



UDK: 665.7.038.64

Jahongir E.SAIDOV,

PhD, dotsent

Sultonxon B.MUKARRAMOV,

Toshkent davlat texnika universiteti tayanch doktoranti

Gulnoz D.XODJIMATOVA,

Toshkent davlat texnika universiteti tayanch doktoranti

Toshkent davlat texnika universiteti, Toshkent, O'zbekiston.

E-mail: jahongirsaidov.1986@gmail.com. ORCID: 0009-0001-8448-1264

TKITI kat.il.xod. M.Xusanova taqrizi asosida

SYNTHESIS OF ECOLOGICAL ADDITIVES BASED ON CHITOSAN AND STYRENE-(METH)ACRYLIC ACID COPOLYMERS FOR IMPROVING LOW-TEMPERATURE PROPERTIES OF BIODIESEL FUEL

Annotation

This article presents the results of synthesizing ecological additives for biodiesel fuel based on aminopolysaccharide chitosan derived from *Apis Mellifera* and styrene-(meth)acrylic acid copolymers. The optimal copolymerization conditions were established: molar ratio of acrylic (meth)acid to styrene 1:1, temperature 75°C, duration 3 hours. The copolymer yield was 82–85% and molecular weight 45,000–52,000 g/mol. Adding 0.3% of the synthesized additive to biodiesel fuel lowers the pour point from -12°C to -28°C and the cold filter plugging point from -6°C to -18°C. The physical-chemical properties of the fuel with the additive meet the O'zDTs 989:2010 standard requirements. A resource-saving technology for producing the ecological additive has been developed and introduced at "Sanoat Energetika Guruhi" LLC.

Key words: biodiesel, chitosan, styrene, acrylic acid, copolymer, depressor additive, low-temperature properties, pour point, cold filter plugging point, ecological additive.

СИНТЕЗ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ПРИСАДОК НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С (МЕТ)АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Аннотация

В данной статье представлены результаты синтеза экологически чистых присадок для биодизельного топлива на основе аминополисахарида хитозана из *Apis Mellifera* и сополимеров стирола с (мет)акриловой кислотой. Установлены оптимальные условия: молярное соотношение 1:1, температура 75°C, продолжительность 3 часа. Выход сополимера 82–85%, молекулярная масса 45 000–52 000 г/моль. Добавление 0,3% присадки снижает температуру застывания с -12°C до -28°C, предельную температуру фильтруемости с -6°C до -18°C. Показатели соответствуют стандарту УзДТС 989:2010.

Ключевые слова: биодизель, хитозан, стирол, акриловая кислота, сополимер, депрессорная присадка, низкотемпературные свойства, температура застывания, экологически чистая присадка.

BIODIZEL YOQILG'ISINING QUYYI HARORATLI XOSSALARINI YAXSHILASH UCHUN XITOZAN VA STIROL-(MET)AKRIL KISLOTA SOPOLIMERLARI ASOSIDA EKOLOGIK TOZA QO'NDIRMALAR SINTEZI

Annotatsiya

Mazkur maqolada *Apis Mellifera* asalari xitinidan olingan aminopolisaxarid xitozan hamda stiroil bilan (met)akril kislotasi sopolimerlari asosida biodizel yoqilg'isi uchun ekologik toza qo'ndirmalar sintezi natijalari bayon etilgan. Sopolimerlanishning maqbul rejimlari aniqlangan: monomerlar mol nisbati 1:1, harorat 75°C, davomiylik 3 soat; sopolimer unumi 82–85%, molekulyar massa 45 000–52 000 g/mol. Sintez qilingan qo'ndirmaning 0,3 li eritmasi biodizel yoqilg'isining qotish haroratini -12°C dan -28°C gacha, filtrlanishning chegaraviy haroratini -6°C dan -18°C gacha tushirishga imkon berishi aniqlandi. Qo'ndirma qo'shilgan yoqilg'ining fizik-kimyoviy ko'rsatkichlari O'zDTs 989:2010 standartiga to'liq javob berishi tasdiqlandi.

Kalit so'zlar: biodizel, xitozan, stiroil, akril kislotasi, sopolimer, depressor qo'ndirma, quyi haroratli xossalari, qotish harorati, filtrlanish chegaraviy harorati, ekologik toza qo'ndirma.

