



УДК 546.42.01

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА НОВЫХ ПРИСАДОК К МАСЛАМ****DEVELOPMENT OF THE PRODUCTION TECHNOLOGY OF NEW ADDITIVES TO OILS****Хакимов Аброр Максимович**

кандидат технических наук,  
докторант-исследователь,  
Ташкентский государственный технический университет  
им. Ислама Каримова

**Махманов Дониёр Махманович**

кандидат технических наук, доцент,  
Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности

**Мухамедгалиев Бахтиёр Абдукадирович**

доктор химических наук, профессор,  
Ташкентский архитектурно-строительный институт  
bjd1962@mail.ru

**Аннотация.** Изучены основные электрические, физико-химические и депрессорные свойства новых присадок-депрессоров к маслам. На основе проведенных исследований разработана технологическая схема производства присадок на основе отходов.

**Ключевые слова:** присадка, полимер, синерезис, гистрезис, нефтепродукт, кристаллизация, поляризация, молекула.

**Hakimov Abror Maksimovich**

Candidate of Technical Sciences,  
Doctoral Candidate-Researcher,  
Tashkent state technical university  
of Islam Karimov

**Makhmanov Doniyor Makhmanovich**

Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor,  
Tashkent institute of textile and light industry

**Mukhamedgaliyev**

**Bakhtiyor Abdukadirovich**  
Doctor of Chemistry, Professor,  
Tashkent architectural and  
construction institute  
bjd1962@mail.ru

**Annotation.** The main electrical, physico-chemical and depressor properties of new additives-depressants to oils have been studied. On the basis of the conducted research the technological scheme of manufacture of additives on the basis of a waste is developed.

**Keywords:** additive, polymer, syneresis, hysteresis, oil product, crystallization, polarization, molecule.

Полимерные депрессоры обладают той или иной молекулярно-массовой полидисперсностью, поэтому представляется интересным выявить эффективную молекулярную массу той части депрессора, которая непосредственно взаимодействует с кристаллами парафинов.

Для этой цели нами были проведены исследования для выявления воздействия разработанного нами депрессора на кристаллографическую решетку n-алканов изучали с помощью ИК-спектроскопических исследований кристаллов n-алканов, выделенных из растворов в индивидуальных растворителях и из дизельных топлив в присутствии 0,1–5 % различных депрессоров («Ферад», ФСП-1, ФСП-2) [1].

Было установлено, что размеры элементарных ячеек и вид пространственных решеток кристаллов n-алканов при добавлении депрессоров не изменяются. Это позволяет сделать вывод о том, что при воздействии депрессора образование объемно смешанных кристаллов между молекулами n-алканов и депрессора не происходит.

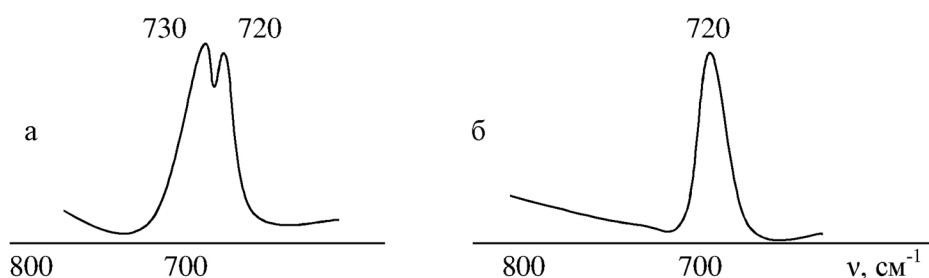
Согласно ИК-спектроскопическим исследованиям, под влиянием межмолекулярных взаимодействий, возникающих между атомами в элементарной ячейке, в спектре нефтепродукта может происходить расщепление полосы поглощения. Так например, характер полосы поглощения маятниковых колебаний  $(\text{CH}_2)_n$  в нефтепродуктах с полиметиленовыми цепочками определяется кристаллической решеткой (рис. 1). Смещение полос поглощения под влиянием межмолекулярных взаимодействий (за исключением соединений с сильными водородными связями) редко превышает  $25 \text{ см}^{-2}$ . Только в низкочастотной области иногда наблюдаются существенные изменения в спектрах.

