



<https://doi.org/10.70728/a.series.tab.v08.i09.024>

**KARBAMID VA OLTINGUGURTDAN SINTEZLANGAN TIOKARBAMID
HAMDA OLEIN KISLOTA ASOSIDA SINTETIK DIZEL YOQILG‘ISI UCHUN
MOYLOVCHANLIK QO‘SHIMCHASINI ISHLAB CHIQISH VA UNING
XOSSALARINI O‘RGANISH**

Ochilov Abduaziz Axrorovich

"O‘zbekiston GTL" yetakchi muhandisi

O‘zbekiston Respublikasi, Qarshi

Nurkulov Fayzulla Nurmo‘minovich

Texnika fanlari doktori, prof.

Toshkent kimyo texnologiyalari ilmiy-tadqiqot instituti,

O‘zbekiston Respublikasi, Toshkent

Annatatsiya. Ushbu maqaloda sintetik dizel mahsulotini moylovchanlik xossasini yaxshilovchi qo‘shimchalar sintezi va uni amaliyotda qo‘llash natijalari ba‘yon qilingan. Ushbu jarayonda sintetik dizelning moylovchanlik xususiyatini yaxshilovchi qo‘shimcha olishda olein kislota va tiokarbamid asosida tarkibida oltingugurt atomi saqlagan yuqori molikulyar yog‘ kislotalar sintezlashga asoslangan. Ushbu jarayonda foydalanilgan tiokarbamid ham mahalliy arzon xom ashyo hisoblangan karbamid va granula oltingugurtdan sintezlash, natijasida xomashyoning to‘liq mahalliyashtirish va mahsulot tannarxini kamaytirishga qaratilgan.

Kalit so‘zlar: Olein kislota, granula oltingugurt, karbamid, tiokarbamid, CEM (Skanirlovchi Elektron Mikroskopiya), ЭДС (Energiyaga Dispersiv Spektroskopiya), GTL.

Kirish. Energetik mustaqillikka erishishdagi asosiy omillardan biri bu: energiya resurslarini to‘liq mahalliyashtirishdan iboratdir. Energiya manbalarining eklogik toza ekanligi, tabiatga zarar yetkazmasligi esa yuqori ahamiyat kasb etadi bu jarayonda. Sintetik dizelni tribiologik xossalarini yaxshilashda qo‘llaniladigan qo‘shimchalarni sintez qilishda foydalaniladigan tiokarbamidni mahalliy xom ashyolardan sintez qilish va olein kislota bilan modifikatsiyalab mahalliy, ekologik samarador qo‘shimchalarni ishlab chiqarilishi mamlakat energetik mustaqilligini ta‘minlashda xizmat qiladi.

Muommoning kelib chiqishi: So‘nggi o‘n yilliklarda dunyo bo‘ylab qabul qilingan ekologik talablarning qat‘iylashishi, xususan, Euro-4, Euro-5, Euro-6 standartlari va Xalqaro dengiz tashkiloti (IMO) talablari – dizel yoqilg‘isining oltingugurt miqdorini keskin kamytirish zaruriyatini yuzaga keltirdi. Gidrosulfurizatsiya jarayoni orqali oltingugurt miqdori 5-10 ppm dan past darajaga tushirilgan. Bundan tashqari GTL texnologiyasi asosida

ishlab chiqarilayotgan sintetik dizel mahsulotida ham oltingugurt miqdori diyarli bo‘lmaydi (5 ppm dan kam)[1].

Ushbu ekologik afzalliklar bilan birga yangi muommo yuzaga keldi: oltingugurt birikmalari tabiiy ravishda dizel yoqilg‘isining moylovchanlik funksiyasini bajaruvchi komponent bo‘lib xizmat qilar edi. Ularning yoqilg‘idan olib tashlanishi natijasida yoqilg‘i tizimining muhim elementlari: yuqori bosimli nasoslar, injektorlar va klapanlarda kuchli ishqalanish natijasida metal sirtlarida yemirilish kuchayib bordi[2].

