

XITUZAN VA AKRIL-STIROL SOPOLIMERLARI ASOSIDAGI DEPRESSOR QO'NDIRMALARNING BIODIZEL YOQILG'ISINING QUYI HARORATLI XOSSALARIGA TA'SIR MEXANIZMI

Saidov J.E., Ixtiyarova G.A.

Toshkent davlat texnika universiteti

Annotatsiya: Maqolada xitozan va akril kislota (metakril kislota) – stirol asosida sintez qilingan sopolimer depressor qo'ndirmalarning gidrotozalangan dizel yoqilg'isining quyi haroratli xossalariga ta'sir mexanizmi tadqiq etilgan. Depressor prisadkalarining n-parafin uglevodorodlarining kristallanish jarayoniga ta'siri optik va polarizatsion mikroskopiya usullari yordamida o'rganilgan. Adsorbsiya, sokristallanish va nukleatsiya mexanizmlari asosida sopolimer qo'ndirmalar tarkibidagi funksional guruhlar – karboksil, amino, gidroksil va alkil radikallarning parafin kristallari morfologiyasiga ta'siri aniqlangan. Tadqiqot natijalari shuni ko'rsatdiki, 70:30 mol nisbatidagi Xz:AK:ST sopolimerning 0,3 mass.% miqdori dizel yoqilg'isining loyqalanish haroratini -5°C dan -12°C gacha, qotish haroratini -10°C dan -25°C gacha, filtrlanish chegaraviy haroratini -7°C dan -16°C gacha pasaytirishga erishilgan. Qo'ndirmalar yoqilg'ining asosiy fizik-kimyoviy xossalariga salbiy ta'sir etmasligi O'zDSt 989:2010 standart talablari asosida tasdiqlangan.

Kalit so'zlar: depressor qo'ndirma, xitozan, akril kislota, stirol, sopolimer, biodizel yoqilg'i, quyi haroratli xossalar, n-parafin kristallari, adsorbsiya, sokristallanish, nukleatsiya, polarizatsion mikroskopiya, loyqalanish harorati.

Kirish

Dizel yoqilg'isi transport, qishloq xo'jaligi va sanoatda keng qo'llaniladigan muhim energiya manbai hisoblanadi. Biroq, sovuq iqlim sharoitida yoqilg'i tarkibidagi n-parafin uglevodorodlari kristallanib, ignali va plastinkasimon kristallar hosil qiladi, bu esa yoqilg'ining loyqalanishi, filtrlash qobiliyatining yo'qolishi va muzlab qolishiga olib keladi [1]. n-Parafinlar sovuq sharoitda uch o'lchamli kristalli tarmoq hosil qilib, yoqilg'ining harakatchanligini to'liq yo'qotishiga sabab bo'ladi [2]. Depressor qo'ndirmalar (PPD) yoqilg'ining quyi haroratli xossalarini yaxshilashning eng samarali kimyoviy usuli sifatida tan olingan.

Hozirgi kunga qadar depressor prisadkalar sifatida etilen-vinilasetat sopolimerlari (EVA), polialkilmetakrilatlar (PMA), polialf-olefinlar (PAO) va ularning kompozitsiyalari keng tadqiq etilgan [3, 4]. Lekin azot saqlagan qutbli guruhlar – amid va imidazol guruhlar saqlagan sopolimerlar alohida e'tiborga sazovor, chunki ular n-parafin kristallari yuzasida kuchli adsorbsiya xususiyatiga ega [5]. Xitozan – tabiiy aminopolisaxarid biopolimer bo'lib, uning amino ($-\text{NH}_2$) va gidroksil ($-\text{OH}$) funksional guruhlar depressor samaradorligini oshirish uchun katta potentsialga ega [6].

Tadqiqotchilar uchta asosiy mexanizm orqali depressor qo'ndirmalarning n-parafin kristallariga ta'sirini ko'rsatishgan: adsorbsiya, sokristallanish va nukleatsiya [1, 7]. Adsorbsiyada prisadka molekulalari kristallar yuzasiga yopishib ularning o'sishini to'xtatadi. Sokristallanishda prisadkaning alkil zanjirlari parafin kristallariga o'rnalib hajmini kamaytiradi. Nukleatsiyada esa ko'p sonli kristallanish markazlari hosil bo'lib, mayda kristallar paydo bo'ladi [8]. Ushbu maqolada xitozan va akril (metakril) kislota – stirol asosida sintez qilingan sopolimer depressor qo'ndirmalarning gidrotozalangan dizel yoqilg'isiga ta'sir mexanizmi o'rganilgan.