Введение полиола  $\alpha, \beta$ -ДХГ с фосфорсодержащими соединениями, обладающего депрессорной активностью, приводит к уменьшению размеров кристаллов n-алканов приблизительно в 10 раз. В присутствии в качестве депрессора смолистых соединений кристаллы имеют меньшую степень симметрии, которые представляют собой нерегулярные пластины. Изложенные экспериментальные результаты свидетельствуют о различных видоизменениях морфологии кристаллов n-алканов при воздействии разработанных нами новых депрессорных присадок [2].

Проведенные исследования по выявлению электрофизических свойств присадок показали, что на кривых зависимости диэлектрической проницаемости от температуры отмечаются три участка. На первом из них по мере охлаждения диэлектрическая проницаемость изменяется по линейному закону до темпе-



ратуры помутнения, на втором участке наблюдается аномальная зависимость до температуры застывания, на третьем диэлектрическая проницаемость практически не зависит от температуры. Из анализа кривых плавления (нагревание начиналось сразу после застывания растворов), сделан вывод, что этот процесс происходит иначе: переход жидкой фазы в твердую и наоборот имеет гистерезисный характер.



**Рисунок 1** – ИК-спектры нефтепродукта с температурой плавления 52,9 °С в области 730–720 см<sup>-2</sup>: а) в присутствии присадки (П-1) – гексагональная модификация, б) в отсутствии присадки – ромбическая модификация

Изучение электрических явлений при направленной кристаллизации парафинов нефтепродуктов показало, что они происходят не по электронному, а по поляризационному механизму. Это позволяет считать, что в основе термодиэлектрического эффекта лежат поляризация молекул депрессора во фронте кристаллизации и накопление их в твердой фазе, вследствие чего парафин становится носителем электрического поля.

Полимерные депрессоры обладают той или иной молекулярно-массовой полидисперсностью, поэтому представляется интересным выявить эффективную молекулярную массу той части депрессора, которая непосредственно взаимодействует с кристаллами парафинов. Для этого низкотемпературным фильтрованием были разделены растворы полииола α,β-ДХГ и ЭХГ с фосфорсодержащими соединениями в гексане и в модельном топливе. Методом гельпроникающей хроматографии были измерены молекулярные массы кристаллической части и фильтрата. Молекулярная масса полииола из осажденной части смесей с участием n-алкана ниже, чем у полииола, выделенного в отсутствие n-алкана. Объясняется это тем, что компоненты полииола с относительно низкой молекулярной массой, которые не осаждаются в отсутствие n-алкана, соосаждаются с последним при наличии его в системе. Считается, что эти компоненты присадки обуславливают ее эффективность в снижении температуры застывания. Взаимодействие кристаллов n-алкана и сополимера подтверждено данными ИК-спектров осажденного вещества, в котором по сильной полосе поглощения карбонила обнаружен полииол, который в отсутствие n-алкана не осаждается. С введением присадки различного состава наблюдается уменьшение вязкости и продолжительности фильтрования топлива. Однако в присутствии разработанной нами присадки при температурах ниже –5 °С одновременно наблюдается эпизодическое восстановление вязкости и упругости. Это по всей вероятности объясняется тем, что при добавлении присадки на основе фосфорсодержащих соединений на начальной стадии охлаждения формируются очень мелкие кристаллы, которые далее в процессе охлаждения группируются по мере увеличения их числа в крупные частицы.

Сопоставление растворимости полииолов с их депрессорной активностью в разных топливах позволило сформулировать критерий приемистости топлива к присадке: сополимер наиболее эффективен в том топливе, температура застывания которого соответствует больше других растворимости полииола, характеризуемой его температурой помутнения. Так, полииол с молекулярной массой  $16 \cdot 10^3$  ( $t_n = 30$  °С) наиболее эффективен в топливе с температурой застывания 24 °С, полииол с молекулярной массой  $8 \cdot 10^3$  ( $t = 12$  °С) – в топливе с температурой застывания 9 °С и т.д.

