

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ „ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

Кваліфікаційна праця
на правах рукопису

ЖУРАВСЬКИЙ ЄВГЕНІЙ ВІКТОРОВИЧ

УДК 667.621.6+678.74+67.08

ДИСЕРТАЦІЯ
ОДЕРЖАННЯ ВУГЛЕВОДНЕВИХ СМОЛ СУСПЕНЗІЙНОЮ
ОЛІГОМЕРИЗАЦІЄЮ ФРАКЦІЇ С9 У ПРИСУТНОСТІ
АМІНОПЕРОКСИДІВ

161 – Хімічні технології та інженерія

16 – Хімічна інженерія та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ /Журавський Є.В./

Науковий керівник

Дзіняк Богдан Остапович, д.т.н., професор

Львів – 2024

АНОТАЦІЯ

Журавський Є.В. Одержання вуглеводневих смол суспензійною олігомеризацією фракції С9 у присутності амінопероксидів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія. – Національний університет “Львівська політехніка”, Міністерство освіти і науки України, Львів, 2024.

У дисертаційній роботі наведені результати дослідження закономірностей суспензійної олігомеризації суміші ненасичених вуглеводнів фракції С9 рідких побічних продуктів нафтопереробки ініційованої N-заміщеними амінопероксидами. Проаналізована науково-технічна література, щодо отримання вуглеводневих смол реакцією олігомеризації вуглеводнів.

Продукти суспензійної олігомеризації фракції С9 з амінопероксидними ініціаторами представляють собою коолігomerи стирену та його похідних.

Вихід продукту зростає із підвищенням інтенсивності перемішування. Значне збільшення виходу олігомеру спостерігається в турбулентній області. Однак, при підвищенні інтенсивності перемішування з $Re = 10120$ до $Re = 13450$ вихід смоли не зростає. Подальше підвищення інтенсивності перемішування не впливає на вихід продукту. Це може бути пов'язано із зниженням однорідності концентрації реакційних компонентів в області реакції та надмірним збільшенням розподілу частинок.

Зменшення частки фракції С9, і відповідно, збільшення частки дисперсійного середовища (води) сприяє підвищенню стабільності суспензії олігомеризації. З технологічної точки зору важливо використовувати менше дисперсійного середовища з огляду на зменшення обсягу стічних вод.

Підвищення температури реакції сприяє збільшенню виходу вуглеводневої смоли.

У досліджених інтервалах, концентрація ініціатора не має визначального впливу на перебіг суспензійної олігомеризації.

У всіх випадках температура розм'якшення знаходиться у межах 347–353 К. Відносно низьку середню молекулярну масу (500–535) отриманих продуктів можна пояснити тим, що амінопероксиди беруть участь у передачі ланцюга.

Показник кольору продуктів суспензійної олігомеризації у досліджуваних інтервалах змінюється в діапазоні 20–40 мг I₂/100 мл. Одержання саме світлих вуглеводневих смол пояснюється застосуванням суспензійної олігомеризації за низьких температур і впродовж короткого часу реакції. Це запобігає розвитку небажаних побічних реакцій окиснення, що призводять до потемніння продукту.

Визначено кореляції параметрів суспензійної олігомеризації та виходу і властивостей вуглеводневих смол.

Досліджено закономірності олігомеризації фракції С9 в розчині з використанням амінопероксиду 2-(*трет*-бутилпероксиметиламіно)ацетатної кислоти. Використання суспензійної олігомеризації дозволяє знизити температуру реакції та скоротити час реакції. Так, при концентрації амінопероксиду 0,096 моль/л у випадку суспензійної олігомеризації вихід 20,2 % досягається за температури 353 К і тривалості 180 хв. У випадку олігомеризації у розчині фракції С9 олігомер з виходом 20,8 % одержується при температурі 433 К та при вдвічі тривалішій олігомеризації (360 хв).

Для досягнення високого ступеня перетворення вуглеводневої сировини проведено високотемпературну додаткову олігомеризацію незаполімеризованих вуглеводнів фракції С9 РПП дизельного палива в розчині. Отримані після олігомеризації вуглеводневі смоли є переважно циклопентадієн-інденовими коолігомерами. За фізико-хімічними властивостями олігомери, отримані на стадії додаткової олігомеризації, характеризуються нижчим показником ненасиченості (16,0–18,4 г Br₂/100 г), високою температурою розм'якшення (354–358 К) і значно вищим показником кольору (60–80 мг I₂/100 мл).

Зменшення бромного числа олігомеризату вказує на витрату >C=C< зв'язків у реакційній масі.