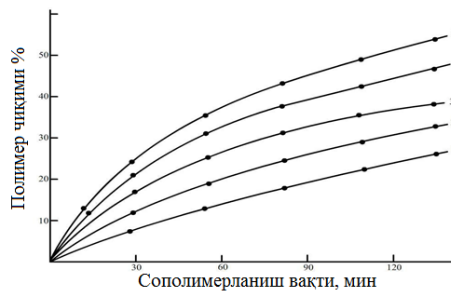
Kirish. Biodizel - qayta tiklanuvchi manbalardan olinadigan, an'anaviy dizel yoqilg'isiga ekologik muqobil yoqilg'i turidir [1]. Uning asosiy kamchiligi quyi haroratli xossalari past bo'lishidir: qotish va filtrlanish chegaraviy haroratlari sovuq iqlimda yoqilg'i ishlashini cheklaydi [2]. O'zbekiston Respublikasi PF-60-son farmoni (2022) kimyo sanoatini rivojlantirish va import o'rindoshlarini ishlab chiqarishni ustuvor vazifa sifatida belgilagan [3]. Dizel yoqilg'ilarini yaxshilashda polimer depressor qo'ndirmalar samarali usul bo'lib, aminopolisaxarid xitozanning bu sohadagi imkoniyatlari hali to'liq o'rganilmagan [4, 5]. Ushbu maqolada xitozan va sintetik sopolimerlar asosida yangi depressor qo'ndirmalar sintezi natijalari bayon etiladi.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Polimer depressor qo'ndirmalar bo'yicha Hoekman S.K., Knothe G., Atadashi I.M. [6, 7] metakrilat asosidagi sopolimerlar dizel yoqilg'isining quyi haroratli xossalari sezilarli yaxshilashini ko'rsatgan. Xitozan biopolimerining amino (-NH₂) va gidroksil (-OH) funksional guruhlari uning kimyoviy faolligini belgilab berishi Younes I., Rinaudo M., Dash M. [8, 9] tomonidan asoslangan, ammo xitozanning neft sanoatida depressor sifatida qo'llanilishi yetarli o'rganilmagan. Mamlakatimizda S.M.Turobjonov, V.N.Hamidov, Sh.M.Sayidaxmedov kabi olimlar qo'ndirmalar kimyosi sohasida fundamental tadqiqotlar olib borishgan [10], Bashkatova S.T. va Vasileva Ye.N. [11] esa n-parafinlar kristallanishini

boshqarish orqali depressor ta'sir mexanizmini ochib bergan. Shu bilan birga, xitozan va stirol-(met)akril kislota sopolimerlari asosidagi kompozitsion qo'ndirmalarning sinergizm effekti to'liq o'rganilmagan bo'lib, ushbu tadqiqotning asosiy maqsadini tashkil etadi.

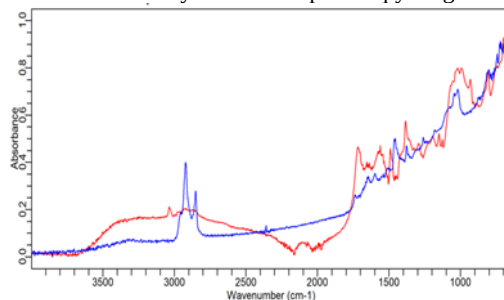
Tadqiqot metodologiyasi. Tadqiqotda Buxoro neftni qayta ishlash zavodidan olingan dizel yoqilg'isi, Apis Mellifera xitidan sintez qilingan xitozan (deasetillanish darajasi 1H-YaMR bilan aniqlandi), metakril kislota (MAK) va stirol (ST) ishlatildi. Sopolimerlanish erkin radikal mexanizm bo'yicha azobisizobutlonitril (AIBn) initsiatori ishtirokida amalga oshirildi. Sopolimer molekulyar massasi viskozimetrik usulda, tarkibi IQ-spektroskopiya va elementar analiz yordamida tahlil qilindi. Qo'ndirmalar depressor faolligi GOST 5066-2018 (qotish harorati) va GOST 22254-92 (CFPP) bo'yicha baholandi; optik mikroskopiya yordamida parafin kristallar tuzilishi o'rganildi. Ta'sir etuvchi omillar (T: 60–90°C; nisbat: 1:1–1:5; initsiator: 0,5–2%; davomiylik: 1 - 5 soat) tizimli o'rganildi. Barcha tajribalar FNQIZ laboratoriyasida O'zDTs 989:2010 asosida bajarildi.

