариш усуллари ўрганилиб, саноатда жорий этилган технологияларнинг камчиликлари кўрсатилган. Нефт маҳсулотларининг реологик хусусиятлари, шунингдек полиметакрилат қўндирмалари ёрдамида ушбу хусусиятларни яхшилаш имконияти батафсил тавсифланган. Паст ҳароратларда ёқилғи ва мойларнинг эксплуатацион хусусиятларига, шу жумладан мойларнинг паст ҳароратли қовушқоқлиги, нефт маҳсулотларини қаттиқлашув механизми ва совуқ сақлаш пайтида дизел ёқилғиларининг седиментацион барқарорлигига алоҳида эътибор қаратилади.

Диссертациянинг **"Нефт маҳсулотлари учун полиметакрилат қўндирмаларини ишлаб чиқариш технологиясини ишлаб чиқиш"** деб номланган иккинчи қисми нефт маҳсулотларига полиметрилат қўндирмаларини ишлаб чиқариш учун замонавий, мослашувчан, энергия тежамкор ва чиқиндисиз технологияларни ишлаб чиқишга бағишланган.

МДҲ мамлакатлари ҳудудида мавжуд бўлган полиметакрилат қўндирмаларини ишлаб чиқариш 50 йил олдин - 60-йилларнинг бошларида эскирган технологиялар асосида ишлаб чиқарилганлиги кўрсатилди. Бу кўп босқичли жараён. Бундан ташқари, ушбу технология кўп миқдордаги чиқиндиларнинг ҳосил бўлиши, юқори энергия талаб этиши, ҳосил бўлган маҳсулотнинг паст сифати ва қониқарсиз иқтисодий кўрсаткичлар билан ажралиб туради. Бу тарзда алкил метакрилатлар синтезида нейтраллаш ва ювиш босқичларида ҳосил бўлган ҳар бир тонна эфир учун 2 тоннадан ортиқ сув-туз оқаваси ҳосил бўлади.

Икки босқичдан иборат бўлган алкил метакрилатлар ишлаб чиқариш технологияси таклиф этилган. Биринчи босқич метил метакрилатнинг (ММА) ёғ спиртлари билан қайта этерификация қилиш реакциясига асосланади:



R = Alkyl

Ишлаб чиқилган синтез шароитлари, шу жумладан жараённи енгил ҳарорат режимида амалга оширишга имкон берадиган юқори самарали ва селектив катализатор, натрий боргидрид, шунингдек, самарали ингибирлаш тизимидан фойдаланиш, ММА ва алкил метакрилатларнинг икки томонлама алоқалари орқали спирт қўшилиши, реакция массасида ва аппаратлар деворларида ММА ва алкил метакрилатларнинг полимеризацияси ва бошқа шу каби ён жараёнларини бутунлай йўқ қилишга имкон берди.

Полимеризация жараёнларини ингибир қилиш учун юқори самарали ингибитор, диэтилгидроксиламин (ДЭГА) ишлатилган. Ингибитор реагентларнинг умумий юкланишидан масса улушида 0,03-0,04% миқдорда олинади.

Ёғ спиртларнинг метил метакрилатга нисбати 1:(1,7÷2) оралиғида олинади. Синтез вакуум остида амалга оширилади.

Ушбу жараённинг катализатори сифатида биз натрий боргидридини ишлатдик. Натрий боргидриди иштирокидаги қайта этерификация реакциясининг химизми:

$NaBH_4 + ROH = NaBH_3(OR) + ½ H_2$

$NaBH_3(OR) + MMA = AlkylMA + NaBH_3(OCH_3)$

$NaBH_3(OCH_3) + ROH = NaBH_3(OR) + CH_3OH$

Натрий боргидриди реакция массасига 0,3-0,5 мол. % миқдорида қўшилганда юкланган ёғ спиртларнинг қайта этерификация реакцияси 70-100ºС ҳароратда 2-3 соат давомида содир бўлади. Синтезни бошлашдан олдин реакция массасини яхшилаб қуритиб, ММА билан азеотроп шаклида

сувни чиқариб ташлаш керак. Бундан ташқари, ММА таркибидаги метакрил кислота миқдорини нейтраллаш учун қуритишдан олдин реакция массасига поташ (калий карбонат) метил метакрилатнинг 0,1 - 0,15 мол. % миқдорида қўшилиши керак.

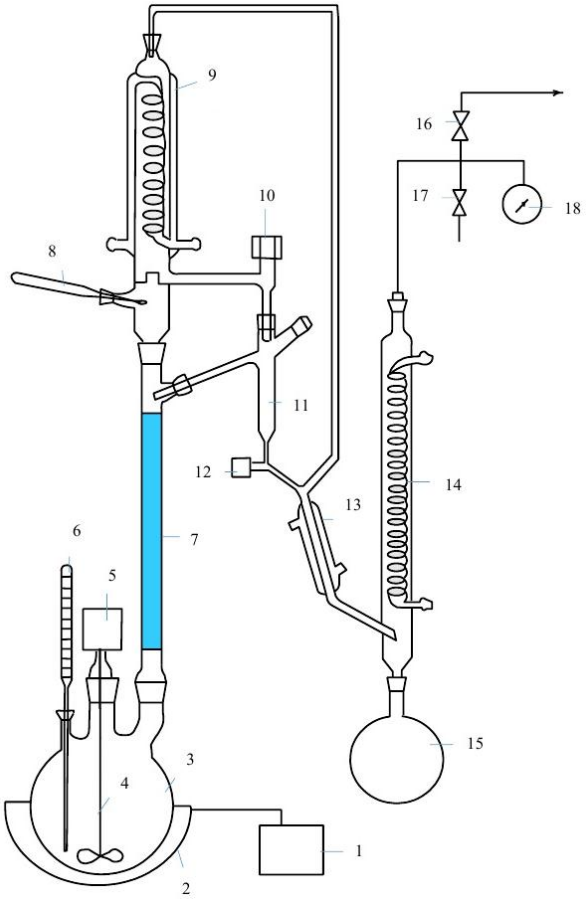
ММА ни ёғ спиртлари билан қайта этерификация қилиш орқали алкил метакрилатлар синтезида метанол ҳосил бўлади, у реакция массасидан ММА билан азеотроп аралашмаси шаклида чиқарилади.

Биринчи марта, нефт ва газ конденсатини қайта ишлаш маҳсулоти бўлган азеотропик ҳосил қилувчи восита сифатида 63-75 (нефрас 63/75) фракциясининг нефтьсэритувчисини қўллаш таклиф қилинди.

Органик эритувчи иштирокида қайта этерификация жараёнида ректификация колоннасида иккита азеотроп ажратилади: метанол билан метил метакрилатнинг азеотропи ва метанол билан эритувчининг азеотропи. Нефрас 63/75 учун биз томонидан белгиланган азеотроп учун қайнаш ҳарорати 51°С дир. Метил метакрилат учун азеотропнинг метанол билан қайнаш температураси 64,2°С дир. 13°С қайнаш ҳароратлари фарқи бу азеотропларни ректификация қилиш билан нисбатан осон ажратиш имконини беради.

Алкил метакрилатлар синтези 1-расмда кўрсатилган лаборатория созламаларида ўтказилди.

2-расмда синтез пайтида жараён параметрларининг ўзгариши кўрсатилган. Эгри чизиқларнинг 0 - 1 қисми қуритиш босқичига тўғри келади. 1-нуқтада катализатор киритилган. 1-2-бўлимда ректификация устуни дистиллатни чиқармасдан ишлади. Ушбу босқичда метанол куб ва колоннанинг юқори қисмида тўпланади. 2-4 эгри чизиқларнинг азеотропни чиқариб олиш босқичига тўғри келади. 3-нуқтада катализаторнинг иккинчи қисми юқланади. 4-5 оралиқда эритувчи қолдиқлари ва ортиқча метил метакрилат чиқарилади. Бундай ҳолда, дистиллят аввал эритувчи билан, дистиллаш охирида эса метил метакрилат билан бойитилади, бу метил метакрилатнинг босимга боғлиқ бўлган қайнаш харорати эгри чизиғи билан колонна устки қисмидаги ҳарорат эгри чизиғининг мос келишини тасдиқлайди.

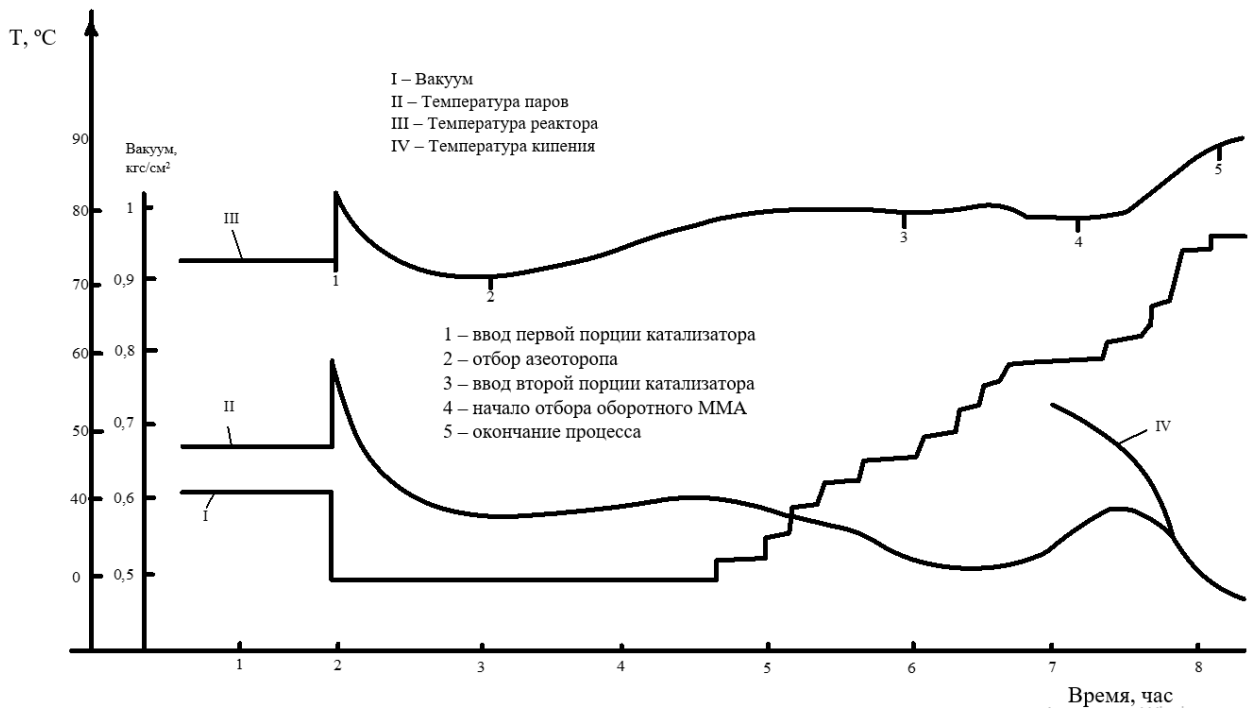


1-расм Алкилметакрилатлар синтезининг лаборатория қурилмаси схемаси.

1 – Латр; 2 – Электр иситгич; 3, 15 – Кольбалар; 4 – Аралаштиргич; 5 – электр узатгич; 6, 8 – термометрлар; 7 –ректифациялаш колоннаси; 9 – тўла конденсациялаш бошлиғи; 10, 12 – Тефлон кранлар; 11 – Сепаратор; 13, 14 – Совутгичлар; 16, 17 – Вентиллар; 18 – Вакуумметр.

Иккинчи босқичда олинган қўндирма турига қараб таянч мономернинг радикал полимеризацияси ёки бошқа мономер билан сополимеризацияси амалга оширилади. Полимеризация жараёни эритувчини алиштирмасдан мойда (ёки олинадиган қўндирманинг маркасига қараб бошқа мос эритувчида) амалга оширилади. Ишлаб чиқилган технология мосланувчан, кўп қиррали бўлиб, технологик схемани ўзгартирмасдан кенг маркали қўндирмаларни олишга имкон беради.

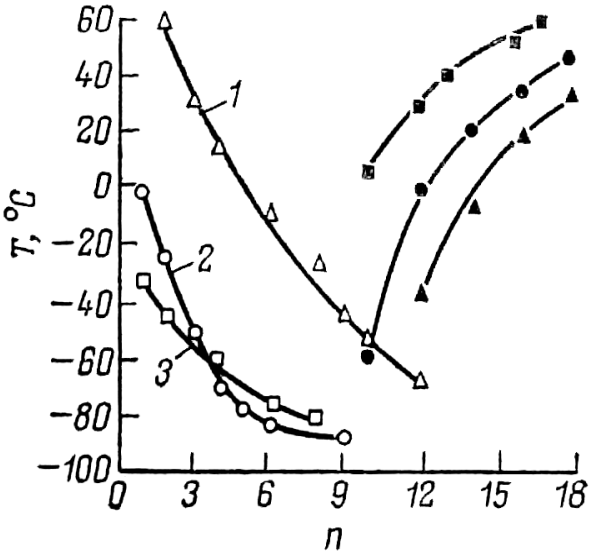
Диссертациянинг **"Мойлар учун полиметакрилат қўндирмаларини ишлаб чиқиш"** деб номланган учинчи бобида мойлар учун полиметакрилат депрессорларининг синтези шартлари ва лабораторияда намуналарни синаш натижалари берилган. Полиметакрилат депрессор қўндирмаларининг самарадорлиги фақатгина дастлабки мономерлар - алкил метакрилатлар синтезида ишлатиладиган ёғ спиртларнинг фракцион таркиби билан белгиланмаслиги аниқланди.



2-расм NAFOL 1218К метакрилат синтезида қайта этерификация жараёни параметрларининг ўзгариши (реакцион аралашма ва колонна юқори қисми ҳароратлари ва системадаги вакуумни)
NAFOL 1218К : ММА = 1:1,2 мол нисбати
нефрас куйиш 63/75 –NAFOL 1218К га нисбатан 29 масс. %

Совутиш пайтида полимерлар кристалланиши ва шишаланиши мумкин. Эритилган кристалланмайдиган полимерларни ушбу полимерга хос бўлган ҳароратда совутганда, у учун ягона мумкин бўлган қаттиқ ҳолат бўлган қаттиқ шиша ҳолатга ўтади. Бу одатда маълум бир ҳарорат оралиғида содир бўлади, бунда суюқ ҳолатнинг хусусиятлари аста-секин йўқолади ва қаттиқнинг хусусиятлари олинади. Ушбу ҳудуднинг ўртача ҳарорати шишаланиш ҳарорати дейилади (T_c йоки T_g).

3-расмда бир қатор тароқсимон полимерлардаги шишаланиш ва эриш ҳароратининг ён занжирлар узунлигига боғлиқлиги кўрсатилган, бу ерда чап томондаги эгри чизиқлар шишаланиш ҳароратининг ўзгаришини ва ўнг томондагилари эриш ҳароратини кўрсатади.



3-расм Шишаланиш (оқ нуқталар) ва эриш (қора нуқталар) температураларининг тароқли полимерларнинг ён занжирлар узунлигига боғлиқлиги:
1 – полиалкилметакрилатлар; 2 – полиалкилакрилатлар; 3 – оддий поливинилалкил эфирлар

Ёнаки радикаллардаги углерод атомлари сони ортиши билан тизимларнинг бўш ҳажми ортади (ўрам ғоваклиги ортади) ва шунга мос равишда шишаланиш ҳарорати пасаяди. 3-4 қийматдан 9-10 гача n қийматлар оралиғида полимерлар аморфдир. 9 - 12 дан бошлаб фазали ўтиш аморфдан кристалл полимерларга ўтади ва n ортиб бориши билан эриш ҳарорати кўтарилади.

Экспериментал равишда C_{12}-C_{18} углерод атомлари сони билан ёғ спиртнинг товар фракциясига тўғри келадиган ўртача молекуляр оғирликдаги спирт метакрилатлар асосида синтез қилинган полиметакрилат қўндирмалари ёрдамида И-20А мойининг музлаш ҳарорати туширишда энг яхши натижаларга эришилганлиги кўрсатилди.

Ўзбекистонда, хусусан, Фарғона нефтни қайта ишлаш заводида ва МДҲнинг бир қатор мамлакатларида асосан иккита маркали депрессор қўндирмалар ишлатилади: Россия ишлаб чиқаришининг ПМА-Д қўндирмаси (юқори молекуляр оғирлиги одатда 50000-100000 гача) ва импорт қилинадиган SAP-110 депрессори (молекуляр оғирлиги тахминан 3000 - 20000).

Кинетик занжир узунлиги тенгламасига кўра, полимерланиш даражаси ва шунга мос равишда полимернинг молекуляр оғирлиги мономер концентрациясига тўғри ва инициатор концентрациясининг квадрат илдизига тескари пропорционалдир.

Полимернинг тақсимланиши ўртача массавий молекуляр ва ўртача соний молекуляр массалар нисбатига тенг бўлган полидисперслик индексининг қиймати билан тавсифланади.

ПМА-Д қўндирмаси учун полидисперсиклик индекси жуда юқори, 15 дан 25 гача. Импорт қилинган қўндирмалар учун бу кўрсаткич одатда 5 дан ошмайди.

Оптимал синтез режими ва таркибини ишлаб чиқиш учун SAP-110 аналоги бўлган депрессор қўндирмасининг бир қатор намуналари ишлаб чиқилди ва синовдан ўтказилди (1-жадвал).