Tadqiqot materiallari va usullari

Tadqiqotda xitozan (Xz, deasetillanish darajasi 85%, $M_w \approx 75$ kDa), akril kislota (AK), metakril kislota (MAK) va stirol (ST) asosiy monomerlar sifatida ishlatildi. Sopolimerlanish reaksiyasi diazokislotaning dinitrili (DAK) initsiatorligi ostida dioksan erituvchisida 70°C haroratda 3 soat davomida ampula usulida olib borildi [9]. Monomerlarning optimal mol nisbati 70:30 (AK(MAK):ST) tanlandi.

Sintez qilingan sopolimerlarning tarkibi va tuzilishi element analizi, IQ-spektroskopiya hamda ^1H YaMR spektroskopiya usullari yordamida tasdiqlandi. Molekulyar massa Mark-Xuvink tenglamasi yordamida aniqlandi. Depressor qo'ndirmalarning dizel yoqilg'isiga ta'sir mexanizmini o'rganish uchun DM2500P polarizatsion mikroskop (Leica, Germaniya) va Chem-3G dasturi qo'llanildi [10]. Namuna sifatida Farg'ona neftni qayta ishlash zavodining TDU-0,5 markali gidrotozalangan dizel yoqilg'isi olingan.

Yoqilg'ining quyi haroratli xossalari – loyqalanish harorati (GOST 5066), qotish harorati (GOST 20287) va filtrlanish chegaraviy harorati (GOST 22254) standart usullar bo'yicha aniqlangan. Prisadkasiz va prisadkali yoqilg'i namunalari 60–75°C gacha qizdirilgandan so'ng 5–15°C gacha sovutilgan holda mikroskop ostida kristallar morfologiyasi kuzatildi.

Natijalar va muhokama

Depressor qo'ndirmalar ta'sir mexanizmini tushuntirish uchun uchta asosiy nazariy yondashuv mavjud. Mitsellyar nazariyaga ko'ra, sovuq sharoitda n-parafin uglevodorodlari birlashib mitsellalar hosil qiladi. Solvatatsion nazariyaga binoan, C_{11} – C_{21} diapazondagi n-parafinlar dispersion muhitda solvat qobig'i hosil qilib kristallanadi [1, 7]. Kristallanish nazariyasiga muvofiq esa harorat pasayganda kristal faza shakllanib, uch o'lchamli tarmoq vujudga keladi va yoqilg'i harakatchanligini yo'qotadi [8]. Sintez qilingan sopolimerlarning turli konsentratsiyalarda (0,05–0,4 mass.%) dizel yoqilg'isiga ta'siri 1-jadvalda keltirilgan.

1-jadval. Xitozan-akril-stirol sopolimer qo'ndirmalarning dizel yoqilg'isining quyi haroratli xossalariga ta'siri

Qo'ndirma turi	Konsentrat-siya, mass. %	Loyqalanish harorati, °C	Qotish harorati, °C	Filtrlanish chegaraviy harorati, °C
Prisadkasiz DY	—	−5	−10	−7
Xz:AK:ST (70:30)	0,05	−6	−12	−8
	0,1	−8	−16	−10
	0,2	−10	−20	−14
	0,3	−12	−25	−16
	0,4	−11	−23	−15
Xz:MAK:ST (70:30)	0,05	−6	−12	−8
	0,1	−7	−15	−9
	0,2	−9	−18	−12
	0,3	−10	−22	−14
	0,4	−10	−20	−13

1-jadvaldan ko'rinib turibdiki, ikkala sopolimer ham dizel yoqilg'isining quyi haroratli xossalarini sezilarli yaxshilagan. Eng yuqori depressor samaradorlik 0,3 mass.% konsentratsiyada kuzatilgan: Xz:AK:ST sopolimer loyqalanish haroratini 7°C ga, qotish haroratini 15°C ga, filtrlanish chegaraviy haroratini 9°C ga pasaytirgan. Konsentratsiya 0,4 mass.% ga oshirilganda samaradorlik biroz kamaygan, bu polimer molekulalarining o'zaro agregatlanishi bilan izohlanadi [2, 3].