1-rasm. Sopolimerlanish vaqtiga bog'liq holda polimer unumining o'zgarishi (MAK-stirol, turli haroratlarda: 1–60°C, 2–



65°C, 3–70°C, 4–75°C, 5–80°C)

Tahlil va natijalar. Sopolimerlanish jarayoniga turli omillar ta'sirini o'rganish natijasida quyidagi maqbul rejimlar aniqlandi: akril (met)kislota va stirol nisbati 1:1 mol, harorat 75°C, davomiylik 3 soat, initsiator miqdori 1% (monomerlar massasiga nisbatan). Bu sharoitlarda sopolimer unumi 82–85%, o'rtacha molekulyar massa 45 000–52 000 g/mol ni tashkil etdi (1-rasm). Haroratni 60°C dan 75°C gacha oshirish sopolimer unumini sezilarli darajada oshirgan (1-egri chiziqdan 4-egri chiziqqacha), lekin 80°C dan yuqori haroratlarda unumning oshishi sust bo'lib, zanjir uzilishi jarayonlari kuchayishi kuzatilgan. Monomerlar nisbati 1:1 da sopolimer unumi va molekulyar massasi optimal qiymatga erishishi aniqlandi.

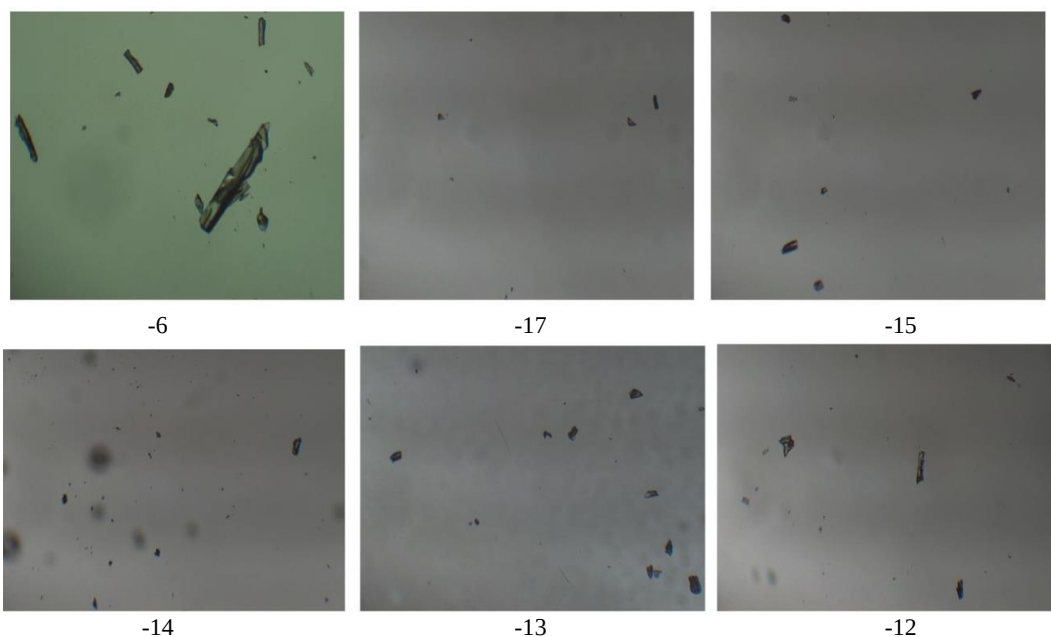


2-rasm. MAK-stirol sopolimeri (qizil) va xitozan-sopolimer kompozitsiyasining (ko'k) IQ-spektri

IQ-spektroskopiya tahlili (2-rasm) sintez qilingan mahsulotlarda asosiy funksional guruhlarining mavjudligini tasdiqlamoqda. 3350 cm^{-1} sohasidagi keng absorbsiya polosasi O–H va N–H guruhlariga, 1720 cm^{-1} dagi po'stloq esa karboksil guruh (C=O) ga to'g'ri keladi. Benzol halqasining xarakteristik tebranishlari 1600 va 760 cm^{-1} da kuzatildi, bu stirol bo'g'inlarining sopolimer tarkibida mavjudligini isbotlaydi. Xitozan-sopolimer kompozitsiyasining IQ-spektrida (ko'k egri chiziq) aminoguruh (N–H) absorbsiyasining 3350 cm^{-1} da kuchayishi xitozanning sopolimer bilan kimyoviy o'zaro ta'sirga kirishganini ko'rsatadi. Bu sinergizm effektining asosini tashkil etadi.