Yuqoridagi muommolarning yechimi sifatida hozirgi zamonoviy yoqilg‘i ishlab chiqarish texnologiyalarida moylovchanlik qo‘shimchalari kirib keldi. Bu qo‘shimchalar metall yuzasiga adsorbsion qatlam hosil qilib, ishqalanishni kamaytiradi. Hozirgi kunda quyida moylovchanlik qo‘shimchalari ko‘p foydalanilmoqda:

- Yog‘ kislotalar va ularning efirlari.
- Amidlar va efirlar.
- Organik oltingugurt birikmalari.
- Rux dialkilditiofosforlar.
- Bioyoqilg‘i komponentlari (FAME)

Har bir qo‘shimchaning o‘ziga yarasha yaxshi va salbiy ta’sirlari mavjud[3,4]. Yuqorida keltirilgan qo‘shimchalarning har biri ma’lum cheklovlarga ega. Shuning uchun fan va sanoat oldida bifunksional qo‘shimchalarning yangi avlodini, ya’ni bir vaqtning o‘zida kuchli adsorbsion qatlam hosil qila oladigan ekologik toza va arzon materiallarni ishlab chiqish vazifasi turibdi.

Asosiy qism:

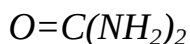
1. Tiomochevina sintezi jarayonining mexanizmi va reaksiya bosqichlarini tahlil qilish hamda uning reaksiya faolligini aniqlash.

Tiokarbamid $[SC(NH_2)_2]$ – karbamid (karbomid) ning oltingugurtli analogi bo‘lib, unda kislorod atomi o‘rniga oltingugurt atomi bo‘ladi, bu oddiy tuzilish o‘zgarishi moddaga bir qancha yangi xossalarni beradi. Oltingugurt (S) atomi kuchli nukleofellikka ega bo‘lib, temir (Fe), mis (Cu), rux (Zn) kabi metallar bilan koordinatsion bog‘ hosil qilish imkoniyati mavjud. NH_2 guruhlar esa vodorod bog‘larni hosil qilish orqali metall yuzasida adsorbsiyani taminlaydi[5].

Tiokarbamid sintezi organik kimyodagi nukleofil almashinish va birikish reaksiyasiga asoslangan murakkab jarayon hisoblanadi. Reaksiya davomida karbonil guruhi tarkibidagi kislorod atomi oltingugurt atomiga almashinadi va natijada tiokarbonil ($C=S$) guruhi hosil bo‘ladi. Reaksiyaning umumiy tenglamasi quyidagicha boradi:



Karbamid molikulasida karbonil guruhi mavjud bo‘lib u quyidagi ko‘rinishda:

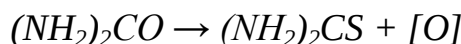


Kislorod atomi elektromanfiyligi yuqori bo‘lganligi uchun elektron zichligini o‘ziga tortadi, natijada kislorod qisman manfiy zaryadlanadi, karbonil uglirodi esa qisman musbat zaryad hosil qiladi. Shuning uchun karbonil uglirodi elektrofil markaz vazifasini bajaradi.

Elementar oltingugurt odatda S_8 halqa shaklida bo‘ladi. Qizdirilganda bog‘lar zaiflashib, faol oltingugurt zarrachalari hosil bo‘ladi.

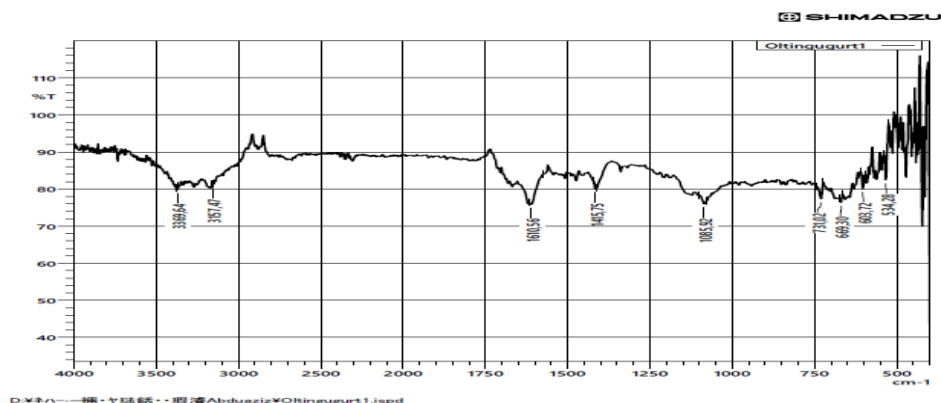


Hosil bo‘lgan energiyali oltingugurtning reaksiya qobiliyati juda kuchli bo‘lganligi sababli karbamiddagi kislorodga elektrofil hujum qiladi va natijada uning o‘rnini egallaydi.