Xz:AK:ST sopolimerning Xz:MAK:ST ga nisbatan yuqori samaradorligi akril kislota molekulasining kichikroq sterik hajmga ega bo'lib, n-parafin kristallari yuzasiga samaraliroq adsorbsiyalanishi bilan tushuntiriladi [5]. Akril kislotaning karboksil guruhidagi vodorod bog'lanishi xitozan tarkibidagi amino guruhlar bilan mustahkam intermolekulyar komplekslar hosil qiladi, bu depressor samaradorligini yanada oshiradi.

Polyarizatsion mikroskopiya tahlili. Polyarizatsion mikroskop yordamida olib borilgan tadqiqotlar shuni ko'rsatdiki, prisadkasiz dizel yoqilg'isida harorat pasayganda n-parafinlar plastinkasimon va ignasimon yirik kristallar hosil qilib, uch o'lchamli tarmoq tuzilmasini shakllantiradi. Bu kristalli ramka suyuqlik fazasini tortib olib, yoqilg'ining harakatchanligini yo'qotishiga sabab bo'ladi [1, 7]. Sopolimer qo'ndirmalar 0,1–0,3 mass.% miqdorida qo'shilganda n-parafin kristallarining shakli va o'lchami o'zgargan:

yirik plastinkasimon kristallar o'rniga mayda, bir xil taqsimlangan kristallar hosil bo'lgan [10].

Sintez qilingan sopolimerlarning depressor ta'siri quyidagi mexanizmlar asosida amalga oshadi:

Adsorbsiya mexanizmi: sopolimer tarkibidagi qutbli funksional guruhlar – karboksil ($-\text{COOH}$), amino ($-\text{NH}_2$) va gidroksil ($-\text{OH}$) – n-parafin kristallari yuzasiga adsorbsiyalanib, kristallarning bir yo'nalishda o'sishiga to'sqinlik qiladi. Qutbli guruhlar kristallar yuzasida zaryad hosil qilib, ularning bir-biriga yopishishi va aglomeratlanishini oldini oladi [1, 4].

Sokristallanish mexanizmi: sopolimer tarkibidagi sp^3 -gibridlangan CH_2 guruhlar va uzun alkil zanjirlari n-parafin uglevodorodlariga o'xshashligi tufayli parafin kristallariga o'rnashadi. Bunda alkil zanjirlari kristal panjarasiga kirib, uning tartibli tuzilishini buzadi va kristallar kichik o'lchamda qoladi [7, 8].

Nukleatsiya mexanizmi: xitozan biopolimeri va sopolimer makromolekulalari yoqilg'ida ko'p sonli kurtaklanish markazlarini hosil qiladi. Sovish jarayonida kam sonli yirik kristallar o'rniga ko'p sonli mayda kristallar paydo bo'ladi, ular filtr teshiklaridan oson o'tadi [2, 8].

Shunday qilib, xitozan-akril-stirol sopolimerlarning depressor samaradorligi ularning ikki yoqlama tuzilishi – noqtubli alkil radikallari va qutbli funksional guruhlarining birgalikdagi ta'siriga asoslangan. Noqtubli qism parafinlar bilan sokristallanish orqali ta'sir ko'rsatsa, qutbli qism adsorbsiya va nukleatsiya mexanizmlari orqali kristallar o'sishini boshqaradi.

Sopolimer qo'ndirmalarning dizel yoqilg'isining fizik-kimyoviy xossalariga ta'siri O'zDSt 989:2010 standart talablari asosida baholandi (2-jadval).

2-jadval. Hidrotozalangan DY ga 0,3% qo'ndirma qo'shilganda O'zDSt 989:2010 asosida fizik-kimyoviy ko'rsatkichlar

Ko'rsatkich	O'zDSt 989:2010	Prisadka-siz DY	0,3% Xz: AK:ST	0,3% Xz: MAK:ST
Setan soni	≥ 45	48	48	48
Zichlik, kg/m^3 (20°C)	830–860	838	837	838
Kinematik qovush-qoqlik, mm^2/s (20°C)	3,0–6,0	3,8	3,7	3,8
Yalqin harorati, °C	≥ 40	62	63	62
Oltingugurt, %	$\leq 0,05$	0,02	0,02	0,02
Loyqalanish h., °C	–	–5	–12	–10

Qotish harorati, °C	≤ -10	-10	-25	-22
Filtrlanish cheg. harorati, °C	≤ -5	-7	-16	-14

2-jadvaldan ko'rinib turibdiki, 0,3 mass.% miqdordagi sopolimer qo'ndirmalar quyi haroratli xossalarni sezilarli yaxshilagan holda, yoqilg'ining setan soni, zichlik, kinematik qovushqoqlik, yalqin harorati va oltingugurt miqdoriga ta'sir etmagan. Barcha ko'rsatkichlar O'zDSt 989:2010 talablariga to'liq javob bergan.