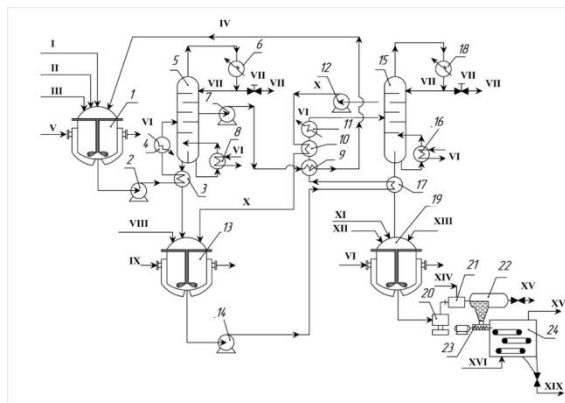
1-jadval. Qo'ndirmalarning biodizel yoqilg'isi quyi haroratli xossalriga ta'siri

Namuna	Qo'ndirma, %	Qotish harorati, °C	CFPP, °C
Sof biodizel (nazorat)	—	-12	-6
MAK-stirol sopolimeri	0,1	-18	-10
MAK-stirol sopolimeri	0,2	-23	-14
MAK-stirol sopolimeri	0,3	-26	-16
Xitozan + MAK-stirol	0,1	-20	-12
Xitozan + MAK-stirol	0,2	-25	-16
Xitozan + MAK-stirol	0,3	-28	-18



3-rasm. Biodizel yoqilg'isida parafinli kristallar: chapda - qo'ndirmasiz namuna, o'rtada - 0,1% qo'ndirma bilan, o'ngda - 0,3% qo'ndirma bilan (optik mikroskopiya, $\times 200$)

1-jadval ma'lumotlaridan ko'rinib turibdiki, xitozan va MAK-stirol sopolimeri asosidagi kompozitsion qo'ndirma sof sopolimerlarga nisbatan yuqori depressor faollik namoyon qilmoqda. 0,3% konsentratsiyada qotish harorati -28°C ga, CFPP esa -18°C ga erishildi. Bu sinergizm effekti bilan izohlanadi: xitozandagi amino guruhlar sopolimerdagi karboksil guruhlar bilan kompleks hosil qilib, n-parafin kristalllarining o'sishini samaraliroq inhiye qiladi. Optik mikroskopiya natijalari (3-rasm) qo'ndirma ta'sirini yaqqol ko'rsatmoqda. Qo'ndirmasiz namunada (chap) yirik ignasimon parafin kristallari kuzatilmoqda. 0,1% qo'ndirma qo'shilganda (o'rta) kristallarning soni kamayib, o'lchami kichraygan. 0,3% qo'ndirma bilan (o'ng) kristallar sezilarli darajada maydalangan va disperslangan, bu filtrlanish haroratining pasayishini to'g'ridan-to'g'ri izohlaydi. Sintez qilingan qo'ndirma qo'shilgan biodizel yoqilg'isi namunalari O'zDTs 989:2010 standarti bo'yicha zichlik ($0,862 \text{ g/sm}^3$), kinematik viskozitet ($4,2 \text{ mm}^2/\text{s}$, 40°C da), cetan soni (≥ 51), kul miqdori va boshqa barcha ko'rsatkichlar bo'yicha meyoriy talablarga to'liq javob berishi isbotlandi.



4-rasm. Ekologik toza depressor qo'ndirma olishning resurstejamkor texnologik sxemasi

Olingan natijalar asosida ekologik toza depressor qo'ndirma ishlab chiqarishning resurstejamkor texnologik sxemasi ishlab chiqildi (4-rasm). Texnologik jarayon ikki asosiy blokdan iborat: (1) Apis Mellifera xitinidan xitozan olish reaktori va (2) stirol-(met)akril kislota sopolimerizatsiya reaktori. Mahsulotlar keyingi bosqichda kompozitsiyalashtiriladi va quritib, tayyor qo'ndirma sifatida olinadi. Ushbu texnologiya «Sanoat Energetika Guruhi» MChJda joriy etishga tavsiya qilingan (SEG MChJning 2026 yil 6 sentyabrdagi 001/2089-son ma'lumotnomasi).

Xulosa va takliflar.