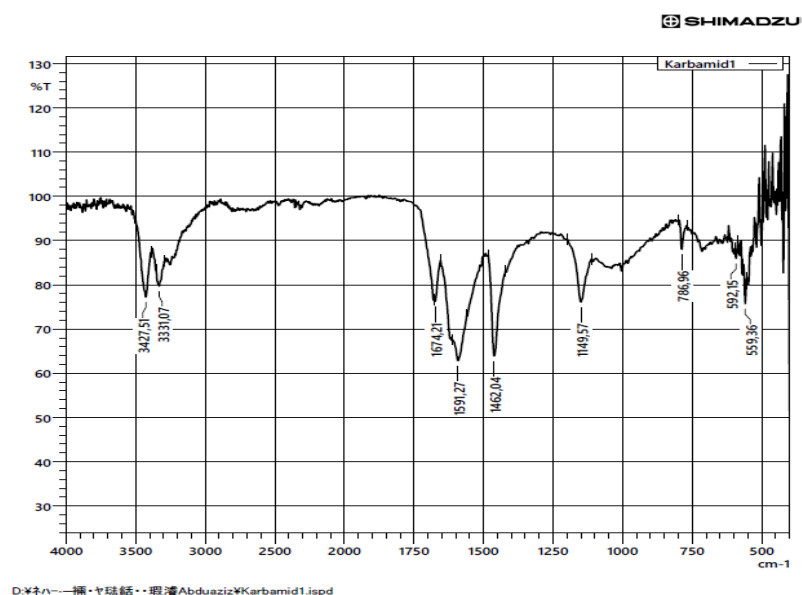
Yuqorida berilgan reaksiya mexanizmi orqali oltingugurt kislorod o‘rnini egallab tiokarbamid hosil bo‘ladi[5,6].

Ushbu kimyoviy jarayonning optimal sharoitlari o‘rganildi va reaksiya unumlari eng yuqori bo‘lgan sharoitlari aniqlandi. Reaksiya unumi IK spektrlari orqali tekshirib ko‘rildi.



1.1-rasm toza oltingugurt IQ spektri

IQ-spektri natijalari tahlili namunaning asosiy tarkibi **elementar oltingugurt (S_8)** ekanligini ko‘rsatadi. Spektrning 731,02–534,28 cm^{-1} oralig‘idagi intensiv yutilishlari S–S bog‘larining tebranishlariga mos kelib, α -oltingugurt kristall tuzilishini tasdiqlaydi. 3369,64, 3157,47 va 1610,56 cm^{-1} dagi yutilishlar atmosfera namligi tufayli adsorbsiyalangan suv molekullari bilan bog‘liq. 1085,92 cm^{-1} dagi zaif cho‘qqi esa namunaning yuzasida oz miqdorda oksidlangan oltingugurt turlarining mavjud bo‘lishi mumkinligini ko‘rsatadi. Umuman olganda, IQ spektri namunaning yuqori darajada toza elementar oltingugurt ekanligini tasdiqlaydi.