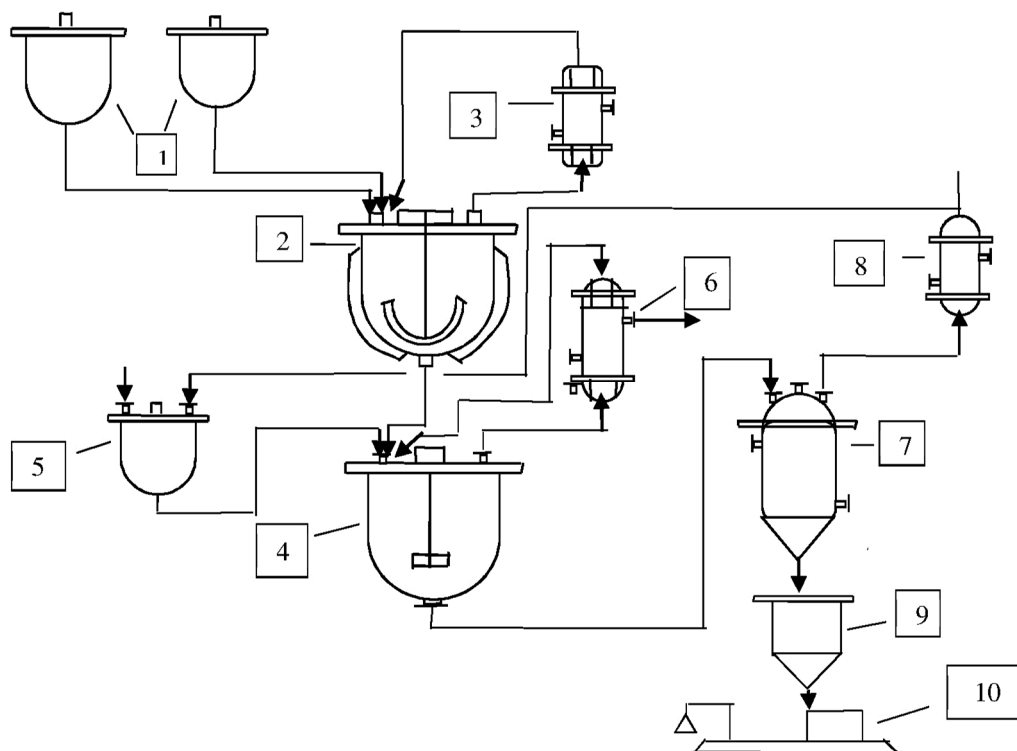
Присадки, широко используемые за последнее время в нефтехимии, или имеют сравнительно высокую стоимость, или неустойчивы к воздействию высоких температур или трения. В связи с этим разработка новых методов регулирования структуры и свойств промышленных смазочных материалов для получения на их основе систем с высокими технологическими, прикладными и эксплуатационными характеристиками является актуальной и имеет большое практическое и научное значение.

Согласно разработанной технологии, поликонденсация и полимеризация вышеуказанных галогенсодержащих мономеров с фосфорсодержащими соединениями осуществляется периодическим методом (рис. 2).

В мерниках 1 предварительно готовят растворы мономера, фосфорсодержащих соединения в растворителе. Готовые смеси из мерников 1 подаются одновременно в реактор-полимеризатор 2, изготовленный из нержавеющей стали или изнутри эмалированной емкости, причём стенки должны иметь гладкую поверхность для предотвращения прилипания полимера, что резко уменьшает их теп-



лопроводность. Реактор-полимеризатор емкостью 2м<sup>3</sup> снабжен рубашкой для нагревания и охлаждения, мешалкой якорного типа для обеспечения системы и хорошего смешения, а также контрольно-измерительными приборами для поддержания оптимальных условий реакции сополиконденсации. Воздух вытесняется из всех аппаратов (1, 2, 3 и 4) через воздушники, расположенные на крышках при помощи дозировочных насосов. В рубашке реактора-полимеризатора циркулируется вода или другой теплоноситель, поддерживающий постоянную температуру в процессе полимеризации. Процесс полимеризации протекает в течение 3–5 час при 303–333 К. В зависимости от типа растворителя и мономера полиол получают в виде порошка или лака различной вязкости. Выделяющиеся пары растворителя через холодильник 3 поступают обратно в реактор-полимеризатор (2).



**Рисунок 2** – Технологическая схема процесса синтеза фосфополиола:  
 1 – бункеры-мерники; 2 – реактор-полимеризатор; 3, 6, 8 – холодильники;  
 4 – реактор-осадитель; 5 – емкость-осадитель; 7 – сушка; 9 – сборник; 10 – весы.