1-жадвал

Синтез учун компонентларни юклаш

№ нам.	Дастлабки юклаш, г				Қўшимча юклаш, г			Фаол моддани микдори, масс.%	Қовушқоқлик 50ºС, сПз
	Масло	АлкМА	ММА	Инициатор	АлкМА	ММА	Инициатор		
1	120,0	80,0		0,16			0,24	40	1380
2	127,5	45		1,15	40		0,55	40	380
3	105	45		1,05	60		1,05	50	870
4	84	51		1,26	75		1,26	60	1470
5	63	51		1,47	96		1,47	70	3600
6	63	47	4	1,47	88	8	1,47	70	4900
7	42	42		1,68	126		1,68	80	7900

Фарғона нефтни қайта ишлаш заводи томонидан ишлаб чиқарилган музлаш ҳароратлари мос равишда минус 25ºС ва минус 14ºС бўлган И-20 ва И-40 базавий мойлари билан депрессор намуналаридан тайёрланган 1 дан 7 гача намуналарни лаборатория синовларидан ўтказилди (2-жадвал).

Таклиф этилган технология томонидан олинган паст молекуляр оғирликдаги депрессантларнинг намуналари хорижий аналоглардан сезиларли даражада устундир. Шундай қилиб, масалан, массанинг 0,2% қўшилиши 2-сонли депрессор қўндирмасининг намунаси (фаол моддалар бўйича) И-20А мойининг музлаш хароратини минус 47°С га туширади, SAP-110 қўндирмасини бир хил миқдорда киритиш ушбу мойнинг музлаш хароратини минус 40°С га туширади. Депрессор киритилишини янада ошириш амалда мойнинг қотиш ҳароратига таъсир қилмайди.

2-жадвал

Таянч мойларда депрессор намуналарининг самарадорлиги

Намуна	**Концентрация, % масс.**		**И-20 мойи**		**И-40 мойи**	
	Товар шакли	**Фаол модда**	**Тз, ºС**	***Депрессия, град.***	**Тз, ºС**	***Депрессия, град.***
		0	-25		-14	
ПМА-Д		0,50	-37	*12*		
1	0,1	0,04			-27	*13*
	0,2	0,08			-33	*19*
	0,3	0,12	-42	*17*	-39	*25*
	0,4	0,16	-43	*18*	-41	*27*
	0,5	0,20	-45	*20*	-43	*29*
2	0,1	0,04			-30	*16*
	0,2	0,08			-32	*18*
	0,3	0,12	-44	*19*	-35	*21*
	0,4	0,16	-46	*21*	-38	*24*
	0,5	0,20	-47	*22*	-40	*26*
SAP-110		0,20	-40	*15*		
3	0,1	0,05			-29	*15*
	0,2	0,10	-39	*14*	-36	*22*
	0,3	0,15	-43	*18*	-39	*25*
	0,4	0,20	-45	*20*	-42	*28*
	0,5	0,25	-47	*22*	-42	*28*
4	0,3	0,18	-43	*18*	-41	*27*
5	0,3	0,21	-45	*20*	-38	*24*
6	0,2	0,14	-44	*19*	-32	*18*
7	0,3	0,24	-43	*18*	-40	*26*

Мой учун қовушқоқ қўндирмаларни ишлаб чиқариш технологиясини ишлаб чиқиш учун бир қатор намуналар синтез қилинди ва ушбу намуналарнинг ВМГЗ гидравлик мойи учун қуюқлаштириш қобилияти лаборатория таҳлили ўтказилди (3-жадвал).

Қуюқлаштиргични танлашда бракнинг асосий омили қуюқлашган мойнинг паст ҳароратли қовушқоқлигидир. Ижобий қовушқоқлик натижасини олгандан сўнг, бошқа параметрлар, яъни қуюқлашган мойнинг зичлиги, қўндирманинг киритилган фоизи ва унинг механик барқарорлиги ҳисобга олинди. Полимер эритмасининг паст ҳароратдаги қовушқоқлиги унинг таркиби ва озроқ даражада молекуляр оғирлик билан белгиланади.

3-жадвал

Қуюлтирувчи намуналарни синтези мономер аралашмаларининг таркиби ва қуюлтирилган ВМГЗ мойнинг хусусиятлари

Аралашманинг таркиби ва физик-кимёвий параметрлар		**НД нормаси**	**Мономер аралашмасининг таркиби, масс. %**													
			171	**173**	**174**	**175**	**176**	**177**	**180**	**187**	**188**	**191**	**192**	**193**	**205**	**211**
МА NAFOL 1218К								10	10	30		40	40	50	50	55
МА NAFOL 1214											40					
изо-Нонил МА						30						20				
БМА			30	30	30		25	30	30	70	50	40	60	50	30	30
БА											10					
2-ЭГА			70	70	70	70	75	60	60							
ММА															20	15
$M_{ср}$			**169**	**169**	**169**	**192**	**171**	**174**	**174**	**167**	**172**	**167**	**164**	**175**	**162**	**171**
Шишаланиш харорати, ^{o}С			**- 41**	**- 41**	**- 41**	**- 47**	**- 44**	**- 42**	**- 42**	**-13**	**-29**	**- 52**	**- 64**	**- 65**	**- 45**	**- 50**
Қўндирма қовушқ. (100 ^{o}С), сСт		≤10000							1455	10180		5441	2542	4896	2841	1990
Фаол модда, % масс. (юклашга)			50	50	50	50	50	50	50	40	50	50	50	50	40	40
Эритувчи			**И-20**	**И-20**	**И-20**	**И-20**	**И-20**	**И-20**	**И-20**	**И-20**	**И-20**	**И-20**	**И-20**	**И-20**	**И-20**	**И-20**
Концентрация, % масс.	**қўндирма**		7,22	8,12	7,4	7,4	7,4	5,7	6,90	6,1	4,6	4,47	5,3	4,6	6,5	5,8
	фаол мод. (юкл.)		3,61	4,06	3.7	3,7	3,7	2,85	3,45	2,44	2,3	2,24	2,65	2,3	2,6	2,32
Мой қовушқоқл., сСт	**+ 50 ^{o}С**	≥ 10,0	10,25	9,88	9,97	10,02	10,06	10,19	10,41	10,30	10,08	10,3	10,1	10,2	10,5	10,1
	- 40 ^{o}С	≤ 1500	1481	1459	1434	1274	1510	1463	1606	959	1116	1530	1586	1648	1386	1398
Барқарорлик, %	**БОШ**									21,0	28,2	15,1	10,8	13,0		
	УЗДН							40,7				44,0	41,0	45,0		
Қотиш харорати, ^{o}С							-60	-62	-60	-60	-60	-60	- 70	- 70	< -64	< -64
Зичлик 20°С да, г/см^{3}		≤ 0,865	0,86	0,86	0.86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,87	0,87	0.86	0,86	0,87	0,86	0,87
Чақнаш харорати, ^{o}С		≥ 135					128	128	127							

Сополимернинг шишаланиш ҳарорати қуюқлашган мойнинг паст ҳароратли хусусиятларига таъсир қилувчи омиллардан биридир. 3-жадвалдан кўриниб турибдики, 187-193 намуналар учун қўшимча таҳлиллар қаторида, паст ҳароратли қовушқоқлик (минус 40°С) полимернинг шишаланиш ҳарорати билан аниқ боғлиқдир. Шишаланиш ҳароратининг минус 13°С дан (187 намунадан) минус 65°С гача (193 намуна) аста-секин пасайиши билан паст ҳароратли ёпишқоқлик аста-секин 959 сСт дан 1648 сСт гача кўтарилди. Кўринишидан, кўрсатилган полимерлардаги шишаланиш ҳароратининг пасайиши, паст ҳароратларда мойнинг қуюқлашишига уларнинг термодинамик яқинлигининг ошишига олиб келади, бу эса қуюқлашган мойнинг қовушқоқлигини оширишга сабаб бўлади.

Бир ҳил таркибга эга бўлган полимерни олиш учун бутил акрилат (0,5) ва метил метакрилат (1.5) сополимеризация константаларини ҳисобга олиб, реакторга 60 мол. % бутил акрилат ва 40 мол. % метил метакрилат бўлган мономер аралашмаси (211 намунаси) юкланди.

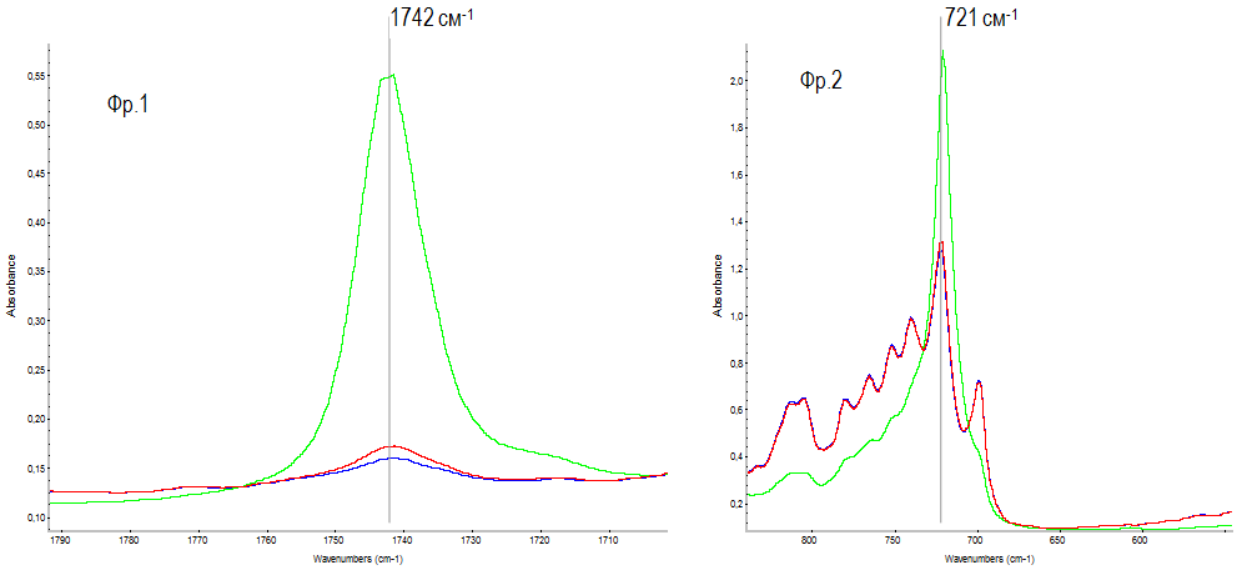
"Ёқилғи учун полиметакрилат қўндирмаларини ишлаб чиқиш" деб номланган тўртинчи бобда алкил метакрилатлар асосидаги сополимерлар таркибининг дизел ёқилғиларидаги депрессор хусусиятларига таъсири ўрганилган.

Полиметакрилат депрессорларининг самарадорлигига алкил метакрилатлар таркибидаги алкил ўриндошларнинг узунлиги катта таъсир кўрсатиши аниқланди, улар полимернинг парафинларга яқинлигини таъминлайди, қолаверса, полиметакрилат сополимерининг углеводород муҳитида эрувчанлигига ва электростатик итарилиш кучига таъсир қилувчи поляр сомономерларнинг мавжудлигига боғлиқлиги аниқланди.

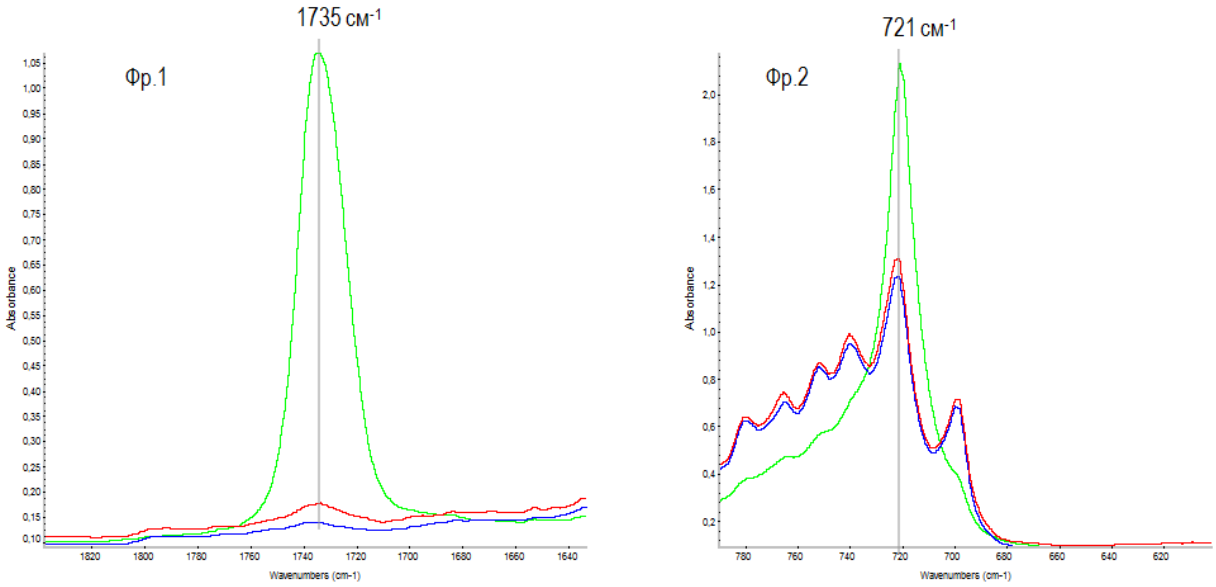
Дизел ёқилғисида депрессор қўндирмаларнинг таъсир механизмини ўрганиш полимернинг дизел ёқилғисида эрувчанлиги ва кристалланувчи n-алканларга яқинлигини аниқлаб берди. Алкил метакрилат ҳолатида бу хусусиятлар (дизел ёқилғисида эрувчанлик ва кристалланувчи n-алканлар билан яқинлик) алкил радикалларининг узунлиги ва бу радикаллар орасидаги масофа билан бошқарилса, винил ацетат билан этилен сополимерлари молекуляр оғирлиги ва винил ацетатнинг тарқиби билан бошқарилади.

Олинган дизел ёқилғиси, -15 ° С ҳароратда фильтрлангандаги n-алканлар (қаттиқ фаза) ва фильтрат спектрлари 4 ва 5-расмларда келтирилган.

Юқоридаги спектрлардан (4-расм) кўриниб турибдики, қаттиқ фазада депрессор қўшимчсининг концентрацияси фильтратдаги таркибдан 15 баравар юқори, аммо қаттиқ фаза нисбатан оз бўлгани учун (2,1% оғ.) фильтратда депрессорнинг концентрациясининг пасайиши бошланғич эритма билан солиштирганда унчалик сезиларли эмас (32%).



4-расм ЭВА депрессор иштирокида дастлабки ёқилғининг (қизил чизиқ), фильтрат (кўк чизиқ) ва қаттиқ фаза (яшил чизиқ)нинг ИҚ спектрларининг фрагментлари

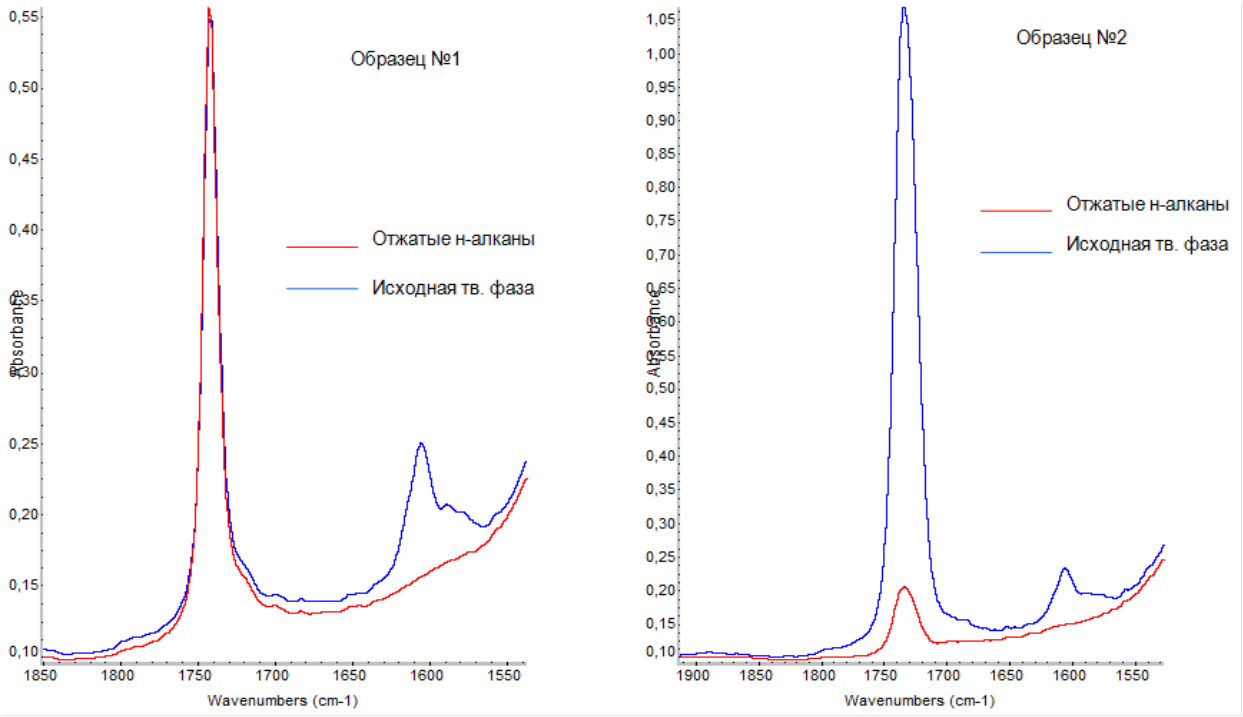


5-расм АМА депрессор иштирокида дастлабки ёқилғининг (қизил чизиқ), фильтратнинг (кўк чизиқ) ва қаттиқ фазанинг (яшил чизиқ) ИҚ спектрларининг фрагментлари.