1.2-rasm. Toza karbamid IQ spektri

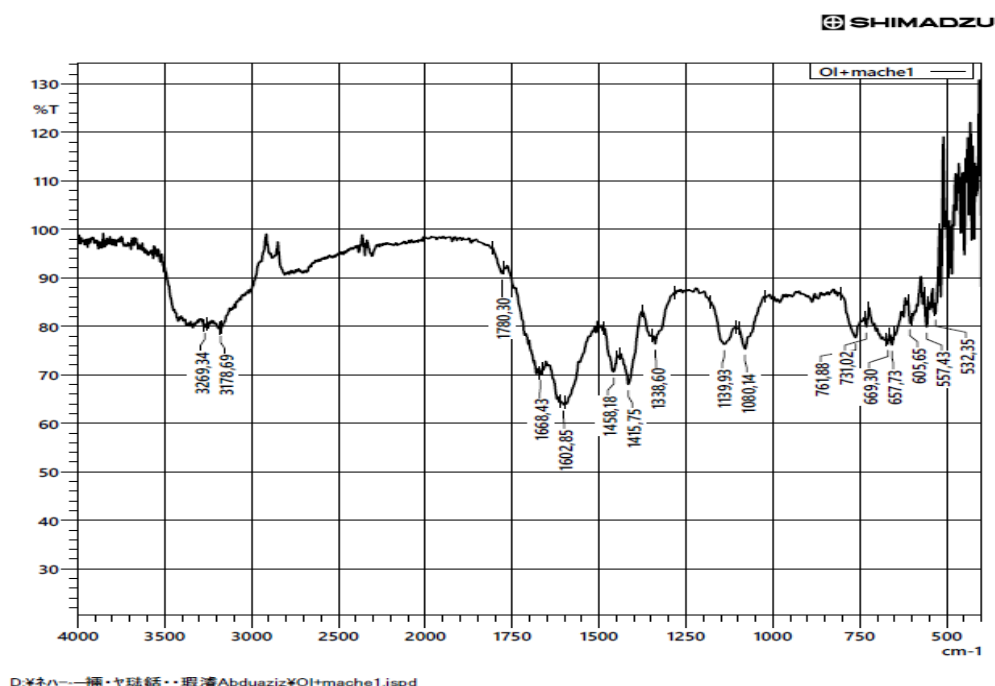
IQ spektrida kuzatilgan intensiv N–H ($3427,51$ va $3331,07$ sm^{-1}), C=O ($1674,21$ sm^{-1}) hamda C–N (1462 va 1149 sm^{-1}) tebranishlari karbamid molekulasi tuzilishiga to‘liq mos keladi. Ayniqsa $1674,21$ sm^{-1} dagi karbonil guruhiga tegishli kuchli yutilish hamda $3427,27$ – $3331,07$ sm^{-1} oralig‘idagi amin guruhlari tebranishlari karbamidning yuqori tozaligini ko‘rsatadi. Spekrda begona organik funksional guruhlar xos qo‘shimcha intensiv cho‘qqilar kuzatilmaganligi namunaning tarkibida sezilarli aralashmalar mavjud emasligini bildiradi.

IQ spektroskopik tahlil natijalari namunaning **karbamid** ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) ekanligini tasdiqlaydi. Past chastotali $786,96$; $592,15$ va $559,36$ sm^{-1} dagi yutilishlar molekulaning skelet deformatsion tebranishlari bilan bog‘liq. Olingan spektr natijalari namunaning yuqori tozalikka ega ekanligini tasdiqlaydi.

2. Sintez qilib olingan tiomochvina va olein kislota asosida, tarkibida oltingugut va azot saqlagan dizel mahsulotining moylovchanligini yaxshilovchi qo‘shimcha sintezi va ta’sir mexanizmini o‘rganish.

Sintez qilib olingan tiokarbamid yetarli sharoitda olein kislota bilan reaksiyaga kirishishi natijasida tarkibida oltingugurt va azot atomlari saqlagan, olein kislotaning tioamid saqlagan birikmasi hosil bo‘lib, ushbu sintez qilingan birikma tarkibida saqlagan getroatomlar hisobiga metall yuzasi bilan adsorbsion va orientatsion bog‘lar hosil qiladi. Olein kislotaning C17 ta uglirodli zanjiri esa maxsus himoya qatlami hosil qilib metall sirtidagi mikro notekisliklarni silliq yuzaga aylantiradi, natijada metall yuzasi maxsus organik himoya qatlamiga erishadi.