Для осаждения полиола раствор из реактор-полимеризатора (2) самотеком сливается в реактор – осадитель (4), в который также одновременно подаётся из емкости (5) расчетное количество осадителя. Выделяющиеся пары осадителя через холодильник (6) поступают обратно в реактор. Укрупнение частиц и сушка полимера производится горячим воздухом в сушильном аппарате (7). Пары осадителя после конденсации и рекуперации в холодильнике (8) возвращаются в емкость (5). Синтезированный порошкообразный фосфорсодержащий полиол ссыпается в сборник (9), откуда поступает на упаковку в мешки на весах (10).

Фосфорсодержащие полиолы, полученные по вышеописанной технологической схеме, имеют следующие физико-химические характеристики (табл. 1).

**Таблица 1** – Основные физико-химические параметры фосфополиолов

| № п/п | Показатели                         | Полиол на основе     |                      |
|-------|------------------------------------|----------------------|----------------------|
|       |                                    | α,β-ДХГ+ДГФН         | ЭХГ+ФК               |
| 1     | Плотность, г/см <sup>3</sup>       | 1,239                | 1,374                |
| 2     | Температура плавления, К           | 328                  | 319                  |
| 3     | Молекулярная масса                 | 11 · 10 <sup>4</sup> | 10 · 10 <sup>4</sup> |
| 4     | Зольность не более %               | 0,1                  | 0,12                 |
| 5     | Характеристическая вязкость, г/дл. | 0,1                  | 0,03                 |
| 6     | Влажность, не более, %             | 0,2                  | 0,24                 |
| 7     | Внешний вид и цвет                 | Жёлтый порошок       | Коричневый порошок   |



В таблице 2 приведены некоторые физико-химические показатели индустриального масла марки ИИ-10, с различными присадками.

**Таблица 2** – Основные физико-химические свойства индустриального масла общего назначения (ГОСТ 20799-79)

| № п/п | Показатели   | Присадка Ферад    | Присадка АзНИИ | П-1         | П-2   |
|-------|--|-------------------|----------------|-------------|-------|
| 1     | Плотность, г/см <sup>3</sup>                               | 0,89              | 0,87           | 0,900       | 0,905 |
| 2     | Кинематическая вязкость при 50 °С, Ст. (м <sup>2</sup> /с) | 4–5               | 7              | 6-8         | 12-14 |
| 3     | Температура застывания, °С                                 | –20               | –18            | –24         | –30   |
| 4     | Температура вспышки (открытый тигель), °С                  | 120               | 118            | 142         | 154   |
| 5     | Коксуемость, %(масс)                                       | 0,04              | 0,06           | –           | –     |
| 6     | Зольность, %(масс)   | 0,05              | 0,008          | 0,003       | 0,002 |
| 7     | Кислотное число, мг КОН/мг                                 | 0,05              | 0,05           | 0,04        | 0,02  |
| 8     | Испытание на термостабильность и коррозию                  | Слабо выдерживает |                | Выдерживает |       |

Примечание: П-1 – присадка на основе эпихлоргидрина с ФК, П-2 – присадка на основе  $\alpha,\beta$ -дихлоргидрин-глицерина с ДГФН.

Таким образом, кинетическими, спектральными и химическими методами исследованы реакции взаимодействия  $\alpha,\beta$ -дихлоргидринглицерина и эпихлоргидрина с некоторыми фосфорсодержащими соединениями, позволяющие получить линейные полимеры регулярной структуры. На основе проведенных исследований разработана технология промышленного производства фосфополиолов.

#### Литература:

1. Махманов Д.М. Разработка присадок к нефтепродуктам на основе отходов : Дис. ... канд. техн. наук. – Т. : ТХТИ, 2012.
2. Хакимов А.М. Разработка депрессорных присадок к нефтепродуктам: Дис. ... канд. техн. наук. – Т. : ИОНХ АН РУз, 2008.

#### References:

1. Makhmanov D.M. Development of additives to oil products on the basis of waste : Yew. ... Cand.Tech.Sci. – Т. : ТХТИ, 2012.
2. Hakimov A.M. Development of depressor additives to oil products : Yew. ... Cand.Tech.Sci. – Т. : IONH AN RUZ, 2008.