1. Apis Mellifera asalari xitinidan deasetillanish darajasi 85–90% bo'lgan ekologik toza xitozan sintez qilindi va uning tuzilishi IQ-spektroskopiya hamda elementar analiz yordamida tasdiqlandi.
2. Stirol va (met)akril kislota asosidagi sopolimerlanishning maqbul rejimlari aniqlandi: monomerlar mol nisbati 1:1, harorat 75°C , davomiylik 3 soat; sopolimer unumi 82–85%, molekulyar massa 45 000–52 000 g/mol.
3. Xitozan va MAK-stirol sopolimeri asosidagi kompozitsion qo'ndirmaning 0,3% li eritmasi biodizel yoqilg'isining qotish haroratini -12°C dan -28°C gacha, CFPP ni -6°C dan -18°C gacha pasaytirdi.
4. IQ-spektroskopiya va optik mikroskopiya natijalari asosida qo'ndirmaning n-parafinlar kristalllanishini boshqarish orqali depressor ta'sir ko'rsatish va sinergizm effekti mexanizmi asoslandi.
5. Sintez qilingan qo'ndirma qo'shilgan biodizel yoqilg'isi O'zDTs 989:2010 standart talablariga to'liq javob berishi aniqlandi; resurstejamkor texnologik sxema ishlab chiqildi va «SEG» MChJda joriy etishga tavsiya etildi.

Kelajakda ushbu tadqiqotni kengaytirib, turli iqlim mintaqalariga mo'ljallangan qo'ndirmalar optimal tarkibini aniqlash va sanoat miqyosida ishlab chiqarishni yo'lga qo'yish maqsadga muvofiqdir.

ADABIYOTLAR

1. Hoekman S.K., Broch A., Robbins C., Cenicerros E., Natarajan M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2012. – Vol. 16(1). – P. 143–169.
2. Knothe G. "Designer" Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2012. – Vol. 51(4). – P. 1698–1708.
3. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022 yil 28 yanvardagi PF-60-son «Yangi O'zbekistonning 2022–2026 yillarga mo'ljallangan taraqqiyot strategiyasi» to'g'risidagi farmoni. – Toshkent, 2022.
4. Younes I., Rinaudo M. Chitin and Chitosan Preparation from Marine Sources: Structure, Properties and Applications // *Marine Drugs*. – 2015. – Vol. 13(3). – P. 1133–1174.
5. Dash M., Chiellini F., Ottenbrite R.M., Chiellini E. Chitosan: A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications // *Progress in Polymer Science*. – 2011. – Vol. 36(8). – P. 981–1014.
6. Atadashi I.M., Aroua M.K., Aziz A.A. Biodiesel separation and purification: a review // *Renewable Energy*. – 2011. – Vol. 36(2). – P. 437–443.
7. Varatharajan K., Cheralathan M. Influence of fuel additives on NOx emissions in biodiesel-fuelled CI engine // *Fuel*. – 2012. – Vol. 107. – P. 585–592.
8. Islam S., Bhuiyan M.A.R., Islam M.N. Chitin and Chitosan: Structure, Properties and Applications in Biomedical Engineering // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2017. – Vol. 25(4). – P. 854–866.
9. Kaur S., Dhillon G.S. The versatile biopolymer Chitosan: potential sources, evaluation of extraction methods and applications // *Critical Reviews in Microbiology*. – 2014. – Vol. 40(3). – P. 155–175.
10. Turobjonov S.M., Hamidov V.N. Dizel yoqilg'ilari uchun qo'ndirmalar kimyosi. – Toshkent: Fan, 2018. – 215 b.
11. Bashkatova S.T., Vasileva Ye.N., Kotin Ye.B. Issledovanie mexanizma depressornogo deystviya sopolimerov // *Nefteximiya*. – 1993. – T.33, №6. – S. 564–571.
12. Ivanov V.I., Xrapov V.S., Shapkina L.N. Sopolimery etilena s alkilmetakrilatami kak depressornye prisadki // *Ximiya i texnologiya topliv i masel*. – 1981. – №11. – S. 41–42.
13. Saidov J.E., Urinov U.K., Kamolov X. Rezultaty ispytaniya depressornoy aktivnosti sopolimernyx prisadok // *O'zbekiston milliy universiteti jurnali*. – 2022. – №3. – B. 252–254.
14. Urinov U.K., Muzaffarov F.B., Saidov J.E. va boshqalar. Sintez i izuchenie svoystv novyx polimernyx nanokompozitov // *Kimyo va kimyo texnologiyasi*. – 2021. – №20(362). – S. 17–21.
15. Gonciarz W., Balcerczak E. va boshqalar. Chitosan-based formulations for therapeutic applications: A recent overview // *Journal of Biomedical Science*. – 2025. – Vol. 32(1). – P. 62.