Tiokarbamid va olein kislota reaksiyasi atijasida hosil bo‘lgan mahsulot IK spektrlari natijasiga ko‘ra 1139 – 1080 sm^{-1} sohalar C=S bog‘larning hosil bo‘lishi olein kislotaning tiokarbamidli efiri hosil bo‘ilishini ko‘rishimiz mumkin.



2.1-rasm. Olein kislotaning tiokarbamidli birikmasi IQ spektri

Olingan tahlil natijalari shuni ko‘rsatadi, karbamid spektridagi $1674,21$ sm^{-1} atrofida joylashgan kuchli **C=O valent tebranishi** sintez mahsulotida sezilarli darajada zaiflashgan

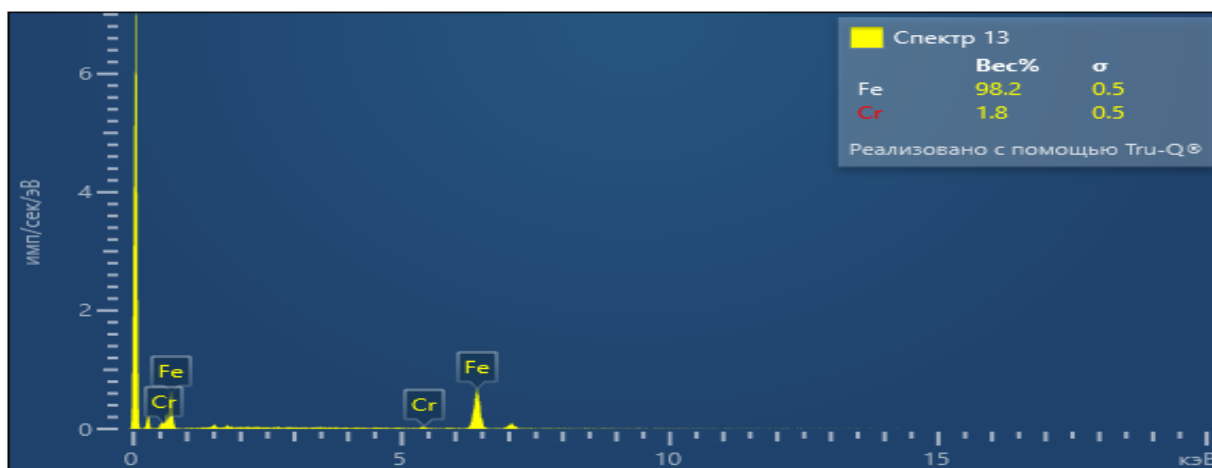
va shakli o‘zgargan. Bu karbonil kislorodining oltingugurt bilan almashganligini ko‘rsatadigan asosiy spektroskopik belgidir. **1139,14 va 1080 sm^{-1}** oralig‘ida yangi intensiv yutilishlar paydo bo‘lgan. Bu cho‘qqilar tioamid tizimidagi **C–N–C=S rezonans strukturasining** shakllanganini ko‘rsatadi. Elementar oltingugurt spektriga xos bo‘lgan **603,72 va 534,28 sm^{-1}** dagi S–S bog‘lariga tegishli cho‘qqilar sintez mahsulotida o‘z holatini yo‘qotib, ularning o‘rnida **557,03 va 532,35 sm^{-1}** dagi yangi vibratsiyalar yuzaga kelgan. Bu erkin S–S bog‘lari o‘rniga uglerod va oltingugurt orasida yangi bog‘ hosil bo‘lganligini bildiradi. Keyingi yutilish NH_2 guruhlariga tegishli **3269–3178 sm^{-1}** oralig‘idagi cho‘qqilar tioamid guruhining elektron ta‘siri va kuchliroq molekulalararo vodorod bog‘lari bilan izohlanadi.