Ҳисоб-китоб шуни кўрсатадики, АМА депрессор қўндирмасининг қаттиқ фаза ва фильтратдаги таркиби ЭВА депрессорига қараганда 70 марта кўпроқ фарқ қилади (5-расм). Бутун полиалкил метакрилат қўндирмаси, n-алканларнинг биринчи кристаллари пайдо бўлиши билан қаттиқ фазага ўтади. Бошқача қилиб айтганда, бундай депрессорлар n-алканларнинг

биринчи кристаллари билан ўзаро таъсир қилади ва натижада $T_{котиш}$ пасаяди, ПТФ ва $T_{котиш}$ эса инерция билан пасаяди. Винил ацетат (аниқроғи бундай депрессорнинг фракциялари) билан этиленнинг сополимери ҳарорат пасайиши билан босқичма-босқич қаттиқ фазада тўпланиб, шу билан кристалланадиган n-алканларнинг кенг тарқалишига таъсир қилади. Бу, ЭВА каби қўндирмалар турли хил фракциялар аралашмаси эканлигини англатадики.

n-алканларни қаттиқ фазадан ажратишга уринишда, ҳар иккала намунанинг изоляцияланган қаттиқ фазаси хона ҳароратида (23°C) филтр қоғоз қатламлари орасига босилди. Қуйидаги ҳолатлар кузатилди: ҳар икки ҳолатда ҳам тозаланган парафиннинг массаси дастлабки ҳолатдан ~ 80% га тенг бўлишига қарамай, № 1 намунадаги (ЭВА депрессор) парафин таркибидаги депрессорнинг таркиби деярли ўзгаришсиз қолди, №2 намунадаги босимли n-алканларда (АМА депрессор) у 10 мартадан кўпроқ камайди. Спектрнинг фрагментлари 6-расмда келтирилган.



6-расм Дастлабки қаттиқ фазанинг ва сиқилган n-алканларнинг ИҚ спектрлари:
Намуна №1 - ЭВА қўндирмаси билан, Намуна №2 - АМА қўндирмаси билан

ЭВА туридаги депрессорлар мавжуд бўлганда n-алканли кристаллар дон шаклида, АМА туридаги депрессорлар бўлганида эса игна шаклида бўлади, винил ацетат билан этилен сополимерлари n-алканлар билан бирикиб, кристаллнинг энг тез ўсадиган томонини тўсиб қўяди, деб тахмин қилиш мумкин. Алкил метакрилатлар эса н-алкан кристаллари атрофида

қатлам ҳосил қилганда, кристал секинроқ ўсадиган томонларини тўсиб қўяди.

Ёғ алифатик аминлари бирламчи ва иккиламчи аминларни фаол қўш боғлари бўлган α-олефинлари билан алкиллаш орқали парафин диспергаторлари сифатида синтез қилинди. C_{16} – C_{24} алкил радикалларини ўз ичига олган акрил ёки итакон кислоталарининг алкил эфирлари олефинлар сифатида ишлатилган, амин сифатида моноэтаноламин, полиетилен полиамин, морфолин ва бошқалар ишлатилган.

Парафин диспергаторлари самарадорлигини ўрганиш учун седиментацион турғунлик методи билан ўтказилди. Бир қатор намуналар ичида КД-25 ва КД-27 савдо номлари берилган наъмуналар энг самарали ҳисобланиб, улар BASF Keroflux 3614 парафин диспергатори билан таққосланди ва синов натижалари 4-жадвалда келтирилган.

4-жадвал

Дизел ёқилғисининг седиментацион турғунлигини депрессор-диспергатор қўндирмалар тўплами ёрдамида совуқ сақлашда таҳлил қилиш

Депрессор-диспергатор қўндирмалар тўплами	**Конц., % масс.**	**Сақлашдан олдин**		**Сақлашдан кейин**			
		$T_{пом}$, °C	**ПТФ, °C**	**20 %-ли юқори катлам**		**20 %-ли пастки катлам**	
				$T_{пом}$, °C	**ПТФ, °C**	**$T_{пом}$, °C**	**ПТФ, °C**
Keroflux 3614	0,015	- 3	- 16	- 4	- 17	- 1	- 16
Keroflux 6100	0,09						
Keroflux 3614	0,015	- 3	- 15	- 3	- 15	- 2	- 14
Keroflux 6100	0,08						
Keroflux 3614	0,015	- 3	- 13	- 4	- 14	- 1	- 13
Keroflux 6100	0,07						
КД-25	0,01	- 3	- 18	- 4	- 19	- 2	- 17
Keroflux 6100	0,09						
КД-25	0,01	- 3	- 16	- 3	- 17	- 3	- 15
Keroflux 6100	0,08						
КД-25	0,01	- 3	- 14	- 5	- 16	- 1	- 13
Keroflux 6100	0,07						
КД-27	0,01	- 3	- 17	- 3	- 17	- 2	- 16
Keroflux 6100	0,09						
КД-27	0,01	- 3	- 16	- 3	- 17	- 1	- 14
Keroflux 6100	0,08						
КД-27	0,01	- 3	- 15	- 5	- 16	- 2	- 13

Шундай қилиб, парафин диспергаторлари КД-25 ва Keroflux 3614 намуналари қўшилиши (ПТФ = -15 ° С чегара сифатида ишлатилган) депрессор қўндирмалар концентрациясини 20% га ва КД-27 ишлатилганда 30% га пасайганини кўрсатилди (4-жадвал).

Парафин диспергатори ва депрессор-диспергатор тўпламини ишлаб чиқаришда қўллаш учун Бухоро нефтни қайта ишлаш заводида бир қатор таҳлиллар ўтказилди. ПТФ индексига кўра, ЭКО-З-1 маркаси учун минус 15 ° С, ЕКО-З-2 маркаси учун минус 25 ° С ва ЭКО-З-3 учун минус 35 ° С га эришиш керак эди.

Бухоро нефтни қайта ишлаш заводида дизел ёқилғисининг паст ҳароратли хусусиятларини ва унинг қишки хусусиятларини яхшилаш учун бугунги кунда BASF концентрацион қўндирмалари: Keroflux 6180 депрессор қўндирмаси ва Keroflux 3614 парафин диспергаторлари ишлатилади. Биз таклиф қилган парафин диспергатор намуналари эса: КД-25 ва КД-27. Ушбу қўндирмаларнинг самарадорлигини ўрганиш натижалари 5-жадвалда келтирилган.

5-жадвалдан Keroflux 3614 депрессор билан 4 га 1 нисбатда қўшилганда 0,01% массавий концентрациясида самарали бўлганлиги аниқланди. Депрессор концентрациясининг пасайиши билан седиментацион барқарорлик кузатилмади. КД-27 депрессор билан 3 га 1 нисбатда қўшилганда 0,01% массавий концентрациясида самарали бўлганлиги аниқланди, яъни ушбу парафин диспергаторларидан фойдаланиш аввалги жуфтликка нисбатан депрессантнинг концентрациясини 25% га камайтирди. Шунга кўра, қўндирмалар тўпламининг умумий самарали концентрацияси 20% га камайди.

5-жадвал

Дизел ёқилғисининг седиментацион турғунлигини депрессор-диспергатор қўндирмалар тўплами ёрдамида совуқ сақлашда таҳлил қилиш

Депрессор-диспергатор қўндирмалар пакети	**Конц., % масс.**	**Сақлашдан олдин**		**Сақлашдан кейин**			
		$T_{пом}$, °С	**ПТФ, °С**	**20 %-ли юқори катлам**		**20 %-ли пастки катлам**	
				$T_{пом}$, °С	**ПТФ, °С**	**$T_{пом}$, °С**	**ПТФ, °С**
Keroflux 3614	0,01	- 9	- 29	- 11	- 31	- 8	- 27
Keroflux 6180	0,04						
Keroflux 3614	0,01	- 9	- 28	- 11	- 32	- 6	- 26
Keroflux 6180	0,03						
КД-25	0,01	- 9	- 29	- 16	- 33	1	- 18
Keroflux 6180	0,04						
КД-25	0,01	- 9	- 27	- 14	- 30	0	- 15
Keroflux 6180	0,03						
КД-27	0,01	- 9	- 30	- 11	- 32	- 5	- 24
Keroflux 6180	0,04						
КД-27	0,01	- 10	- 27	- 11	- 29	- 8	- 26

КД-25 парафин диспергатори Keroflux 6180 билан биргаликда седиментацион турғунликни бермади, яъни бу депрессор билан мос келмади, лекин Keroflux 6100 билан самарали ишлади (5-жадвал).

Шу муносабат билан айтиш мумкинки, тадқиқот давомида парафин диспергатори (КД-27) олинган, бу нафақат депрессор-диспергатор қўндирмалар тўпламининг умумий концентрациясини камайтиришга имкон берди (яъни, бу Европа аналогига қараганда самаралидир), шунингдек турли хил депрессор қўндирмалар билан биргаликда самарали эканлиги аниқланди, яъни универсаллик хусусиятларини кўрсатди.

Бешинчи боб, **"Полиметакрилатлар асосидаги парафин кристалларини модификацияловчи ёрдамида минерал мойларни депарафинлаш жараёнини ишлаб чиқиш"** деб номланиб, депарафинизация жараёни ва кристалларнинг шаклини ўзгартириш учун мўлжалланган "парафин кристаллари модификатори" нинг жараёнга қўшилиши билан хомашё эритмасидан фильтрлаш жараёни енгиллашиши ўрганилган.

6-жадвалда кўрсатилган натижалардан кўриниб турибдики, II фракциянинг рафинатига парафин кристаллари модификатори "Д-310" нинг 0,2% массавий концентрацияда қўшилиши гачдаги мой миқдорининг 0,6% га пасайишига олиб келди.

6-жадвал

ПКМ " Д-310 " иштирокида II фракция рафинатининг депарафинизацияси натижалари

№	Кўрсаткичлар	Ҳақиқий натижалар		
		II фр. рафинати	**II фр. рафинати + 0,1% «Д-310»**	**II фр. рафинати + 0,2% «Д-310»**
1.	150 мл фильтрат йиғилиш вақти, сек 150 мл	24,6	26,4	28,4
2.	Ювиш вақти, сек	270	234	287
3.	Деп.мойини чикиш, рафинатга нисбатан % да	83,4	86,2	85,8
4.	Гач чикиши, рафинатга нисбатан % да	13,6	12,2	13,4
5.	Деп.мойни сифати: а) Кинематик қовушкоклиги: 40 ^{0}Сгача, сСт 100 ^{0}Сгача, сСт	 21,81 4,24	 20,51 4,10	 22,04 4,35
	б) Котиш температураси, ºС	**-11**	-11	**-19**
6.	Гач сифати: а) Эриш температураси, ºС б) Мой миқдори, %	 **50,0** **5,3**	 49,6 5,4	 **51,0** **4,7**

7-жадвалдан кўриниб турибдики, "Д-310" парафин кристаллари модификаторини қолдиқ мойи рафинатига 0,05% массавий концентрацияда аралаштириш депарафинлаш жараёнининг биринчи босқичининг ўзида петролатум таркибидаги мойнинг икки баравар пасайишига олиб келди. Бу II фракция рафинатининг депарафинизацияси билан солиштирилганда сезиларли юқори самара берган, бундан кўринадики, юқори молекулага эга полимер билан нисбатан юқори молекуляр массага эга қолдиқ фракция рафинатининг нормал алканлари кристалларининг кўпроқ мос келади.

7-жадвал

ПКМ " Д-310 " иштирокида қолдиқ мойи рафинатининг депарафинизацияси натижалари

№	Кўрсаткичлар	Ҳақиқий натижалар		
		Қолдиқ рафинати	**Қолдиқ рафинати + 0,05% «Д-310»**	**Қолдиқ рафинати + 0,1% «Д-310»**
1.	150 мл филтратни йиғилиш вақти, сек 150 мл	50	95	84
2.	Ювиш вақти, сек	124	211	174
3.	Деп.мойини чикиш, рафинатга нисбатан % да	83,2	84,0	83,4
4.	Петролатумни чиқиш, рафинатга нисбатан % да	12,2	12,8	13,8
5.	Деп.мойни сифати: а) Кинематик ковушкоклиги: 100 ^{0}Сгача, сСт	-	-	-
	б) Котиш температураси, ºС	-6	-9	-10
6.	Петролатум сифати: а) Эриш температураси, ºС б) Мой таркиби, %	61,2 14	62,8 6	62,0 7

Олтинчи бобда **"Депарафинланган компонентлар ва полиметакрилатлар ёрдамида ўқ мойининг янги таркибини ишлаб чиқиш"** номли ўқ мой намуналарининг қуйидаги таркибий қисмлари ишлаб чиқилган: **1-намуна** - II фракция деп.мойи - 84%, қолдиқ деп.мойи - 15%, ЦД-7 қўндирмаси - 0,3%, депрессор қўндирмаси - 0,7%; **2-намуна** - II фракция деп.мойи - 73%, қолдиқ деп.мойи - 26%, ЦД-7 қўндирмаси - 0,3%, чўктирувчи қўндирма - 0,7%.

Фарғона нефтни қайта ишлаш заводининг марказий лабораториясида тақдим этилган экспериментал мойларнинг (ҳар бири 0,5 кг) тажриба намуналари лаборатория синовлари, шу жумладан тўрт соққали ишқаланиш машинасида синовдан ўтказилди. Қиёсий синовларнинг натижалари 8-жадвалда келтирилган.

Тақдим этилган маълумотлардан кўриниб турибдики, И-40А саноат мойи меъёрий чақнаш харорати ва кинематик қовушқоқликка эга, аммо қотиш харорати ва емирилишга қарши хусусиятлари талабга жавоб бермайди.

8-жадвал

Ўқ мой намуналарининг лаборатория синовларининг солиштирма натижалари

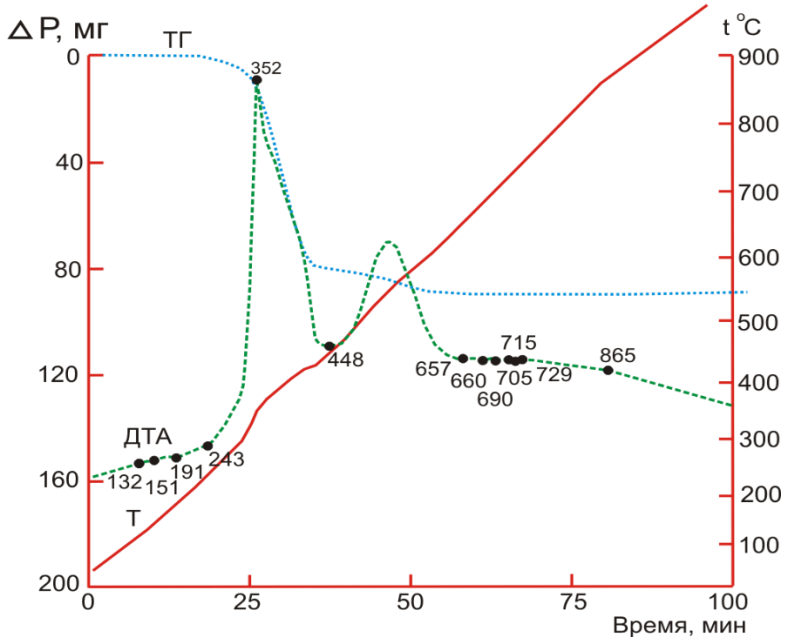
Кўрсаткичлар	**ГОСТ 610 бўйича «З» маркаси учун**	**И-40А мойи**	**№1 намуна**	**№2 намуна**
Ёпиқ тигелдаги чақнаш харорати, ^{0}С, кам эмас.	125	210	148	170
Кинематик қовушқоқлиги 50ºСда, сСт, кам эмас	22	51-75	19,3	26,8
Қотиш ҳарорати, ° С, юқори эмас	-40	-15	-45	-41
30 дақиқада 4 соққали ишқаланиш машинасида доғ диаметри (Ди), мм	-	2,7	0,54	0,36

Ўқ мойнинг №1 намунаси қуйи музлаш ҳарорати - минус 45 ° С га эга ва яхши емирилишга қарши хусусиятларига эга, аммо кинематик қовушқоқлик талаб қилинадиган қийматдан паст. Намуна № 2 ўқ мойнинг барча талабларига жавоб беради, шунингдек, емирилишга қарши хусусиятларга кўра И-40А мойидан 7,5 баравар кўп.

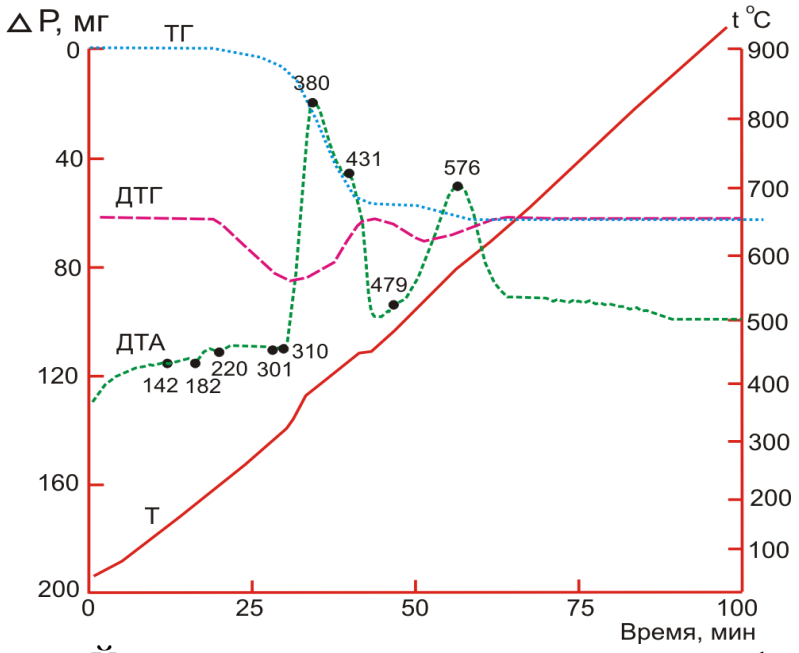
Ўқ мойини катта юк билан ишлатиш жараёнида юзага келадиган физик ўзгаришларни аниқлаш учун мойларни иситиш жараёнида полиморфик ўзгаришларнинг ҳарорати аниқланди.

Олинган И-40А ва ўқ мойлари термоаналитик тадқиқотлар графиги 7 ва 8-расмларда келтирилган.