Відносно невисоку молекулярну масу одержаних продуктів можна пояснити тим, що амінопероксиди приймають участь у стадії передачі ланцюга. Така властивість амінопероксидів пов'язана з будовою і реакційною здатністю самих молекул, а також реакційною здатністю полімерних радикалів. Передача ланцюга відбувається через відщеплення атома водню метиленового мосту.

Колір олігомерів, одержаної з використанням амінопероксидних ініціаторів, практично не змінюється з підвищенням температури та часу проведення олігомеризації. Колір і температура розм'якшення, суттєво залежить від умов дистиляції олігомеризату. Із збільшенням температури та тривалості дистиляції зростає температура розм'якшення та відбувається потемніння смоли.

Використання суспензійної олігомеризації дозволяє при низьких значеннях температури (333 К) і тривалості реакції (180 хв) одержувати світлі продукти із невисоким показником кольору (20–30 мг I₂/100мл) та співставимими виходами і властивостями із смолами отриманими олігомеризацією у розчині. На відміну від олігомеризації фракції С9 у розчині з використанням амінопероксидів, де одержуються продукти із показником кольору 60–80 мг I₂/100мл, цей результат (світлий колір) дозволяє розширити застосування даних олігомерів як плівкоутворювачів у різноманітних лакофарбових композиційних матеріалах.

Це стає можливим завдяки низькій температурі процесу суспензійної олігомеризації та відсутності реакцій окиснення.

Розраховано множинну лінійну регресію виходу вуглеводневих смол в залежності від основних параметрів суспензійної олігомеризації фракції С9 РПП бензину. Здійснено оптимізацію отриманої регресивної моделі та встановлено оптимізовані параметри процесу. Експериментальна перевірка оптимальних умов підтвердила адекватність регресійної моделі. Відносні похибки експериментально встановленого з розрахованим значенням виходу олігомеру 2,0–5,2 %.

На основі оптимізованої моделі та проведених експериментів визначено оптимальні умови процесу суспензійної олігомеризації фракції С9 РПП бензину.

Вуглеводнева смола з виходом 36,0 % одержується при концентрації ініціатора – 0,064 моль/л, об'ємному співвідношенні [фракція C9]: [вода] = [1:3] (вміст фракції C9 в суміші становить 25 %об), тривалості реакції – 180 хв, температурі реакції – 364 К, інтенсивності перемішування $Re = 10120$.

За результатами дослідження розроблено принципову технологічну схему процесу суспензійної олігомеризації вуглеводневої фракції C9 рідких продуктів піролізу бензину, ініційовану *N-трет*-бутилпероксиметилен-*N,N*-диметиламіном, розраховано матеріальний баланс процесу та визначено витратні коефіцієнти.

Ключові слова: дизельне паливо, бензин, піроконденсат, фракція C9, олігомеризація, суспензія, амінопероксид, смола, бітум, лакофарбові покриття.

SUMMARY

Yevhenii Zhuravskiy. Hydrocarbon resins obtaining by suspension oligomerisation of C9 fraction in the presence of aminoperoxides. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the speciality 161 – Chemical Technology and Engineering - Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2024.

This thesis presents the results of the study of the regularities of suspension oligomerization of a mixture of unsaturated hydrocarbons of the C9 fraction of liquid by-products of oil refining initiated by aminoperoxide initiators. The scientific and technical literature on the production of hydrocarbon resins by the reaction of hydrocarbon oligomerization was analyzed.

The products of suspension oligomerization of C9 fraction oligomerization with aminoperoxide initiators are cooligomers of styrene and its derivatives.

Product yield increases with increasing mixing intensity. A significant increase in oligomer yield is observed in the turbulent region. However, the resin yield does not increase when the mixing intensity is increased from $Re = 10120$ to $Re = 13450$. Further increases in mixing intensity do not affect the product yield. This may be due to a decrease in the concentration of the reaction components in the reaction region and an excessive increase in the particle distribution.

A reduction in the proportion of C9 fraction and a corresponding increase in the proportion of dispersion medium (water) facilitates the suspension oligomerization process. From a technological point of view, it is important to use less dispersion medium in order to reduce the volume of waste water.

The yield of hydrocarbon resin increases by increasing the reaction temperature.

In the studied interval, the concentration of the initiator does not have a decisive influence on the course of the suspension oligomerization.

In all cases, the softening point is in the range of 347-353 K. The relatively low average molecular weight (500-535) of the obtained products can be explained by the fact that aminoperoxides are involved in chain transfer.