IQ spektroskopik tahlil natijalari oltingugurt va karbamid o‘rtasida kimyoviy o‘zaro ta‘sir sodir bo‘lganligini hamda yangi oltingugurt saqllovchi organik birikma hosil bo‘lganligini tasdiqlaydi. Boshlang‘ich karbamid spektriga xos bo‘lgan karbonil ($\text{C}=\text{O}$) guruhining intensiv yutilishi sezilarli darajada kamayishi, C–N bog‘lari bilan bog‘liq cho‘qqilarning siljishi va **1139,93–532 sm^{-1}** oralig‘ida tioamid tizimiga xos yangi vibratsion signallarning paydo bo‘lishi mahsulot tarkibida **C=S funksional guruhi shakllanganligini** ko‘rsatadi. Shuningdek, elementar oltingugurt uchun xarakterli S–S bog‘lari tebranishlarining o‘zgarishi oltingugurtning erkin holatda emas, balki molekula tarkibida kimyoviy bog‘ hosil qilganligini bildiradi.

Sintez qilingan mahsulot ASTM D6079 standarti asosida sintetik dizelda 150 ppm va 200 ppm da sinab ko‘rilganda dizel yoqilg‘isining moylovchanlik xossasini 645 mkm dan 412 mkm va 318 mkm gacha yaxshilaganini ko‘rishimiz mumkin.

Bu jarayonda oltingugurt bilan karbamid, hamda sintez qilingan tiokarbamid va olein kislotaning turli nisbatlari va har xil tashqi sharoitlari o‘rganildi va eng reaksiya unumi yuqori bo‘lganlari ajratib olindi.

Sintez qilib olingan moylovchanlik qo‘shimchasi metall sirtiga qanday ta‘sir qilishi ham o‘rganilgan bo‘lib, bunda tahlil qilingan metall sharik sirti o‘rganildi va CEM (Skanirlovchi Elektron Mikroskopiya) va ЭДС (Energiyaga Dispersiv Spektroskopiya) tahlillari qilindi. Ushbu tahlil natijalari o‘rganilganda metall sharik sirtida triboplyonka hosil bo‘lishini ko‘rishimiz mumkin.



2.2-rasm. Foydalanilmagan sharik ЭДС tahlili



2.3-rasm. Olein kislotaning tiokarbamidli birikmasining dizel mahsulotida moylovchanlik xossasini namoyon qilishi

Xulosa. ushbu tadqiqot ishida dizel yoqilg‘isining moylovchanlik xossasini yaxshilovchi qo‘shimchani to‘liq mahlliyashtirish maqsadida ikki bosqichli sintez ishlarini amalga oshirildi, birinchi bosqichda arzon mahsulotlar bo‘lgan karbamid va oltingugurt granularini o‘zaro reaksiyasi natijasida tiokarbamid sintez qilishni muqobil sharoitlari o‘rganildi, reaksiya natijasida hosil bo‘lgan tiokarbamid ajratib olinib, olein kislota bilan moylovchanlik qo‘shimchasi sintez qilindi, reaksiya sharoitlari va mexanizmlari o‘rganildi. Sintez qilib olingan moylovchanlik qo‘shimchalari sintetik dizel yoqilg‘isida ASTM D6079 standarti orqali HFRR priborida sinab ko‘rildi va 0.015 hamda 0.02 % qo‘llanilganda ijobiy natijalar olindi.

Sintez qilib olingan qo‘shimchani sintetik dizelda qo‘llab ko‘rilganda metall sirtida triboplyonka hosil bo‘lishi nazariy va amaliy jihatdan o‘rganildi va hosil bo‘lgan plyonka hisobiga metall sirti himoyalaniishi o‘z tasdig‘ini topdi.

Foydalanilgan adabiyotlar ro‘yxati:

1. EN 15940:2023, EURO SYNTHETIC DIESEL FUEL
2. Anastopoulos, G. et al. (2009). Energy & Fuels, 23(1).
3. Knothe, G., Van Gerpen, J., Krahl, J. *The Biodiesel Handbook*. AOCS Press, 2nd Edition, 2010.
4. Speight, J.G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. CRC Press, 5th Edition, 2014.
5. Morrison, R.T.; Boyd, R.N. *Organic Chemistry*. 6th Edition, Prentice Hall, 1992.

6. March J. *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*. — Wiley, 1992.
7. Hu, E. et al. (2012). *Tribology International*, 46(1).
8. IEA. (2022). *World Energy Outlook 2022*.
9. Holmberg, K., & Erdemir, A. (2017). *Friction*, 5(3).