352ºС, 545ºС ва 865ºС ҳароратдаги экзотермик эффектлар мураккаб полиморфик трансформацияларнинг пайдо бўлишини тавсифлайди, уларни реализация қилиш жараёнида оғирликни 69% дан кўпроқ камайтиришга қаратилган термогравиометрия (ТГ) кескин ўзгаради. ДТА ва ТГ эгри чизиқларидан И-40А мойининг парчаланиши 243ºС дан бошланишини кўриш мумкин.



7-расм И-40А мойини термоаналитик тахлили графиги



8-расм Ўқ мойининг термоаналитик таҳлили графиги

И-40А мойи ва янги ўқ мойларнинг қиёсий термоаналитик тадкикотлари шуни кўрсатдики, оғир ишқаланиш мосламалари шароитида ишлаётганда дастлабки парчаланиш ҳарорати, локомотивларнинг ғилдирак жуфтлари ўқ қутисидаги иш пайтида, ўқ мойи И-40А мойидан 67ºС (310ºС га нисбатан). ДТА егри чизиғи бўйича 243ºС) баландроқ ҳароратда парчаланади. Бунда агар термодеструктив парчаланиш натижасида И-40А мойининг 400°С гача (ТГ егри бўйлаб) вазн йўқотиши 61,18% бўлса, бу ҳароратгача ўқ мой массасининг йўқолиши 24,73% ни ташкил қилади.

Хулоса

1. Полиметакрилат қўндирмаларини ишлаб чиқаришнинг мутлақо янги технологияси ишлаб чиқилган бўлиб, у чиқиндисиз, энергия тежамкор ва юқори сифатга эга бўлган маҳсулот олиш имконини беради.

2. Мойдаги полиметакрилатларнинг депрессор хусусиятларига нафақат полимернинг молекуляр оғирлиги, балки унинг кристалланиш ҳарорати ҳам таъсир қилиши кўрсатилди. Мой учун депрессор бўлган алкил метакрилатлардаги радикалларнинг мақбул узунлиги C_{12-18} эканлигини кўрсатади.

3. Синтез қилинган қўндирманинг депрессор хусусиятларига полиалкил метакрилатларнинг полидисперслиги таъсири ўрганилди. Реакторга хом ашёни етказиб бериш схемаси таклиф этилди, бу қўндирманинг полидисперслигини тартибга солишга ёрдам беради ва унинг мойлардаги депрессорлик самарадорлигига таъсир кўрсатади.

4. Мойларга янги полиметакрилат депрессор қўндирмалари ишлаб чиқилган бўлиб, улар ўзларининг хусусиятлари бўйича Россиянинг ПМА-Д ва Европанинг SAP-110 аналогларидан устундирлар.

5. Кўрсатилган қуюқлаштирувчи полимерлар молекулаларининг шишаланиш ҳароратининг пасайиши, уларнинг паст ҳароратларда қуюқлаштирилаётган мойга термодинамик яқинлигининг ошишига, бу эса қуюқлашган мойнинг қовушқоқлигини ошишига сабаб бўлади.

6. Массанинг 55% ни АМА $C_{12-18,}$ 30% ини бутил акрилат ва 15%ини метил метакрилат ташкил етадиган, барча техник талабларга жавоб берадиган ВМГЗ гидравлик мойи учун янги қуюқлаштиргич ишлаб чиқилди.

7. Илк бор янги парафин диспергатори ишлаб чиқилган, бу акрил кислотанинг н-алкил эфирлари билан бирламчи ва иккиламчи аминларни алкиллаш натижасида олинган алкил-β-аминопропионатдир.

8. ЭКО-Л русумидаги Бухоро нефтни қайта ишлаш заводининг ёзги дизел ёқилғиси асосида Ўзбекистон Республикаси Давлат стандарти O'zDSt1134:2007 ўзг. № 2 га мувофиқ ЭКО-З-1 маркасидаги ДЗ олиш имкониятини берувчи депрессор-диспергатор қўндирмалар тўплами тавсия этилган.

9. Этиленнинг винил ацетат билан сополимерларига асосланган ва поляр мономерли алкил метакрилатларнинг сополимерларига асосланган депрессор қўндирмаларнинг таъсир механизми ўрганилди. Н-алканлар билан кристалланадиган винил ацетат билан этиленнинг сополимерлари энг тез ўсадиган юзни тўсиб қўйиши ва н-алкан кристаллари атрофида қатлам ҳосил қилувчи алкил метакрилатлар, секин ўсадиган юзларни тўсиб қўйиши билан изоҳланади.

10. Илк бор алкил метакрилатлар асосидаги парафин кристалларининг модификатори ишлаб чиқилган бўлиб, бу мойларни депарафинизация жараёнини жадаллаштиришга имкон беради.

11. Илк бор ўқ мойининг янги таркиби ишлаб чиқилган бўлиб, у парафисизланган II фракция мойи - 73%, парафинсизланган қолдиқ мойи - 26%, емирилишга қарши қўндирмаси ЦД-7 - 0,3%, алкил метакрилатли депрессор қўндирмалари - 0,7% дан иборат.

НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.30.08.2019.K/T.87.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ТАШКЕНТСКОМ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМ ИНСТИТУТЕ

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

МУХТОРОВ НУРИДДИН ШАМШИДИНОВИЧ

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ СОСТАВОВ МАСЕЛ И ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛИАЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ

02.00.14 – Технология органических веществ и материалы на их основе

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
ДОКТОРА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК (DSc)

Ташкент–2019

Тема диссертации доктора технических наук (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за № B2019.4.DSc/T161

Диссертация выполнена в Институте общей и неорганической химии Академии Наук Республики Узбекистан.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (www.ionx.uz) и Информационно-образовательном портале «Ziyonet» по адресу www.ziyonet.uz.

Научный консультант:	**Хамидов Босит Набиевич** доктор технических наук, профессор
Официальные оппоненты:	**Акбаров Хамдам Икрамович** доктор химических наук, профессор
	Махсумова Айтура Сиддиковна доктор химических наук, профессор
	Юнусов Мирахмад Пулатович доктор технических наук, профессор
Ведущая организация:	**Ташкентский государственный технический университет ГУП «Фан ва тараккиёт»**

Защита состоится «____» декабря 2019 г. в «____» часов на заседании Научного совета DSc.30.08.2019.K/T.87.01 при Ташкентском химико-технологическом научно-исследовательском институте по адресу: 111116, Ташкентская область Ташкентский район пос. Ибрат п/о Шуробазар тел: +99895-199-22-43, e-mail: gup_tniixt@mail.ru.

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Ташкентского химико-технологического научно-исследовательского института за № ___, с которой можно ознакомиться в информационно-ресурсном центре (111116, Ташкентская область Ташкентский район пос. Ибрат п/о Шуробазар). Тел.: +99895-199-22-43, e-mail: gup_tniixt@mail.ru.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2019 года
(реестр протокола рассылки №_____ от «___» _____ 2019 года.

Кодиров Т.Ж.
Председатель научного совета по присуждению
ученой степени, д.т.н., проф.

Ширинов Ш.Д.
Ученый секретарь научного совета по присуждению
ученой степени, PhD техн.наук

Бекназаров Х.С.
Председатель Научного семинара при научном совете
по присуждению ученой степени, д.т.н., ст.н.с.

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора наук (DSc))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире сополимеры, в частности синтез полиметакрилатов, в широком диапазоне составов позволяет получать материалы с регулируемыми свойствами, которые могут быть полезны для практического применения в самых разных отраслях. Среди них производство топлив и смазочных материалов, в частности моторных, трансмиссионных, гидравлических и других типов масел. Развитие в республике подобной технологии и разработка на ее основе широкого круга присадок для масел и топлив имеет большое значение в замещении импортной продукции, а также в расширении ассортимента химической продукции с высокой добавленной стоимостью, имеющей большой спрос в отраслях экономики и на зарубежных рынках, на основе глубокой переработки углеводородного сырья и минеральных ресурсов.

В настоящее время в мировом масштабе необходимо обосновать следующие научные решения по улучшению свойств смазочных материалов и топлив на основе полиметакрилатов или ряда специальной полимерной продукции: определение влияния состава и строения алкилметакрилатов на их депрессорные свойства в маслах и дизельных топливах и загущающую способность в маслах; обоснование механизмов действия депрессоров на основе сополимеров этилена с винилацетатом и на основе алкилметакрилатов; определение и оптимизация параметров синтеза депрессоров и загустителей для масел, а также диспергатора парафинов для дизельных топлив.

В Республике достигаются высокие научные и практические результаты в области производства полимерных материалов и их применению в производстве масел и топлив. В Стратегии действий по развитию Республики Узбекистан определены задачи в этом направлении - «модернизация и диверсификация промышленности путем перехода на новый уровень касательно качества по быстрому развитию производства готовой продукции с высокой прибавочной стоимостью на основе глубокой переработки ресурсов местного сырья, высокотехнологических сфер переработки[3]». Исходя из этого, оценка взаимосвязи условий синтеза со структурой и свойствами получаемых полиметакрилатов, а также с конечными свойствами смазочных материалов и топлив является актуальной задачей при разработке инновационных продуктов, используемых для интенсификации процессов производства и улучшения качества топлив и масел.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 07.02.2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», Постановлении Президента Республики Узбекистан ПП-3983 от 25.10.2018 года «О мерах по

[3] Указ Президента Республики Узбекистан № УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан».

ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан» и Постановлении Президента Республики Узбекистан ПП-4388 от 09.07.2019 года «О мерах по стабильному обеспечению экономики и населения энергоресурсами, финансовому оздоровлению и совершенствованию системы управления нефтегазовой отраслью», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологии республики VII. «Химическая технология и нанотехнология».

Обзор иностранных научных исследований по теме диссертации[4].

Научные исследования, направленные на изучение состава и структуры алкилметакрилатов, а также методов их синтеза, осуществляются в ведущих научных центрах и высших образовательных учреждениях мира, в том числе, McMacter University (Канада), Abo Akademi (Финляндия), Российский Государственный Университет нефти и газа им. И.М. Губкина (Россия), Korea Institute of Science and Technology (Республика Корея), University of North Bengal (Индия), Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти (Россия), National Tsing Hua University (Тайвань), а также в Институте общей и неорганической химии АН РУз (Узбекистан), Институт химии и физики полимеров АН РУз (Узбекистан), Ташкентский химико-технологический институт (Узбекистан).

В результате исследований, проведенных в мире по области синтеза полиалкилметакрилатов и их свойств получены ряд научных результатов, в том числе: определено характеристика и проведен синтез полимиристилакрилата как потенциальной присадки к смазочному маслу (Индия), повышена степень превращения мономеров в объемной радикальной полимеризации с переносом атомов: доказано влияние концентраций агента инициатора для непрерывной регенерации активатора (ICAR) на жизнеспособность системы и контроль молекулярной массы полимера (Канада), проведена этерификация метакриловой кислоты этиленгликолем на гетерополикислотах ($H_4SiW_{12}O_{40}$ - кремниевая кислота и $H_3PW_{12}O_{40}$ - фосфористоводородная кислота), нанесенных на ZSM-5 (Республика Корея).

В мире по получению блочных, звездообразных, гребенчатых полимеров и полимеров с узким распределением молекулярных масс, по ряду приоритетных направлений проводятся исследования, в том числе: получение полиметакрилатов с очень узким распределением молекулярных масс, улучшающих баланс загущающей способности и стабильности к сдвигу конечного продукта по методу контролируемой радикальной полимеризации, а именно радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP), получение

[4] Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации http://www.newchemistry.ru /printletter.phptn_id=4920, http://www.neftelib.ru/neft-slovar-list/r/656/index.shtml, webmaster: webmaster@ogbus.ru и других источников.

полиметакрилатов с блочными функциональными (полярными) мономерами, обладающие высоким сродством к металлу, что улучшает антифрикционные свойства в условиях низких скоростей скольжения, методом ATRP, разработка энергоэффективной, гибкой и безотходной технологии получения алкилметакрилатов с высоким качеством получаемого продукта.

Степень изученности проблемы. Научные исследования по получению новых составов масел и топлив проводили А.М. Кулиев, Р.А. Тертерян, А.С. Меджибовский, В.М. Капустин, А.М. Данилов, С.Т. Башкатова, Т.Н. Митусова, З.И. Сюняев,Б.Н. Хамидов, Ш.М. Сайдахмедов, А.Т. Джалилов, С.М. Туробжонов, О.С. Махсумова, Н. Ёдгоров, Б.А. Мухамедгалиев, З.С. Салимов, Г.Р. Норметова, Карпушкин С.И., Б.Х. Убайдуллаев и другие.

К результатам исследований, по созданию технологий улучшающих физико-химические и эксплуатационный характеристики масел и топлив можно отнести депрессорные присадки, синтезированные на основе отхода полиэтилена и метилметакрилата, с последующей этерификацией гидроксиметилбензоксазолтиона, полимерные продукты, синтезированные на основе гетероциклических производных метакриловых кислот таких как: бензоксазолон, поли-бензоксазолтион, полибензтиазолон, полибензтиазол-тионметил-метакрилат, показанную принципиальную возможность модифицирования различных масел и смазочных материалов с фосфорсодержащими присадками, показанную возможность улучшения низкотемпературных свойств летних сортов дизельных топлив при помощи депрессорных присадок в сочетании с низкозастывающим топливом для реактивных двигателей.

Учитывая, что впервые разработанные нами диспергатор парафинов для дизельных топлив, модификатор кристаллов парафинов для интенсификации процесса депарафинизации масел, новый состав осевого масла, аналоги импортных депрессорных и вязкостных присадок основаны на энергоэффективной и безотходной технологии – переэтерификации метилметакрилата высшими жирными спиртами в присутствии нефтяного растворителя, полученные результаты исследований не имеют аналогов и способствуют развитию нефтехимии и импортозамещению в Республике.

Связь темы диссертационной работы с научно-исследовательскими работами, где выполняется диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках научно-исследовательского плана работ Института общей и неорганической химии И7-ФА-О-12801 «Освоение и промышленное внедрение новой технологии производства осевого масла» (2013-2014 гг.), И13-ФА-ТО24 «Улучшение качества и увеличение ресурсов дизельного топлива с добавлением дополнительных продуктов различных сфер» (2016-2017 гг.), а также в рамках инновационного и хозяйственного договора на тему «Разработка технологии получения пакета депрессорно-диспергирующих присадок для моторных масел».

Целью исследования является разработка новых составов масел и топлив, с применением, полиметакрилатных присадок, получаемых по энергоэффективной и безотходной технологии.

Задачи исследования:

разработка гибкой и безотходной технологии получения алкилметакрилатов, с низкой энергоемкостью и высоким качеством получаемого продукта;

изучение влияния состава и структуры сополимеров алкилметакрилатов на их депрессорные свойства в маслах и дизельном топливе, а также загущающую способность в маслах;

изучение механизма действия депрессоров на основе сополимеров этилена с винилацетатом и на основе алкилметакрилатов;

разработка депрессоров для масел, на основе полиметакрилатов – аналогов импортных присадок;

разработка новой загущающей присадки для гидравлического масла марки «ВМГЗ»;

разработка диспергатора парафинов для дизельных топлив;

определение и оптимизация параметров синтеза депрессоров и загустителей для масел и диспергатора парафинов для дизельных топлив;

разработка пакета депрессорно-диспергирующих присадок для дизельного топлива Бухарского НПЗ;

разработка модификатора кристаллов парафинов на основе алкилметакрилатов, для интенсификации процесса депарафинизации масел Ферганского НПЗ;

разработка нового состава осевого масла, с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Объектами исследования являются метилметакрилат, эфиры акриловой кислоты, высшие жирные спирты различного фракционного состава, сополимер этилена с винилацетатом, дизельное топливо, базовые масла, нефтяной растворитель, рафинаты с установки селективной очистки.

Предметами исследования являются методика синтеза полиметакрилатов, состав, структура и физико-химические свойства сополимеров алкилметакрилатов, механизм действия депрессорных присадок, физико-химические и эксплуатационные характеристики топлив и масел, процесс депарафинизации масел.

Методы исследования. При выполнении диссертационной работы были использованы электронная и оптическая микроскопия, ИК-спектроскопия, жидкостная хроматография, дифференциальный термический анализ, термогравиметрия, физико-химические и эксплуатационные методы анализа топлив и масел.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые для получения мономеров полиметакрилатов проведено процесс переэтерификации метилметакрилата соответствующими жирными спиртами в присутствии катализатора – боргидрида натрия, с

использованием в качестве азеотропообразователя – нефтяного растворителя фракции 63/75 при температурах 70-100ºС;

установлено, что оптимальной длиной радикалов в алкилметакрилатах – депрессорах для масел, является C_{12-18};

доказано влияние полидисперсности полиалкилметакрилатов на эксплуатационные характеристики синтезируемой депрессорной присадки для масел;

создана метод подачи сырья в реактор, позволяющая регулировать полидисперсность присадки и влиять на ее эффективность в маслах;

установлено, что снижение температуры стеклования молекул загустителей в указанном ряду полимеров приводит к повышению их термодинамического сродства к загущаемому маслу при низких температурах, что и является причиной роста вязкости загущенного масла;

определено принципиальная разница в механизмах действия депрессорных присадок на основе сополимеров этилена с винилацетатом, которые сокристаллизуются с н-алканами и блокируют наиболее быстрорастущую грань кристалла, и полиалкилметакрилатных присадок, которые сорбируются на поверхности кристаллов н-алканов и блокируют грани, растущие медленнее;

впервые разработан модификатор кристаллов парафинов на основе алкилметакрилатов, позволяющий интенсифицировать процесс депарафинизации масел;

определено, что модифицированные МКП кристаллы принимают форму игл, что существенно облегчает их фильтрацию.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработана принципиально новая технология производства полиметакрилатных присадок, являющаяся безотходной, с низкой энергоемкостью и высоким качеством получаемого продукта;

впервые в качестве диспергатора парафинов предложено использование алкил-β-аминопропионатов, получаемых алкилированием первичных и вторичных аминов н-алкиловыми эфирами акриловой кислоты;

определены параметры синтеза этого диспергатора парафинов, который протекает в более мягких условиях по сравнению с существующими диспергаторами, и легко осуществим в промышленном масштабе;

разработан новый загуститель для гидравлического масла ВМГЗ, состоящий из 55 % масс. АМА C_{12-18}, 30 % масс бутилакрилата и 15 % масс. метилметакрилата, который отвечает всем техническим требованиям;

разработан пакет депрессорно-диспергирующих присадок для дизельного топлива, в состав которого входит новый диспергатор парафинов;

разработан новый состав осевого масла, состоящий из депарафинизированного масла II фракции - 73 %, депарафинизированного остаточного масла - 26 %, противоизносной присадки ЦД-7 - 0,3 %, алкилметакрилатной депрессорной присадки - 0,7 %.