Xulosa

1. Xitozan va akril (metakril) kislota – stirol asosida sintez qilingan sopolimer depressor qo'ndirmalarning gidrotozalangan dizel yoqilg'isiga ta'sir mexanizmi adsorbsiya, sokristallanish va nukleatsiya jarayonlari yig'indisidan iboratligi aniqlangan.

2. Polyarizatsion mikroskopiya natijalari shuni ko'rsatdiki, sopolimer qo'ndirmalar n-parafin kristallarining morfologiyasini o'zgartirib, yirik plastinkasimon kristallar o'rniga mayda, bir xil taqsimlangan kristallar hosil bo'lishiga olib keladi.

3. Xz:AK:ST (70:30) sopolimerning 0,3 mass.% miqdori eng yuqori depressor samaradorligini ko'rsatib, loyqalanish haroratini 7°C ga (-5 dan -12°C), qotish haroratini 15°C ga (-10 dan -25°C), filtrlanish chegaraviy haroratini 9°C ga (-7 dan -16°C) pasaytirgan.

4. Sopolimer qo'ndirmalar dizel yoqilg'isining asosiy fizik-kimyoviy va ekspluatatsion xossalarga salbiy ta'sir ko'rsatmagan va O'zDSt 989:2010 talablariga to'liq javob bergan.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

[1] Ershov M.A., Klimov N.A., Savelenko V.D. et al. Investigating the mechanism of action of polymer pour point depressants on cold flow properties of biodiesel fuels // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2024. – Vol. 700. – P. 134789.

[2] Lin H., Yin S., Su B., Xue Y., Han S. Research on combined-pour point depressant of methacrylate-acrylamide copolymers and ethylene-vinyl acetate copolymers for diesel fuel // Fuel. – 2021. – Vol. 290. – P. 120002.

[3] Zhou Y., Shi E., Li J. et al. Effect of nanocomposite as pour point depressant on the cold flow properties and crystallization behavior of diesel fuel // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2022. – Vol. 30. – P. 577–586.

[4] Yang T., Yin S., Xie M., Chen F., Su B., Lin H., Xue Y., Han S. Effects of N-containing pour point depressants on the cold flow properties of diesel fuel // Fuel. – 2020. – Vol. 272. – P. 117666.

[5] Poornachary S.K., Chia V.D., Schreyer M.K. Relating alkyl chain length of additives to wax crystallization inhibition: toward the rational design of pour point depressants // Crystal Growth & Design. – 2022. – Vol. 22, No. 7. – P. 4014–4042.

[6] Hammi N., Chen S., Dumeignil F., Siffert S., El Kadib A. Chitosan as a sustainable precursor for nitrogen-containing carbon nanomaterials: synthesis and uses // *Materials Today Sustainability*. – 2020. – Vol. 10. – P. 100053.

[7] Shi E., Li J., Yang M., Ma S., Han J., Li B., Yang C., Luo H., Liu W. Research status and challenges of mechanism, characterization, performance evaluation, and type of nano-pour point depressants in waxy crude oil // *ACS Omega*. – 2024. – Vol. 9, No. 33. – P. 35256–35274.

[8] Yao B., Li C., Yang F. et al. A comprehensive assessment for the structural change of waxy crude oils induced by pour point depressant beneficiation // *Petroleum Science*. – 2023. – Vol. 20, No. 6. – P. 3787–3797.

[9] Saidov J.E. Biodizel yoqilg'i xossalarini yaxshilash uchun xitozan va akril-stirol sopolimerlari asosida qo'ndirmalar olish texnologiyasini ishlab chiqish: falsafa dok. (PhD) diss. – Toshkent: ToshDTU, 2026. – 120 b.

[10] Chen J., Cui L., Xu B., Lin H., Han S. Grafting tetradecyl methacrylate-carbic anhydride (CA) or tetradecyl methacrylate-tetrahydrophthalic anhydride (THPA) copolymers onto surface-modified nano silica to develop pour point depressants for diesel // *Journal of Molecular Liquids*. – 2024. – Vol. 394. – P. 123814.