The color index of suspension oligomerization products in the studied intervals varies in the range of 20-40 mg I₂/100 ml. Light hydrocarbon resins are obtained due to the use of suspension oligomerization at low temperatures and within a short reaction time. This prevents the development of undesirable oxidation side reactions that lead to darkening of the product.

Relationships between suspension oligomerization parameters and hydrocarbon resin properties were established.

The oligomerization of the C9 fraction in solution using amine peroxide was investigated. The use of suspension oligomerization allows to reduce the reaction temperature and shorten the reaction time. For example, at a concentration of amino peroxide of 0.096 mol/L, in the case of suspension oligomerization, a yield of 20.2 % is achieved at a temperature of 353 K and a duration of 180 min. In the case of oligomerization in the solution of the C9 fraction, an oligomer with a yield of 20.8 % is obtained at a temperature of 433 K and with twice as long oligomerization (360 min).

To achieve low waste and maximum conversion of hydrocarbon feedstocks, high-temperature additional oligomerization of unpolymerized hydrocarbons of the C9 fraction of diesel fuel was carried out. The hydrocarbon resins obtained after the additional polymerization are predominantly cyclopentadiene-indene cooligomers. In terms of physicochemical properties, the oligomers obtained at the postoligomerization stage are characterized by a lower unsaturation index (16.0-18.4 g Br₂/100 g), a high softening point (354-358 K) and a significantly higher color index (60-80 mg I₂/100 ml).

The decrease in the bromine number of the oligomerate indicates the consumption of >C=C< bonds in the reaction mass.

The relatively low molecular weight of the obtained products can be explained by the fact that amino peroxides participate in the chain transfer stage. This property of amino peroxides is associated with the structure and reactivity of the molecules

themselves, as well as the reactivity of polymer radicals. The chain transfer occurs through the cleavage of the hydrogen atom of the methylene bridge.

The color of the oligomers obtained using amino peroxide initiators practically does not change with increasing temperature and oligomerization time. The color and softening point significantly depend on the distillation conditions of the oligomerate. With increasing temperature and duration of distillation, the softening point increases and the resin darkens.

The use of suspension oligomerization allows to obtain light products with a low color index (20-30 mg I₂/100 ml) and comparable yields and properties at low temperatures (333 K) and reaction times (180 min). In contrast to the oligomerization of the C9 fraction in solution using amino peroxides, where products with a color index of 60-80 mg I₂/100 ml are obtained, this result (light color) allows expanding the use of these oligomers as film formers in various paint and varnish composite materials.

This is made possible by the low temperature of the suspension oligomerization process and the absence of oxidation reactions.

A multiple linear regression of the yield of hydrocarbon resins depending on the main parameters of suspension oligomerization of the C9 fraction of gasoline RPP was calculated. The resulting regression model was optimized and the optimized process parameters were determined. Experimental verification of the optimal conditions confirmed the adequacy of the regression model. The relative errors of the experimentally determined and calculated oligomer yields are 2.0-5.2 %.

Based on the optimized model and the experiments, the optimal conditions for the process of suspension oligomerization of the C9 fraction of gasoline RPP were determined. A hydrocarbon resin with a yield of 36.0% is obtained at an initiator concentration of 0.064 mol/L, volume ratio [fraction C9]: [water] = [1:3] (the content of the C9 fraction in the mixture is 25 % by volume), a reaction time of 180 min, a reaction temperature of 364 K, and a stirring intensity of $Re = 10120$.

Based on the results of the study, a schematic flow diagram of the process of suspension oligomerization of the hydrocarbon fraction C9 of liquid gasoline pyrolysis products initiated by N-tert-butylperoxymethylene-N,N-dimethylamine was

developed. Material balances were calculated for the developed technology and consumption coefficients were determined.

Keywords: resin, fraction C9, aminoperoxide, suspension, oligomerization, initiator, bitumen, pyrocondensate, paint and lacquer coatings.

СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

Статті у наукових періодичних виданнях іноземних держав та у виданнях України, що індексовані в міжнародних наукометричних базах даних (Scopus та Web of Science)

1. Subtelnyu, R., **Zhuravskiy, Y.**, Kichura, D., & Dzinyak, B. (2022). Oligomerization of C₉ hydrocarbon fraction initiated by amino peroxides with cyclic substitute. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3(6–117), 23–31. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.259892> (**Scopus**)
Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка та підготовки до друку результатів роботи.
2. Subtelnyu, R. O., **Zhuravskiy, Y. V.**, & Dzinyak, B. O. (2023). Suspension oligomerization of C₉ hydrocarbon fraction initiated by aliphatic N-substituted aminoperoxides. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 4, 105–112. doi.org/10.32434/0321-4095-2023-149-4-105-112 (**Scopus**)
Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка та підготовки до друку результатів роботи.
3. Subtelnyu, R., **Zhuravskiy, Y.**, Dzinyak, B. (2023). Preparation of hydrocarbon resins by suspension oligomerisation of the C₉ fraction of gasoline pyrolysis initiated by aminoperoxides. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6 (6 (126)), 23–30. doi.org/10.15587/1729-4061.2023.292527 (**Scopus**)
Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка та підготовки до друку результатів роботи.