Достоверность результатов исследования подтверждается тем, что они получены с применением современных химических, аналитических, физико-химических методов исследований, апробированы и внедрены в производственных условиях нефтеперерабатывающего завода.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается в создании научных основ регулирования состава и структуры алкилметакрилатов с целью придания им соответствующих физико-химических и эксплуатационных свойств, а также гибкой и безотходной технологии производства алкилметакрилатов с низкой энергоёмкостью и высоким качеством продуктов.

Практическая значимость исследования заключается в разработке депрессорной присадки для масел Ферганского НПЗ – аналога импортных депрессоров, разработке эффективной загущающей присадки для масел и гидравлического масла ВМГЗ на ее основе, разработке пакета депрессорно-диспергирующих присадок для дизельных топлив, в состав которого входит новый диспергатор парафинов, разработке на базе летнего дизельного топлива Бухарского НПЗ марки ЭКО-Л, зимнего дизельного топлива марки ЭКО-З-1, оптимизации технологических показателей процесса депарафинизации масел Ферганского НПЗ, с помощью нового модификатора кристаллов парафинов на основе алкилметакрилатов, разработке нового состава осевого масла.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных научных данных по получению новых составов масел и топлив с применением алкилметакрилатов:

получен патент Федеральной Службы по Интеллектуальной собственности Российской Федерации на изобретение диспергатора парафинов, способа его получения и топливной композиции, его содержащей (№ RU 2561279 C1. 2014 г.). В результате, разработанный диспергатор парафинов обеспечил необходимый уровень седиментационной устойчивости дизельного топлива Бухарского НПЗ в условиях холодного хранения;

получен патент Агентства Интеллектуальной собственности Республики Узбекистан на изобретение осевого масла для буксовых и моторно-осевых узлов (№ IAP 05355. 2017 г.). В результате, данное изобретение позволило улучшить противоизносные и низкотемпературные свойства масла;

получен патент Агентства Интеллектуальной собственности Республики Узбекистан на изобретение осевого масла для буксовых и моторно-осевых узлов (№ IAP 05694. 2018 г.). В результате, данное изобретение позволило получить зимнюю марку осевого масла;

внедрена технология производства депрессорной присадки для масел и модификатора кристаллов парафинов на основе полиалкилметакрилатов на Ферганском НПЗ (письмо АО «Узбекнефтгаз» от 27 ноября 2019 года № 03/17-1/750). В результате появилась возможность интенсифицировать

процесс депарафинизации масел, что позволило увеличит выход депарафинизированного масла на 0,8% масс.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования были обсуждены на 6 международных и 5 республиканских научно-практических конференциях.

Публикация результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 28 научных работ. Из них 13 научных статей, в том числе 11 в республиканских и 2 в зарубежных, журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Диссертация изложена на 200 с.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

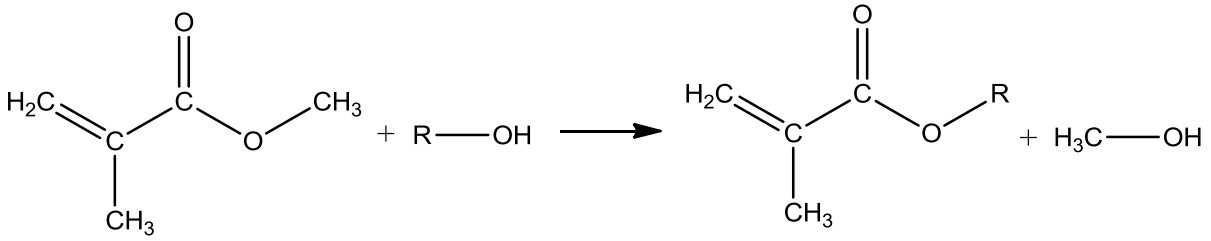
Во введении обосновывается актуальность и востребованность темы диссертации, сформулированы цель и задачи, выявлены объекты и предмет исследования, определено соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты исследования, раскрыты теоретическая и практическая значимость полученных результатов, приведены сведения о состоянии внедрения в практику результатов исследования, по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации приведен литературный обзор полиметакрилатов, области их применения, в том числе в качестве покрытий, отделочных материалов и связующих веществ для кожи, текстиля и клеев, а также в качестве присадок при производстве топлив и масел. Рассмотрены методы получения алкилметакрилатов и показаны недостатки в промышленно внедренных технологиях. Подробно описаны реологические свойства нефтепродуктов, а также возможность улучшения этих свойств с помощью полиметакрилатных присадок. Особое внимание уделено эксплуатационным свойствам топлив и масел при низких температурах, в том числе низкотемпературной вязкости масел, механизму застывания нефтепродуктов и седиментационной устойчивости дизельных топлив при холодном хранении.

Вторая глава диссертации, названная «**Разработка технологии производства полиметакрилатных присадок для нефтепродуктов**», посвящена разработке современной, гибкой, энергоэффективной и безотходной технологии производства полиметарилатных присадок к нефтепродуктам. Показано, что существующие на территории стран СНГ производства полиметакрилатных присадок работают по морально устаревшей технологии, разработанной более 50 лет назад – в начале 60-х годов. Это многостадийный процесс. Помимо многостадийности эта технология отличается, образованием большого количества отходов, высокой

энергоемкостью, невысоким качеством получаемого продукта и неудовлетворительными экономическими показателями. При синтезе алкилметакрилатов этим способом на каждую тонну эфира образуется более 2-х тонн водно-солевых стоков, образующихся на стадиях нейтрализации и промывки.

Предложена технология получения алкилметакрилатов, состоящая из двух стадий. Первая стадия основана на реакции переэтерификации метилметакрилата (ММА) жирными спиртами:



R = Alkyl

Разработанные условия синтеза, включающие использование высокоэффективного и селективного катализатора – боргидрид натрия, позволяющего проводить процесс в мягком температурном режиме, а также применение эффективной ингибирующей системы позволили полностью исключить нежелательные побочные процессы, такие как присоединение спиртов по двойным связям ММА и алкилметакрилатов, полимеризация ММА и алкилметакрилатов в реакционной массе и на стенках аппаратов и др.

Для ингибирования процессов полимеризации использован высокоэффективный ингибитор – стоппер диэтилгидроксиламин (ДЭГА). Ингибитор берется в количестве 0,03 ÷ 0,04 масс. % от общей загрузки реагентов.

Мольное соотношение жирных спиртов и метилметакрилата берется в пределах 1 : (1,7 ÷ 2). Синтез проводится под вакуумом.

В качестве катализатора для этого процесса нами был использован боргидрид натрия. Химизм реакции переэтерификации в присутствии боргидрида натрия:

$NaBH_4 + ROH = NaBH_3(OR) + ½ H_2$

$NaBH_3(OR) + MMA = AlkylMA + NaBH_3(OCH_3)$

$NaBH_3(OCH_3) + ROH = NaBH_3(OR) + CH_3OH$

При добавлении боргидрида натрия в реакционную массу в количестве 0,3 – 0,5 мол. % от загруженных жирных спиртов реакция переэтерификации проходит при температуре 70-100ºС за 2-3 часа. Реакционную массу перед началом синтеза необходимо тщательно осушать, отгоняя воду в виде азеотропа с ММА. Кроме того, к реакционной массе перед началом осушки необходимо добавлять поташ (углекислый калий) для нейтрализации метакриловой кислоты, содержащейся в ММА, в количестве 0,1 – 0,15 мол. % от метилметакрилата.

При синтезе алкилметакрилатов переэтерификацией ММА жирными спиртами в качестве побочного продукта образуется метанол, который выводится из реакционной массы в виде азеотропной смеси с ММА.

Впервые в качестве азеотропообразователя предложено использовать нефтяной растворитель фракции 63-75 (нефрас 63/75) – продукт переработки местной нефти и газового конденсата.

При проведении процесса переэтерификации в присутствии органического растворителя в колонне ректификации происходит разделение двух азеотропов: азеотропа метилметакрилата с метанолом и азеотропа растворителя с метанолом. Для нефрас 63/75 определенная нами температура кипения, соответствующего азеотропа равна 51ºС. Для метилметакрилата температура кипения азеотропа с метанолом равна 64,2ºС. Разница температур кипения, равная 13ºС позволяет сравнительно легко разделить эти азеотропы методом ректификации.

Синтезы алкилметакрилатов проводили на лабораторной установке, представленной на рисунке 1.

На рисунке 2 показано изменение параметров процесса в ходе синтеза. Участок 0 – 1 кривых соответствует стадии осушки. В точке 1 производилась загрузка катализатора. На участке 1 – 2 колонна ректификации работала без отбора дистиллята. На этой стадии происходит накопление метанола в кубе и верхней части колонны. Участок кривых 2 – 4 соответствует стадии отбора азеотропа. В точке 3 подается вторая порция катализатора. На участке 4 – 5 происходит отбор остатков растворителя и избытка метилметакрилата. При этом сначала дистиллят обогащен растворителем, а в конце отгонки – метилметакрилатом, о чем свидетельствует совпадение кривой температуры верха колонны с кривой зависимости температуры кипения метилметакрилата от давления.

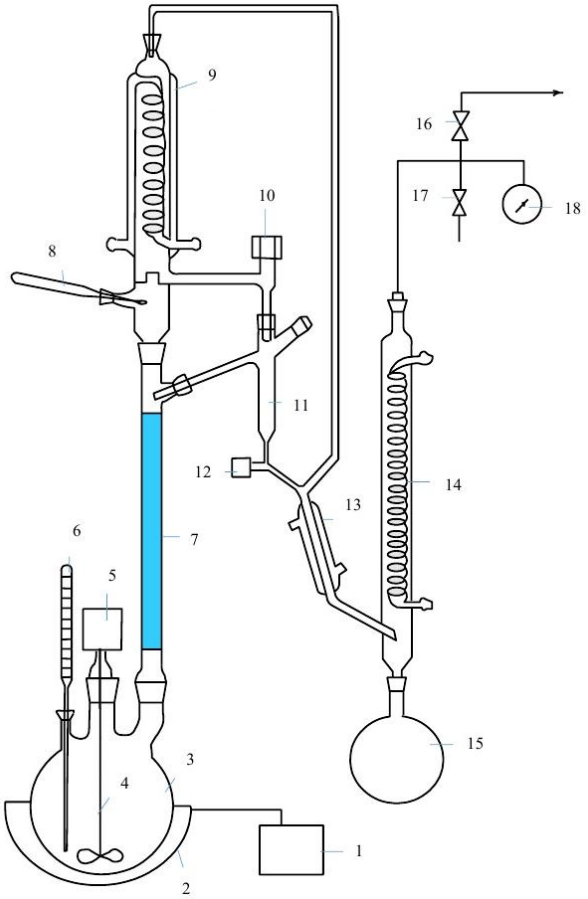


Рисунок 1 Схема лабораторной установки синтеза алкилметакрилатов
1 – ЛАТР; 2 – Электронагреватель; 3, 15 – Колбы; 4 – Мешалка; 5 – Электропривод; 6, 8 – Термометры; 7 – Колонка ректификации; 9 – Головка полной конденсации; 10, 12 – Тефлоновые краны; 11 – Фазоразделитель; 13, 14 – Холодильники; 16, 17 – Вентили; 18 – Вакуумметр.

На второй стадии проводят радикальную полимеризацию базового мономера или его сополимеризацию с другими сомономерами в зависимости от вида получаемой присадки. Процесс полимеризации осуществляется в масле (или другом подходящем растворителе в зависимости от марки получаемой присадки) с получением товарного продукта на стадии полимеризации без замены растворителя. Разработанная технология обладает гибкостью, универсальностью и позволяет получать широкий марочный ассортимент присадок без переналадки технологической схемы.

В третьей главе диссертации, названной «**Разработка полиметакрилатных присадок для масел**» приводится подбор условий синтеза полиметакрилатных депрессоров для масел и результаты испытаний лабораторных образцов. Установлено, что эффективность полиметакрилатных депрессорных присадок определяется не только фракционным составом жирных спиртов, использующихся при синтезе исходных мономеров – алкилметакрилатов, но также и молекулярной массой, температурой стеклования и другими характеристиками полимера.

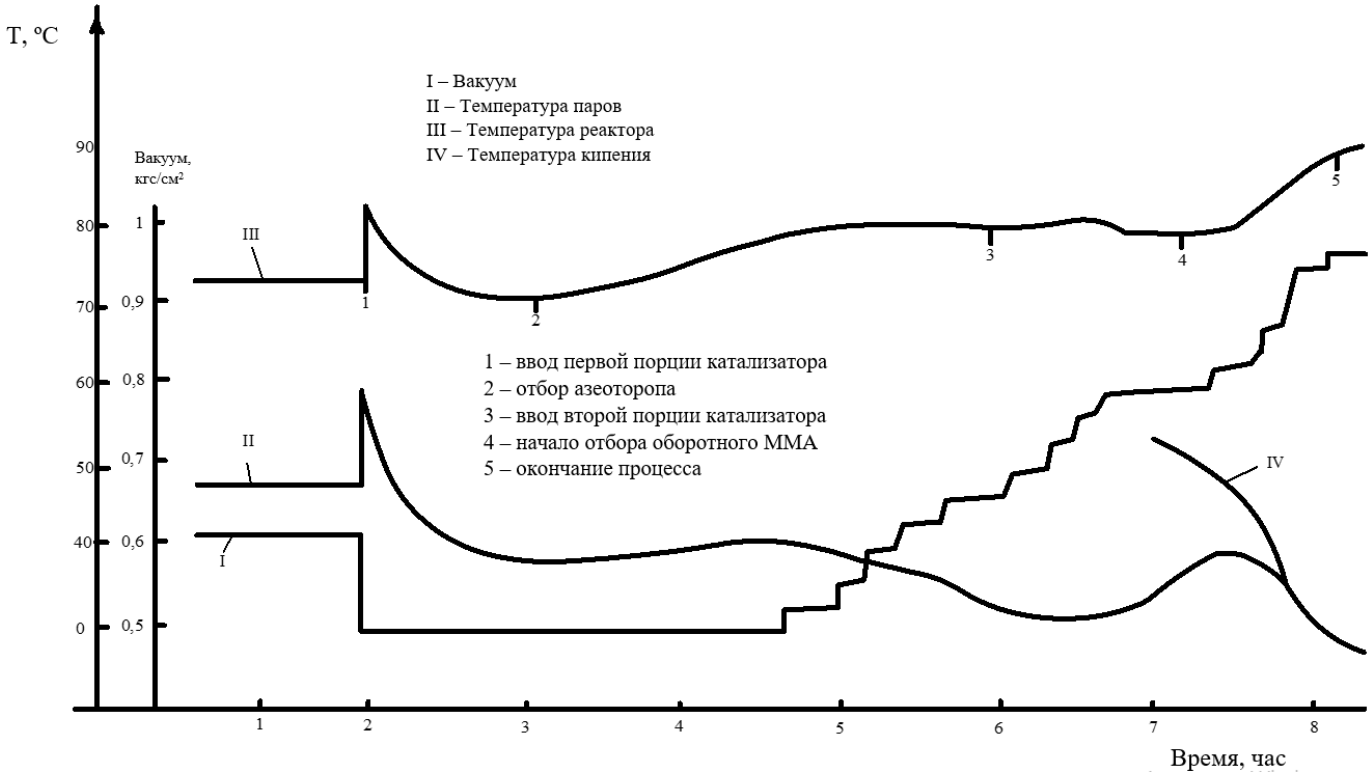


Рисунок 2 Изменение параметров процесса переэтерификации (температуры реакционной смеси и верха колонны, и вакуума в системе) в ходе синтеза метакрилата NAFOL 1218K

Мольное соотношение NAFOL 1218K : MMA = 1:1,2

Загрузка нефраса 63/75 – 29 масс. % от NAFOL 1218K

Полимеры при охлаждении могут кристаллизоваться и стекловаться. При охлаждении расплавленных некристаллизующихся полимеров при определенной температуре, характерной для данного полимера, он переходит в твердое стеклообразное состояние, которое является единственно возможным для него твердым состоянием. Это обычно происходит в некотором интервале температур, в котором постепенно теряются свойства, характерные для жидкого состояния, и приобретаются свойства твердого тела. Средняя температура этой области называется температурой стеклования
(T_c или T_g).

На рисунке 3 приведена зависимость температур стеклования и плавления от длины боковых цепей в ряду гребнеобразных полимеров, где левые ветви кривых означают изменение температур стеклования, а правые – температур плавления.

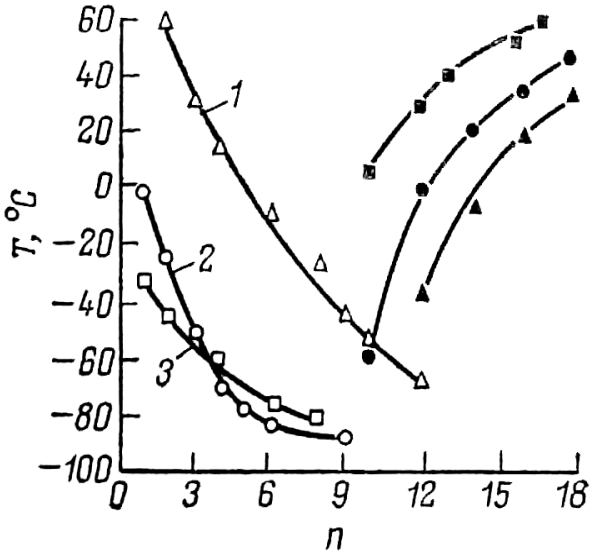


Рисунок 3 Зависимость температур стеклования (светлые точки) и плавления (темные точки) от длины боковых цепей в ряду гребнеобразных полимеров:

1 – полиалкилметакрилаты; 2 – полиалкилакрилаты; 3 – простые поливинилалкиловые эфиры

По мере увеличения числа углеродных атомов в боковых ответвлениях увеличивается свободный объем систем (растет рыхлость упаковки) и, соответственно, падает температура стеклования. В области значений n от 3 – 4 до 9 – 10 полимеры аморфны. Начиная с n 9 – 12 происходит фазовый переход от аморфных полимеров к кристаллическим, причем по мере увеличения n температура плавления повышается.

Экспериментально показано, что лучшие результаты по депрессии температуры застывания масла И-20А были получены с использованием полиметакрилатных присадок, синтезированных на основе алкилметакрилатов жирных спиртов со средней молекулярной массой, соответствующей товарной фракции жирных спиртов с числом атомов углерода C_{12} – C_{18}.

В Узбекистане, в частности на Ферганском НПЗ, и ряде государств СНГ применяют, в основном, две марки депрессорных присадок к маслам: присадку ПМА-Д Российского производства (с большой молекулярной массой, обычно порядка 50 000 – 100 000) и импортный депрессор SAP-110 (с молекулярной массой, порядка 3000 – 20 000).

Согласно уравнению длины кинетической цепи следует, что степень полимеризации и, соответственно, молекулярная масса полимера пропорциональна концентрации мономера и обратно пропорциональна квадратному корню концентрации инициатора.

Молекулярно-массовое распределение полимера характеризуется величиной показателя полидисперсности, который равен отношению величин среднемассовой и среднечисловой молекулярных масс.

Для присадки ПМА-Д показатель полидисперсности очень высок. Он колеблется в пределах 15 – 25. У импортных присадок этот показатель, обычно, не превышает 5.

Для отработки оптимального режима синтеза и состава была наработана и испытана серия образцов депрессорной присадки, аналога SAP-110 (смотрите таблицу 1).

Таблица 1

Загрузки компонентов на синтез

№ обр.	Исходная загрузка, г				Дополнительная загрузка, г			Содерж. акт. в-ва в присадке, % масс.	Вязкость при 50ºС, сПз
	Масло	АлкМА	ММА	Иници-атор	АлкМА	ММА	Иници-атор		
1	120,0	80,0		0,16			0,24	40	1380
2	127,5	45		1,15	40		0,55	40	380
3	105	45		1,05	60		1,05	50	870
4	84	51		1,26	75		1,26	60	1470
5	63	51		1,47	96		1,47	70	3600
6	63	47	4	1,47	88	8	1,47	70	4900
7	42	42		1,68	126		1,68	80	7900

Лабораторные испытания образцов депрессоров, образцов 1 – 7 проводились на базовых маслах И-20 и И-40 производства Ферганского НПЗ с температурами застывания, соответственно, минус 25ºС и минус 14ºС (смотрите таблицу 2).

Полученные по предлагаемой технологии образцы низкомолекулярных депрессоров значительно превосходят зарубежные аналоги. Так, например, добавление 0,2 % масс. (по активному веществу) образца депрессорной присадки № 2 снижает температуру застывания масла И-20А до минус 47ºС, тогда как введение присадки SAP-110 в том же количестве снижает температуру застывания этого масла до минус 40ºС. Дальнейшее увеличение ввода депрессора практически не влияет на температуру застывания масла.

С целью разработки технологии производства вязкостных присадок для масел, синтезирован ряд образцов и проведен лабораторный анализ загущающей способности этих образцов для гидравлического масла марки «ВМГЗ» (смотрите таблицу 3).

Главным браковочным фактором при выборе загустителя служила низкотемпературная вязкость загущенного масла. При получении положительного результата по вязкости рассматривались другие показатели присадки, а именно, плотность загущенного масла, процент ввода присадки и ее механическая стабильность. Низкотемпературная вязкость раствора

полимера определяется его составом и, в меньшей степени, молекулярной массой.

Таблица 2

Эффективность образцов депрессоров в базовых маслах

Образец	**Концентрация, масс. %**		**Масло И-20**		**Масло И-40**	
	Товарная форма	**Активное вещество**	**Тз, ºС**	***Депрессия, град.***	**Тз, ºС**	***Депрессия, град.***
		0	-25		-14	
ПМА-Д		0,50	-37	*12*		
1	0,1	0,04			-27	*13*
	0,2	0,08			-33	*19*
	0,3	0,12	-42	*17*	-39	*25*
	0,4	0,16	-43	*18*	-41	*27*
	0,5	0,20	-45	*20*	-43	*29*
2	0,1	0,04			-30	*16*
	0,2	0,08			-32	*18*
	0,3	0,12	-44	*19*	-35	*21*
	0,4	0,16	-46	*21*	-38	*24*
	0,5	0,20	-47	*22*	-40	*26*
SAP-110		0,20	-40	*15*		
3	0,1	0,05			-29	*15*
	0,2	0,10	-39	*14*	-36	*22*
	0,3	0,15	-43	*18*	-39	*25*
	0,4	0,20	-45	*20*	-42	*28*
	0,5	0,25	-47	*22*	-42	*28*
4	0,3	0,18	-43	*18*	-41	*27*
5	0,3	0,21	-45	*20*	-38	*24*
6	0,2	0,14	-44	*19*	-32	*18*
7	0,3	0,24	-43	*18*	-40	*26*

Температура стеклования сополимера является одним из факторов, влияющих на низкотемпературные свойства загущенного масла. Как видно из таблицы 3, в ряду присадок образцов 187 – 193 низкотемпературная вязкость (при минус 40ºС) четко коррелируется с температурой стеклования полимера. При постепенном понижении температуры стеклования от минус 13ºС (образец 187) до минус 65ºС (образец 193) низкотемпературная вязкость плавно возросла от 959 сСт до 1648 сСт. По-видимому, снижение температуры стеклования в указанном ряду полимеров приводит к повышению их термодинамического сродства к загущаемому маслу при низких температурах, что и является причиной роста вязкости загущенного масла.

Учитывая константы сополимеризации бутилакрилата (0,5) и метилметакрилата (1,5), для получения полимера с однородным составом, в реактор загружалась мономерная смесь, содержащая 60 % мол. бутилакрилата и 40 мол. % смеси метакрилатов (образец 211).

Таблица 3

Состав мономерных смесей для синтеза образцов загустителей и характеристики загущенного масла ВМГЗ

Компоненты смеси и физико-химические показатели		**Норма по НД**	**Состав мономерной смеси, масс. %**													
			171	**173**	**174**	**175**	**176**	**177**	**180**	**187**	**188**	**191**	**192**	**193**	**205**	**211**
МА NAFOL 1218К								10	10	30		40	40	50	50	55
МА NAFOL 1214											40					
изо-Нонил МА						30						20				
БМА			30	30	30		25	30	30	70	50	40	60	50	30	30
БА											10					
2-ЭГА			70	70	70	70	75	60	60							
ММА															20	15
$M_{ср}$			**169**	**169**	**169**	**192**	**171**	**174**	**174**	**167**	**172**	**167**	**164**	**175**	**162**	**171**
Температура стеклования, ^{o}C			**- 41**	**- 41**	**- 41**	**- 47**	**- 44**	**- 42**	**- 42**	**-13**	**-29**	**- 52**	**- 64**	**- 65**	**- 45**	**- 50**
Вязкость присадки (100 ^{o}C), сСт		≤10000							1455	10180		5441	2542	4896	2841	1990
Акт. в-во, % масс. (по загрузке)			50	50	50	50	50	50	50	40	50	50	50	50	40	40
Растворитель			**И-20**	**И-20**	**И-20**	**И-20**	**И-20**	**И-20**	**И-20**	**И-20**	**И-20**	**И-20**	**И-20**	**И-20**	**И-20**	**И-20**
Концентрация, % масс.	**присадка**		7,22	8,12	7,4	7,4	7,4	5,7	6,90	6,1	4,6	4,47	5,3	4,6	6,5	5,8
	акт. в-во (загр.)		3,61	4,06	3.7	3,7	3,7	2,85	3,45	2,44	2,3	2,24	2,65	2,3	2,6	2,32
Вязкость масла, сСт	**+ 50 ^{o}C**	≥ 10,0	10,25	9,88	9,97	10,02	10,06	10,19	10,41	10,30	10,08	10,3	10,1	10,2	10,5	10,1
	- 40 ^{o}C	≤ 1500	1481	1459	1434	1274	1510	1463	1606	959	1116	1530	1586	1648	1386	1398
Стабильность, %	**БОШ**									21,0	28,2	15,1	10,8	13,0		
	УЗДН							40,7				44,0	41,0	45,0		
Температура застывания, ^{o}C							-60	-62	-60	-60	-60	-60	- 70	- 70	< -64	< -64
Плотность при 20°C, г/см^{3}		≤ 0,865	0,86	0,86	0.86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,87	0,87	0.86	0,86	0,87	0,86	0,87
Температура вспышки, ^{o}C		≥ 135					128	128	127							

В четвертой главе, названной «**Разработка полиметакрилатных присадок для топлив**», проведено исследование влияния состава сополимеров на основе алкилметакрилатов на их депрессорные свойства в дизельных топливах.

Установлено, что на эффективность полиметакрилатных депрессоров большое влияние оказывает длина алкильных заместителей в алкилметакрилатах, обусловливающих сродство полимера к парафинам и наличие полярных сомономеров, влияющих на растворимость полиметакрилатного сополимера в углеводородной среде и силу электростатического отталкивания.

Изучение механизма действия депрессорных присадок в дизельных топливах дало понять важность растворимости полимера в дизельном топливе и сродства к кристаллизующимся н-алканам. Если в случае с алкилметакрилатами эти свойства (растворимость в дизельном топливе и сродство к кристаллизующимся н-алканам) регулируются длиной алкильных радикалов и расстоянием между этими радикалами, то в случае с сополимерами этилена с винилацетатом – молекулярной массой и содержанием винилацетата в полимере.

Полученные спектры исходного дизельного топлива, отфильтрованных, при температуре -15 °С, н-алканов (твердая фаза) и фильтрата приведены на рисунках 4 и 5.

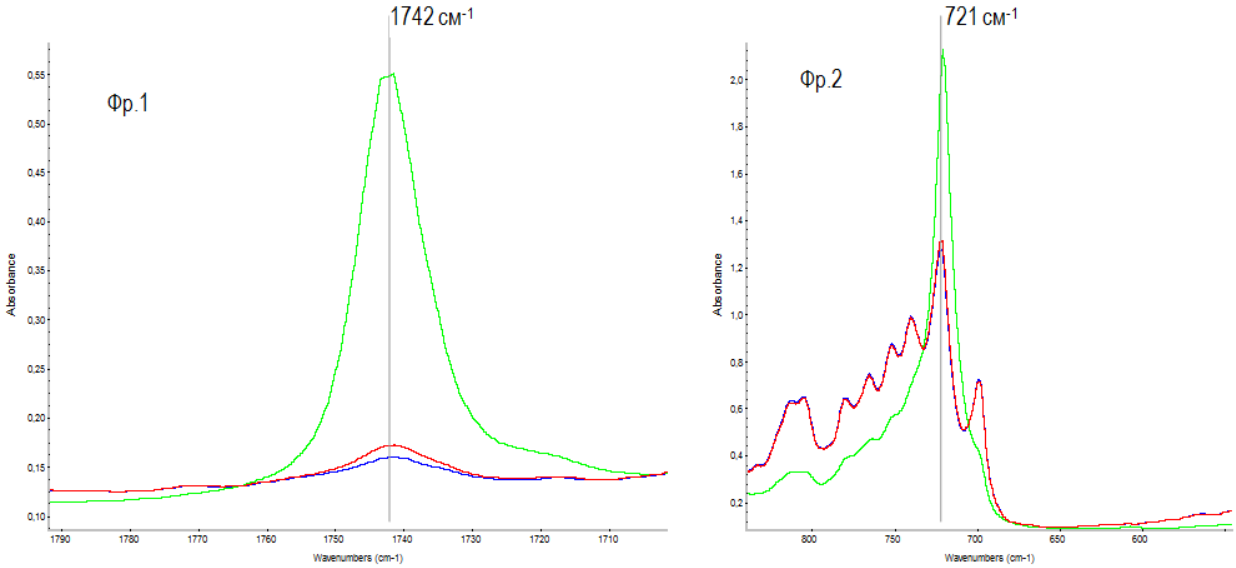


Рисунок 4 Фрагменты ИК – спектров исходного топлива (красная линия), фильтрата (синяя линяя) и твердой фазы (зеленая линия) в присутствии депрессора типа ЭВА

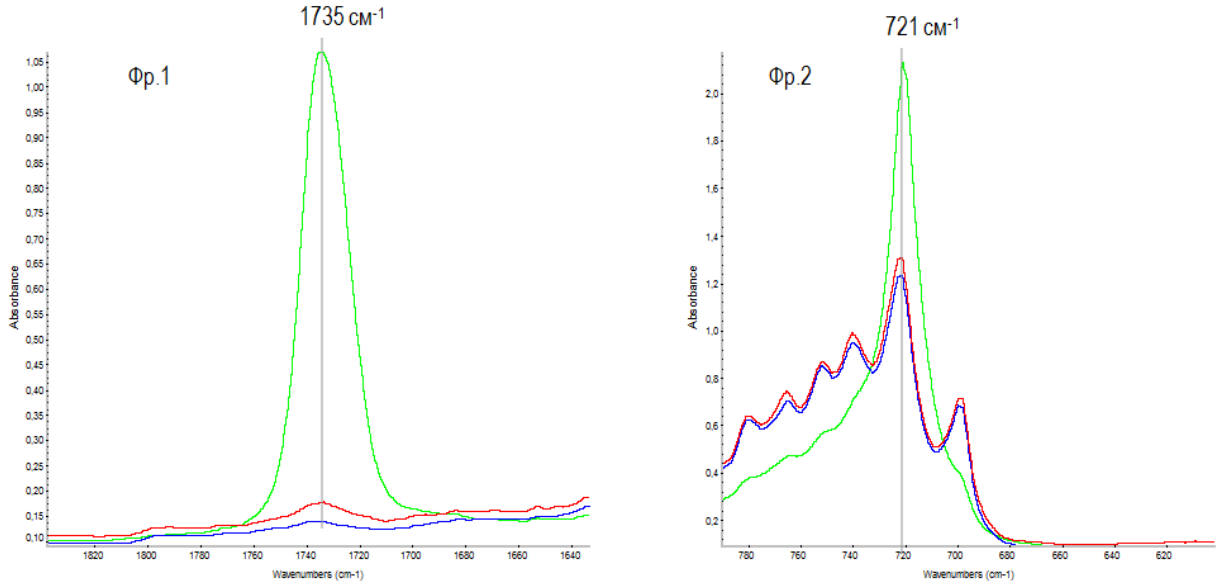


Рисунок 5 Фрагменты ИК – спектров исходного топлива (красная линия), фильтрата (синяя линяя) и твердой фазы (зеленая линия) в присутствии депрессора типа АМА

Из приведённых выше спектров видно (рис. 4), что концентрация депрессорной присадки в твёрдой фазе в 15 раз выше, чем в фильтрате, но, так как самой твёрдой фазы сравнительно немного, (2.1% масс.) уменьшение концентрации депрессора в фильтрате, по сравнению с исходным раствором, не так значительно (32%).

Расчёт показывает, что содержание образца депрессорной присадки типа АМА в твёрдой фазе и фильтрате различается гораздо больше, чем в случае с ЭВА депрессором – более чем в 70 раз (рис. 5). Т.е. полиалкилметакрилатная присадка вся, с первыми появившимися кристаллами н-алканов, уходит в твердую фазу. Другими словами, такие депрессоры взаимодействуют с первыми появившимися кристаллами н-алканов, тем самым снижая $T_{пом}$, исчерпываются, а предельная температура фильтруемости (ПТФ) и $T_{заст}$ снижаются по инерции. А сополимер этилена с винилацетатом концентрируется в твердой фазе постепенно, при понижении температуры, тем самым влияя на широкое распределение кристаллизующихся н-алканов. Это говорит о том, что присадки типа ЭВА представляют собой смесь из различных фракций.

При попытке выделить из твёрдой фазы н-алканы – выделенная твёрдая фаза обоих образцов отпрессовывалась между слоями фильтровальной бумаги при комнатной (23°С) температуре. Наблюдали следующее: притом, что масса очищенного парафина в обоих случаях составляла ~ 80% от исходной, содержание депрессора в парафине из образца №1 (ЭВА депрессор) практически не изменилось, в то время как в отпрессованном н-алкане из образца №2 (АМА депрессор) оно уменьшилось более чем в 10 раз. Фрагменты спектров приведены на рисунке 6.

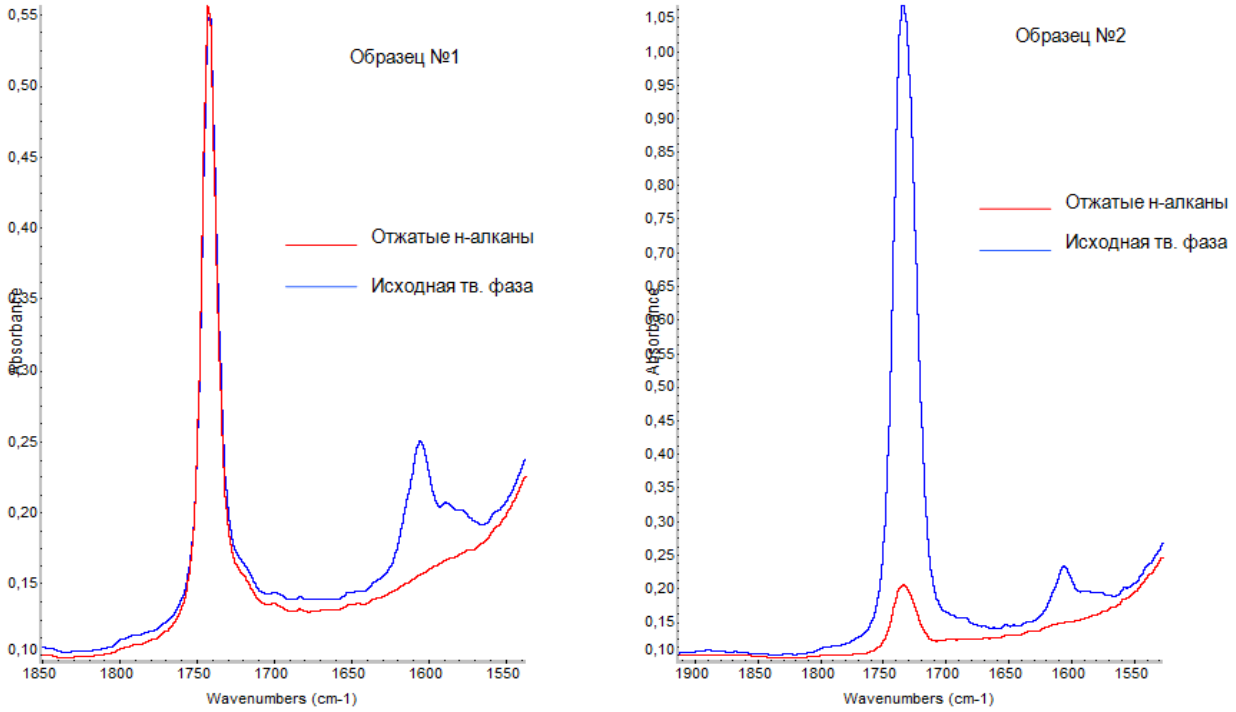


Рисунок 6 ИК – спектры исходной твердой фазы и отжатых н-алканов: *образец №1 – с присадкой типа ЭВА, образец №2 – с присадкой типа АМА*

Учитывая, что в присутствии депрессоров типа ЭВА кристаллы н-алканов обретают форму зерен, а в присутствии депрессоров типа АМА – игл, можно предположить, что сополимеры этилена с винилацетатом сокристаллизуясь с н-алканами, блокируют грань, по которой идет самый быстрый рост кристалла. В то время как алкилметакрилаты, создавая слой вокруг кристаллов н-алканов, блокируют те грани, по которым кристалл растет медленнее.

В качестве диспергаторов парафинов синтезировали жирноалифатические амины, которые получали алкилированием первичных и вторичных аминов α-олефинами с активированной двойной связью. В качестве олефинов использовались алкиловые эфиры акриловой или итаконовой кислот, содержащие алкильные радикалы C_{16} – C_{24}, а в качестве аминов – моноэтаноламин, полиэтиленполиамин, морфолин и др.

Исследование эффективности диспергаторов парафинов проводили методом седиментационной устойчивости. Из серии образцов самыми эффективными оказались 2, которым были присвоены товарные названия КД-25 и КД-27. Их сравнивали с диспергатором парафинов фирмы BASF Keroflux 3614. Результаты испытаний представлены в таблице 4.

Так, было показано, что добавление диспергаторов парафинов позволило сократить концентрацию депрессорной присадки на 20 % в случае с использованием образца КД-25 и Keroflux 3614 (лимитирующим принимали значение ПТФ = - 15ºС), и на 30 % в случае использования КД-27 (таблица 4).

Для внедрения диспергатора парафинов и пакета депрессорно-диспергирующих присадок на Бухарском НПЗ проводился ряд анализов. По

показателю ПТФ необходимо было достижение значений минус 15 °С для марки ЭКО-З-1, минус 25 °С для марки ЭКО-З-2 и минус 35 °С для ЭКО-З-3.

Таблица 4

Анализ седиментационной устойчивости дизельного топлива при холодном хранении с использованием пакета депрессорно-диспергирующих присадок

Пакет депрессорно – диспергирующих присадок	Конц., % масс.	До хранения		После хранения			
		$T_{пом}$, °С	ПТФ, °С	Верхний 20 %-ный слой		Нижний 20 %-ный слой	
				$T_{пом}$, °С	ПТФ, °С	$T_{пом}$, °С	ПТФ, °С
Keroflux 3614	0,015	- 3	- 16	- 4	- 17	- 1	- 16
Keroflux 6100	0,09						
Keroflux 3614	0,015	- 3	- 15	- 3	- 15	- 2	- 14
Keroflux 6100	0,08						
Keroflux 3614	0,015	- 3	- 13	- 4	- 14	- 1	- 13
Keroflux 6100	0,07						
КД-25	0,01	- 3	- 18	- 4	- 19	- 2	- 17
Keroflux 6100	0,09						
КД-25	0,01	- 3	- 16	- 3	- 17	- 3	- 15
Keroflux 6100	0,08						
КД-25	0,01	- 3	- 14	- 5	- 16	- 1	- 13
Keroflux 6100	0,07						
КД-27	0,01	- 3	- 17	- 3	- 17	- 2	- 16
Keroflux 6100	0,09						
КД-27	0,01	- 3	- 16	- 3	- 17	- 1	- 14
Keroflux 6100	0,08						
КД-27	0,01	- 3	- 15	- 5	- 16	- 2	- 13
Keroflux 6100	0,07						

Для улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива и производства, зимних его марок на Бухарском НПЗ сегодня применяются присадки концерна BASF: депрессорная присадка Keroflux 6180 и диспергатор парафинов Keroflux 3614. В качестве диспергаторов парафинов нами были предложены образцы: КД-25 и КД-27. Результаты исследования эффективности данных присадок представлены в таблице 5.

Из таблицы 5 видно, что Keroflux 3614 оказалась эффективной при концентрации 0,01 % масс. в сочетании с депрессором 4 к 1. При понижении концентрации депрессора седиментационной устойчивости не наблюдалось. Диспергатор парафинов КД-27 оказался эффективным при концентрации 0,01 % масс. в сочетании с депрессором 3 к 1. Т.е. использование этого диспергатора парафинов позволило сократить концентрацию депрессора на 25 % по отношению к предыдущей паре. Соответственно общая эффективная концентрация пакета присадок снизилась на 20 %.

Диспергатор парафинов КД-25 не давал седиментационной устойчивости в паре с Keroflux 6180, т.е. был не совместим с этим депрессором, несмотря на то, что эффективно работал с Keroflux 6100 (табл. 5).

В связи с этим можно говорить о том, что в ходе проведенных исследований получен диспергатор парафинов (КД-27), который не только позволил снизить общую концентрацию пакета депрессорно-диспергирующих присадок (т.е. является более эффективным, чем Европейский аналог), но также оказался эффективен в сочетании с разными депрессорными присадками, т.е. показал универсальные свойства.

Таблица 5

Анализ седиментационной устойчивости дизельного топлива при холодном хранении с использованием пакета депрессорно-диспергирующих присадок

Пакет депрессорно – диспергирующих присадок	**Конц., % масс.**	**До хранения**		**После хранения**			
		$T_{пом}$, °C	**ПТФ, °C**	**Верхний 20 %-ный слой**		**Нижний 20 %-ный слой**	
				$T_{пом}$, °C	**ПТФ, °C**	**$T_{пом}$, °C**	**ПТФ, °C**
Keroflux 3614	0,01	- 9	- 29	- 11	- 31	- 8	- 27
Keroflux 6180	0,04						
Keroflux 3614	0,01	- 9	- 28	- 11	- 32	- 6	- 26
Keroflux 6180	0,03						
КД-25	0,01	- 9	- 29	- 16	- 33	1	- 18
Keroflux 6180	0,04						
КД-25	0,01	- 9	- 27	- 14	- 30	0	- 15
Keroflux 6180	0,03						
КД-27	0,01	- 9	- 30	- 11	- 32	- 5	- 24
Keroflux 6180	0,04						
КД-27	0,01	- 10	- 27	- 11	- 29	- 8	- 26
Keroflux 6180	0,03						

В пятой главе, названной «**Разработка процесса депарафинизации минеральных масел с использованием модификаторов кристаллов парафинов на основе полиметакрилатов**» воспроизведен процесс депарафинизации и проведены исследования по вовлечению в процесс «модификатора кристаллов парафинов» (МКП), предназначенного для изменения формы кристаллов с тем, чтобы облегчить их фильтрацию из раствора сырья.

Как видно из результатов, приведенных в таблице 6 вовлечение 0,2 % масс. модификатора кристаллов парафинов типа «Д-310» в рафинат II фракции привело к снижению содержания масла в гаче на 0,6 %.

Как видно из таблицы 7 вовлечение уже 0,05 % масс. модификатора кристаллов парафинов типа «Д-310» в рафинат остаточный при одной

ступени депарафинизации привело к снижению содержания масла в петролатуме более чем в два раза.

Таблица 6

Результаты депарафинизации рафината II с вовлечением МКП типа «Д-310»

№	Наименование показателей	Фактические данные		
		рафинат II фр.	**рафинат II + 0,1% «Д-310»**	**рафинат II + 0,2% «Д-310»**
1.	Время накопления 150 мл фильтрата, сек	24,6	26,4	28,4
2.	Время промывки, сек	270	234	287
3.	Выход деп.масла, % на рафинат	83,4	86,2	85,8
4.	Выход гача, % на рафинат	13,6	12,2	13,4
5.	Качество деп.масла: а) Вязкость кинематическая при 40 ^{0}С, сСт при 100 ^{0}С, сСт	 21,81 4,24	 20,51 4,10	 22,04 4,35
	б) Температура застывания, ºС	**-11**	-11	**-19**
6.	Качество гача: а) Температура плавления, ºС б) Содержание масла, %	 **50,0** **5,3**	 49,6 5,4	 **51,0** **4,7**

Таблица 7

Результаты депарафинизации рафината ост. с вовлечением МКП «Д-310»

№	Наименование показателей	Фактические данные		
		рафинат остат-й	**рафинат ост. + 0,05% «Д-310»**	**рафинат ост. + 0,1% «Д-310»**
1.	Время накопления 150 мл фильтрата, сек	50	95	84
2.	Время промывки, мин	124	211	174
3.	Выход деп.масла, % на рафинат	83,2	84,0	83,4
4.	Выход петролатума, % на рафинат	12,2	12,8	13,8
5.	Качество деп.масла: а) Вязкость кинематическая при 100 ^{0}С, сСт	 -	 -	 -
	б) Температура застывания, ºС	**-6**	**-9**	-10
6.	Качество петролатума: а) Температура плавления, ºС б) Содержание масла, %	 **61,2** **14**	 **62,8** **6**	 62,0 7

Более существенный эффект по сравнению с деперафинизацией рафината II-фракции связан, по-видимому, с тем, что, являясь полимерным соединением – модификатор кристаллов парафинов обладает высокой молекулярной массой и соответственно имеет лучшее сродство с высокомолекулрными нормальными алканами рафината остаточной фракции.

В шестой главе, названной «**Разработка нового состава осевого масла с использованием депарафинизированных компонентов и полиметакрилатов**» разработаны следующие составы образцов осевого масла: **Образец №1 -** Деп.масло II фракции - 84%, Деп.масло остаточное - 15%, Присадка ЦД-7 - 0,3%, Депрессорная присадка - 0,7%; **Образец №2 -** Деп.масло II фракции - 73%, Деп.масло остаточное - 26%, Присадка ЦД-7 - 0,3%, Депрессорная присадка - 0,7%.

Были проведены лабораторные испытания, представленных опытных образцов осевого масла (по 0,5 кг) в ЦЗЛ Ферганского НПЗ, в том числе на четырехшариковой машине трения. Результаты сравнительных испытаний приведены в таблице 8.

Как видно из представленных данных, индустриальное масло И-40А обладает приемлемыми значениями температуры вспышки и кинематической вязкости, однако не удовлетворяет требованиям температуры застывания и противоизносных свойств.

Таблица 8

Сравнительные результаты лабораторных испытаний образцов осевого масла

Наименование	**Норма по ГОСТ 610 для марки «З»**	**Масло И-40А**	**Образец №1**	**Образец №2**
Температура вспышки °С, не ниже	125	210	148	170
Вязкость кинематическая при 50ºС, сСт, не ниже	22	51-75	19,3	26,8
Температура застывания, °С, не выше	-40	-15	-45	-41
Диаметр пятна износа (Ди) при испытании на 4-х шариковой машине трения при времени 30 мин, в мм	-	2,7	0,54	0,36

Образец № 1 осевого масла, обладает низкой температурой застывания – минус 45ºС и хорошими противоизносными характеристиками, однако показатель кинематической вязкости находится ниже требуемого значения. Образец № 2 отвечает всем требованиям осевого масла, к тому же по противоизносным характеристикам превосходит масло И-40А в 7,5 раза.

С целью выявления, физических изменений, протекающих при эксплуатации осевого масла с высокой нагрузкой, определены температуры полиморфных превращений, в процессе нагревания масел.

Полученные графики термоаналитических исследований масла И-40А и осевого масла представлены на рисунках 7 и 8.

Экзотермические эффекты при 352ºС, 545ºС и 865ºС характеризуют протекание сложных полиморфных превращений, при реализации которых происходит резкое изменение термогравиометрии (ТГ) в сторону понижения веса более 69%. По кривым ДТА и ТГ видно, что разложение масла И-40А начинается с 243ºС.

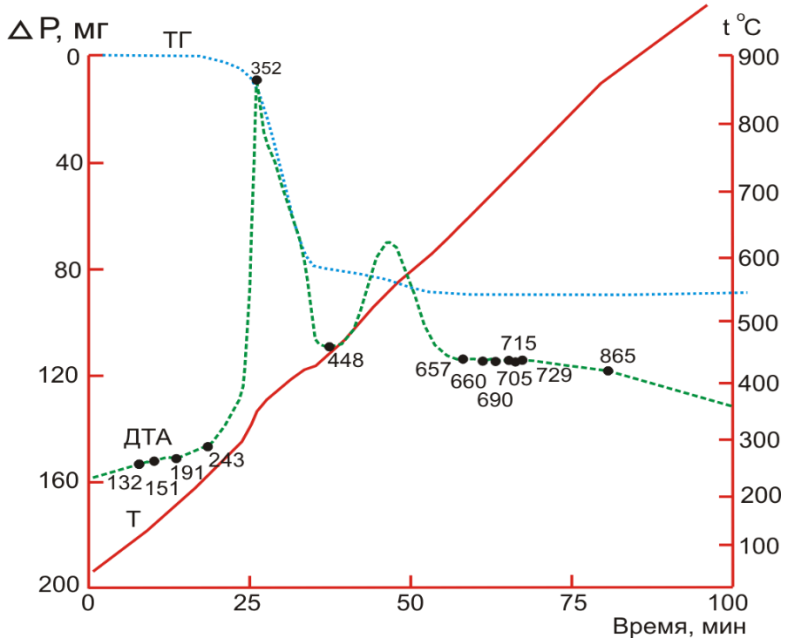


Рисунок 7 Графики термоаналитических исследований масла И-40А

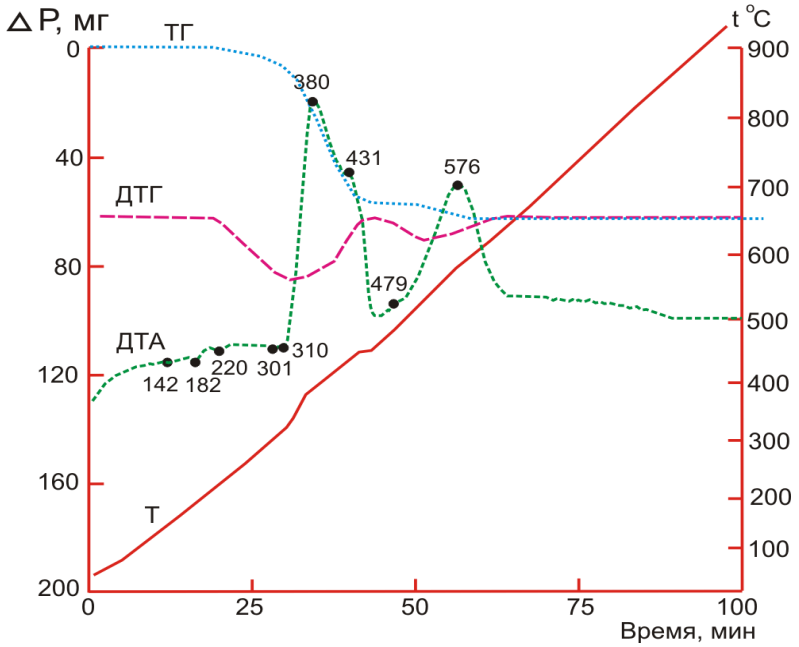


Рисунок 8 Графики термоаналитических исследований осевого масла

Проведенные сравнительные термоаналитические исследования образцов масла И-40А и нового осевого масла показали, что начальная температура разложения, при работе в условиях тяжелонагруженных узлов трения, в процессе эксплуатации в буксах осей колесных пар локомотивов, осевое масло превышает масло И-40А на 67ºС (310ºС против 243ºС по кривым ДТА). При этом, если потеря массы до 400ºС (по кривым ТГ) масла И-40А, за счет термодеструктивного разложения составляет 61,18%, то потеря массы осевого масла до этой температуры составляет 24,73%.

Заключение

1. Разработана принципиально новая технология производства полиметакрилатных присадок, являющаяся безотходной, с низкой энергоемкостью и высоким качеством получаемого продукта.
2. Показано, что на депрессорные характеристики полиметакрилатов в масле оказывает влияние не только молекулярная масса полимера, но и его температура кристаллизации. Оптимальной длиной радикалов в алкилметакрилатах – депрессорах для масел, является значение $C_{12\text{-}18}$.
3. Изучено влияние полидисперсности полиалкилметакрилатов на депрессорные характеристики синтезируемой присадки. Предложена схема подачи сырья в реактор, позволяющая регулировать полидисперсность присадки и влиять на ее депрессорную эффективность в маслах.
4. Разработаны новые полиметакрилатные депрессорные присадки для масел, которые по своим свойствам превосходят российский аналог ПМА-Д и европейский аналог SAP-110.
5. Установлено, что снижение температуры стеклования молекул загустителей в указанном ряду полимеров приводит к повышению их термодинамического сродства к загущаемому маслу при низких температурах, что и является причиной роста вязкости загущенного масла.
6. Разработан новый загуститель для гидравлического масла ВМГЗ, состоящий из 55 % масс. АМА $C_{12\text{-}18}$, 30 % масс бутилакрилата и 15 % масс. метилметакрилата, который отвечает всем техническим требованиям.
7. Впервые разработан новый диспергатор парафинов, представляющий собой алкил-β-аминопропионат, получаемый алкилированием первичных и вторичных аминов н-алкиловыми эфирами акриловой кислоты.
8. Рекомендован пакет депрессорно-диспергирующих присадок, который позволил на базе летнего дизельного топлива Бухарского НПЗ марки ЭКО-Л, получить ДЗ марки ЭКО-З-1 по Государственному стандарту Узбекистана O'zDSt1134:2007 с изм. №2.
9. Изучен механизм действия депрессорных присадок на основе сополимеров этилена с винилацетатом и на основе сополимеров алкилметакрилатов с полярными мономерами. Который заключается в том, что сополимеры этилена с винилацетатом, сокристаллизуясь с н-алканами

блокируют грань, по которой происходит самый быстрый рост кристалла, а алкилметакрилаты, создавая слой вокруг кристаллов н-алканов, блокируют грани, по которым происходит более медленный рост.

10. Впервые разработан модификатор кристаллов парафинов на основе алкилметакрилатов, позволяющий интенсифицировать процесс депарафинизации масел.

11. Впервые разработан новый состав осевого масла, состоящий из депарафинизированного масла II фракции - 73 %, депарафинизированного остаточного масла - 26 %, противоизносной присадки ЦД-7 - 0,3 %, алкилметакрилатной депрессорной присадки - 0,7 %.

SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC DEGREE DSc.30.08.2019.K/T.87.01
TASHKENT RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY

INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

MUKHTOROV NURIDDIN SHAMSHIDINOVICH

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR PRODUCING NEW COMPOSITIONS OF OILS AND DIESEL FUEL WITH APPLICATION OF POLYALKYL METHACRYLATES

02.00.14 - Technology of organic substances and materials based on them

ABSTRACT OF DISSERTATION

DOCTOR OF TECHNICAL SCIENCES (DSc)

Tashkent-2019

The title of the dissertation Doctor of sciences (DSc) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2019.4.DSc/T161

The dissertation has been carried out at the Institute of General and Inorganic Chemistry.

The abstract of the dissertation is posted in three languages (uzbek, russian, english (resume)) on the scientific website www.ionx.uz and on the website of «ZiyoNet» Information and educational portal www.ziyonet.uz .

Research consultant:	**Hamidov Bosit Nabiyevich** doctor of technical sciences, professor
Official Opponents:	**Akbarov Hamdam Ikramovich** doctor of chemical sciences, professor
	Makhsumova Aytura Siddikovna doctor of chemical sciences, professor
	Yunusov Mirahmad Pulatovich doctor of technical sciences, professor
Leading organization:	**Tashkent state technical university** **SUE «Fan va taraqqiyot»**

The defense of the dissertation will take place on «___» _____ 2019 at «____» at the meeting of Scientific council on awarding scientific degree of DSc.30.08.2019.K/T.87.01 at the Tashkent research institute of chemical technology. Address: 111116, Tashkent region, Tashkent district, Ibrat village, Shurobozor p/o Tel.: +99895-199-22-43, e-mail: gup_tniixt@mail.ru.

The dissertation can be reviewed at the Information Resource Centre of the Tashkent research institute of chemical technology, (its registered number is №___). Address: 111116, Tashkent region, Tashkent district, Ibrat village, Shurobozor p/o Tel.: +99895-199-22-43, e-mail: gup_tniixt@mail.ru.

The abstract of the dissertation was mailed by «__» _____ 2019

(mailing report № __ dated «_» _____ 2019).

T.Zh.Kodirov
Chairman of Scientific council
on awarding of scientific degree,
Doctor of Technical Sciences, professor.

Sh.D.Shirinov
Scientific Secretary of the Scientific Council for the
award of an academic degree**,** PhD Tech.

H.S.Beknazarov
Chairman of the Scientific Seminar at the Scientific
Council for the awarding of scientific degree,
Doctor of Technical Sciences, Senior Researcher

INTRODUCTION (abstract of DSc dissertation)

The aim of the research work. Development of new compositions of oils and fuels, using polymethacrylate additives obtained by energy-efficient and waste-free technology.

The objects of the research. Method of synthesis of polymethacrylates, composition, structure and physico-chemical properties of alkyl methacrylate copolymers, mechanism of action of depressor additives, physico-chemical and operational characteristics of fuels and oils, process of oil dewaxing.

The scientific novelty of the thesis research is as follows:

for the first time for the production of monomers of polymethacrylates, the process of re-eterification of methyl methacrylate with appropriate fatty alcohols in the presence of a catalyst – sodium borohydride, using as an azeotrope – an oil solvent of 63/75 fraction at temperatures of 70-100ºC, is proposed;

it was found that the optimal length of radicals in alkyl methacrylates-depressors for oils is C_{12-18};

the influence of polydispersity of polyalkyl methacrylates on the performance characteristics of the synthesized depressor additive for oils is shown;

a method of feed into the reactor is proposed, which allows to regulate the polydispersity of the additive and influence its efficiency in oils;

it was found that the decrease in the glass transition temperature of thickener molecules in the specified series of polymers leads to an increase in their thermodynamic affinity for the thickened oil at low temperatures, which is the reason for the increase in the viscosity of the thickened oil;

a fundamental difference in the mechanisms of action of depressor additives based on ethylene copolymers with vinyl acetate, which co-crystallize with n-alkanes and block the fastest growing face of the crystal, and polyalkyl methacrylate additives, which are sorbed on the surface of n-alkane crystals and block the faces growing slower;

for the first time, a paraffin crystal modifier based on alkyl methacrylates was developed, which allows to intensify the process of dewaxing oils;

it is shown that the modified MCP crystals take the form of needles, which greatly facilitates their filtration.

Implementation of the research results. Based on the obtained scientific data on obtaining new compositions of oils and fuels with the use of alkyl methacrylate:

obtained a patent of the Federal service for Intellectual property of the Russian Federation for the invention of a paraffin dispergatoor, a method for its preparation and a fuel composition containing it (№ RU 2561279 C1. 2014). As a result, the developed paraffin dispergator provided the necessary level of sedimentation stability of Bukhara refinery diesel fuel in cold storage conditions;

obtained a patent of the Intellectual property Agency of the Republic of Uzbekistan for the invention of axial oil for axle and motor-axial units (№ 05355 IAP. 2017). As a result, this invention made it possible to improve the anti-wear and low-temperature properties of the oil.

obtained a patent of the Intellectual property Agency of the Republic of Uzbekistan for the invention of axial oil for axle and motor-axial units (№ IAP 05694 2018). As a result, this invention made it possible to obtain a winter brand of axial oil;

a depressor additive for oils and a modifier of paraffin crystals based on alkyl methacrylates, produced via new technology, implemented in production on Ferghana refinery (Reference og JSC “Uzbekneftegaz” No. 03/17-1/750 dated November 27, 2019). As a result, the dewaxing process was improved, which resulted in increasing of dewaxed oil production up to 0,8 % wt.

The structure and volume of the thesis. The dissertation consists of an introduction, six chapters, a conclusion, a list of references and appendices. The volume of the dissertation is 200 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST of PUBLISHED WORKS
I бўлим (I часть; I part)

1. В.М.Капустин, Н.Ш.Мухторов, Ш.М.Сайдахмедов, С.Ф.Фозилов, Б.Н. Хамидов. Нефти қайта ишлаш кимёси ва технологияси // Монография, - Ташкент, “Парадигма”, - 2017. - 487с.

2. Н.Ш. Мухторов, С.А. Карпов, Ю.В. Горячев. О механизме действия депрессорных присадок к дизельным топливам // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. - Москва (Россия), 2014. №1. С.31-35. (02.00.00; №16)

3. Н.Ш. Мухторов, Г.Р.Нарметова, М.М.Мирзаева, Б.Н. Хамидов. Фенолы из смол горючих сланцев для ингибирования осадкообразования дизельного топлива // Узбекский журнал нефти и газа. –Ташкент. -2015. №3. - С. 50-54. (02.00.00; №7)

4. Н.Ш. Мухторов, Ш.М. Сайдахмедов, Б.Н. Хамидов, А.Т. Давронов, И.А.Рахимов. Разработка технологии производства масел пластификаторов шинных резин // Узбекский журнал нефти и газа – Ташкент, -2016. №1. – С. 49-52. (02.00.00; №7)

5. Н.Ш.Мухторов, Б.Н.Хамидов, Б.Х.Убайдуллаев. Разработка инновационных технологий получения топлив и масел с улучшенными эксплуатационными свойствами // Узбекский журнал нефти и газа. – Ташкент, Спец. выпуск. -2016. -С.148-154. (02.00.00; №7)

6. Н.Ш.Мухторов, Б.Н. Хамидов, Б.Х.Убайдуллаев. Механизм действия и синтез депрессорной присадки на основе алкилметакрилатов для дизельного топлива и масел // Научно-технический журнал ФерПИ. – Фергана, - 2016. №2. -С. 183-185. (05.00.00; №20)

7. Н.Ш.Мухторов, Б.Н. Хамидов, Б.Х.Убайдуллаев. Синтез депрессорной присадки на основе алкилметакрилатов и механизм ее действия в дизельных топливах и маслах // Узбекский журнал нефти и газа. – Ташкент, -2016. № 2. -С.53-55. (02.00.00; №7)

8. Н.Ш.Мухторов, Б.Н. Хамидов, Б.Х.Убайдуллаев. Разработка и практическое использование диспергатора парафина для дизельного топлива // Узбекский химический журнал. –Ташкент, №5. -2016. -С. 84-89. (02.00.00; №6)

9. Н.Ш.Мухторов, Б.Н. Хамидов, Б.Х.Убайдуллаев, С.В. Джиянбаев. Использование депрессорных присадок для совершенствования технологии получения дизельного топлива и смазочных материалов // Научно-технический журнал ФерПИ. – Фергана, -2017. №2. том 21. -С. 100-103. (05.00.00; №20)

10. Н.Ш.Мухторов, Б.Н. Хамидов, Б.Х.Убайдуллаев. Эффективность использования депрессорных присадок в дизельном топливе и смазочных

маслах // Узбекский журнал нефти и газа. – Ташкент, 2017. №2. –С. 32-33. (02.00.00; №7)

11. Н.Ш.Мухторов, Б.Н. Хамидов, Б.Х.Убайдуллаев, С.Х.Ганиева. Улучшение низкотемпературных свойств дизельного топлива с использованием различных композиций присадок // Узбекский научно-технический и производственный журнал «Композиционные материалы», -Ташкент, -2017. № 2. –С. 46-49. (02.00.00; №4)

12. Н.Ш.Мухторов, Б.Н. Хамидов, Б.Х.Убайдуллаев, В.М.Капустин. Производство дизельных топлив утяжеленного и узкого фракционного состава с вовлечением депрессорных присадок // Узбекский журнал нефти и газа. – Ташкент, -2017. №3. –С. 38-40. (02.00.00; №7)

13. N.Sh. Mukhtorov**.** Development of innovative technologies for the production of fuels and oils with improved performance properties. Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. - Vienna (Austria), -2018. № 5-6. - С.45-48. (02.00.00; №2)

14. Н.Ш.Мухторов, Б.Н. Хамидов, Б.Х.Убайдуллаев, С.Х.Ганиева. Сравнительные термоаналитические свойства нового состава осевого масла из местного сырья для буксов осей колесных пар локомотивов // Узбекский научно-технический производственный журнал "Композиционные материалы". -2019, №4, -С. 40-43. (02.00.00; №4)

15. М.А. Чугунов, Н.Ш.Мухторов, А.Г. Рыбин, А.С. Меджибовский, А.С. Колокольников, А.В.Дементьев. Диспергатор парафинов, способ его получения и топливная композиция, его содержащая. Патент РФ RU 2 561 279 C1. 19.09.2014 г.

16. Б.Н.Хамидов, Н.Ш.Мухторов, Б.Х.Убайдуллаев, Р.Э.Бахрамов, М.Ю.Суконкин, Г.Х.Мусаева. Осевое масло для буксовых и моторно-осевых узлов (Л). Патент РУз № IAP 05355. 15.02.2017г.

17. Н.Ш.Мухторов, Б.Н.Хамидов, Б.Х.Убайдуллаев, Р.Э.Бахрамов, М.Ю.Суконкин, Р.А.Хамидов, Р.С.Абдукаримов, Ш.Б.Хамидов. Осевое масло для буксовых и моторно-осевых узлов (З). Патент РУз № IAP 05694. 19.10.2018 г.

II бўлим (IIчасть; II part)

18. Н.Ш.Мухторов. Исследование свойств нефтепродуктов при пониженных температурах с целью применения их в инновационнқх разработках // Республиканская научно-техническая конференция «Переработка нефти и газа, альтернативное топливо». Тезисы докладов. Ташкент. -2016. -С. 110-114.

19. Н.Ш.Мухторов, Р.А.Хамидов, Б.Н. Хамидов, Б.Х.Убайдуллаев. Получение смазочных масел с улучшенными эксплуатационными характеристиками регулированием их состава // Республиканская научно-

техническая конференция «Перспективы развития композиционных и нанокомпозиционных материалов». Тезисы докладов. Ташкент. -2016. -С. 203-204.

20. Н.Ш.Мухторов, Б.Н. Хамидов, Б.Х.Убайдуллаев, С.Х.Ганиева. Разработка композиций пакета депрессорно-диспергирующих присадок для дизельного топлива и масел // Республиканская научно-техническая конференция «Перспективы развития композиционных и нанокомпозиционных материалов». Тезисы докладов. Ташкент. -2016. -С. 204-206.

21. Н.Ш.Мухторов, Б.Н.Хамидов, Б.Х.Убайдуллаев. Разработка и внедрение новых композиций смазочных материалов с использованием депрессорно-диспергирующих присадок // Республиканская научно-техническая конференция «Перспективы развития композиционных и нанокомпозиционных материалов». Тезисы докладов. Ташкент. -2016. -С. 206-208.

22. Н.Ш.Мухторов, Б.Н.Хамидов, Б.Х.Убайдуллаев. Синтез и использование разработанного диспергатора парафина в пакете присадок для дизельного топлива // Республиканская научно-техническая конференция «Переработка нефти и газа, альтернативное топливо». Тезисы докладов. Ташкент. -2016. -С. 108-109.

23. Н.Ш.Мухторов, Б.Н. Хамидов, Б.Х.Убайдуллаев, В.М.Капустин. Производство дизельных топлив утяжеленного и узкого фракционного состава с улучшенными физико- химическими свойствами // Международная научно-техническая конференция «Инновационные разработки в сфере химии и технологии топлив и смазывающих материалов». Тезисы докладов. Бухара. -2017. – С. 153-157.

24. Н.Ш.Мухторов, С.Ф.Фозилов, Ш.М.Сайдахмедов, Х.Р.Латипов, Б.А.Мавлонов, Ш.Ж.Кобилов. Разработка технологии получения депрессорных присадок для дизельных топлив с использованием вторичных побочных отходов из местного сырья // Международная научно-техническая конференция «Инновационные разработки в сфере химии и технологии топлив и смазывающих материалов». Тезисы докладов. Бухара. -2017. – С. 138-140.

25. Н.Ш.Мухторов, Б.Р. Махкамов, Б.Н.Хамидов, Б.Х.Убайдуллаев. Разработка и внедрение раствора для очистки поверхности пластин титановых теплообменников // Международная научно-техническая конференция «Инновационные разработки в сфере химии и технологии топлив и смазывающих материалов». Тезисы докладов. Бухара. -2017. – С. 200-203.

26. N.Sh. Mukhtorov, B.N.Hamidov, S.F.Fozilov, Kh.P.Latipov, Kh.S. Fozilov. Production of diesel fuels with improved low-temperature properties with

depressor additives synthesized on the basis of heterocyclic ethers of acrylic acids // II Международная научно-техническая конференция «Инновационные разработки в сфере химии и технологии топлив и смазывающих материалов». Тезисы докладов. Бухара. -2017. – С. 265-267.

27. Н.Ш.Мухторов, Б.Н. Хамидов, Б.Х.Убайдуллаев. Сравнительный термический анализ осевого масла ОМ-Уз-Л для смазывания буксов осей колесных пар локомотивов // III Международная научно-техническая конференция «Инновационные разработки в сфере химии и технологии топлив и смазывающих материалов» Тезисы докладов. Ташкент. -2019. - С. 218-221.

28. Н.Ш.Мухторов, Ш.М.Сайдахмедов, Т.К.Худойкулов. Экономические перспективы модернизации Ферганского НПЗ. // III Международная научно-техническая конференция «Инновационные разработки в сфере химии и технологии топлив и смазывающих материалов» Тезисы докладов. Ташкент. -2019. - С. 55-57.

Автореферат «Ўзбекистон кимё журнали» таҳририятида таҳрирдан ўтказилди.