Статті у наукових фахових виданнях України

4. Subtelnyi, R. O., **Zhuravskiy, Y. V.**, Orobchuk, O. M., & Dzinyak, B. O. (2023). C₉ fraction oligomerization with the use 2-(tert-butylperoxymethylamino)acetic acid. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 6(1), 54–59. doi.org/10.23939/ctas2023.01.054
Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка та підготовки до друку результатів роботи.

Патент

5. Патент України на корисну модель № 155691, МПК С10G 50/00, С08F 2/00, С08F 4/34. Спосіб одержання нафтополімерної смоли/ **Є. В. Журавський**, Р. О. Субтельний, Б. О. Дзіняк; заявник Національний університет „Львівська політехніка”. – №u202304980; заявл. 23.10.2023; опубл. 27.03.2024, Бюл. № 13, 2024.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка та підготовлення до друку результатів роботи.

Тези доповідей та матеріали конференцій

6. **Журавський Є. В.**, Субтельний Р. О., Рипка Г. М., Качмар-кос Н. Я. Суспензійна олігомеризація фракції С9 ініційована 2-(трет-бутилпероксиметиламіно)ацетатною кислотою // Технологія-2023 : матеріали XXVI Міжнародної науково-технічної конференції, 26 травня 2023 р., м. Київ. – 2023. – С. 76–77.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка та підготовлення до друку результатів роботи.

7. **Yevhenii Zhuravskiy**, Roman Subtelnyi, Dariia Kichura, Bohdan Dzinyak. Suspension Oligomerization of the Hydrocarbon Fraction C9 Initiated by 2-[4-(Tert-Butylperoxymethyl)Piperazinomethylperoxy]-2-Methylpropane // 4-та Міжнародна наукова конференція "Хімічна технологія та інженерія" (м. Львів, 26-29 червня 2023 р.). – 2023. – С. 149–150.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка та підготовлення до друку результатів роботи.

8. **Журавський Є. В.**, Субтельний Р. О., Дзіняк Б. О. Суспензійна олігомеризація вуглеводневої фракції С9 ініційована трет-бутил піперидинометил пероксидом // Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво: збірник наукових праць VI Міжнародної науково-практичної конференції, м. Шостка, 23–25 листопада 2022 року. – 2022. – С. 135–138.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка та підготовлення до друку результатів роботи.

ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	14
ВСТУП.....	15
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	19
1.1 Загальна інформація про вуглеводневі смоли	19
1.2 Методи синтезу вуглеводневих смол	24
1.2.1 Олігомеризація у розчині вуглеводнів фракції	24
1.2.2 Модифікація вуглеводневих смол.....	29
1.2.3 Дисперсійна олігомеризація	30
1.3 Теоретичні основи суспензійної олігомеризації	34
1.4 N-заміщені амінопероксидні ініціатори.....	38
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА АНАЛІЗІВ.....	42
2.1 Вихідні речовини та їх характеристики	42
2.2 Методи експериментів.....	48
2.3 Методи аналізів	52
РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ НА ПЕРЕБІГ СУСПЕНЗІЙНОЇ ОЛІГОМЕРИЗАЦІЇ ФРАКЦІЇ C9 ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ ДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА	57
3.1 Вплив інтенсивності перемішування і співвідношення [дисперсна фаза]:[дисперсійне середовище] на перебіг суспензійної олігомеризації фракції C9 продуктів піролізу дизельного палива.....	58
3.2 Вплив тривалості реакції на перебіг суспензійної олігомеризації фракції C9 продуктів піролізу дизельного палива.....	61
3.3 Вплив температури і концентрації амінопероксидів.....	65
3.4 Висновки до розділу	72

РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ НА ПЕРЕБІГ СУСПЕНЗІЙНОЇ ОЛІГОМЕРИЗАЦІЇ ФРАКЦІЇ С9 ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ БЕНЗИНУ	76
4.1 Вплив інтенсивності перемішування і співвідношення [дисперсна фаза]:[дисперсійне середовище] на перебіг суспензійної олігомеризації фракції С9 продуктів піролізу бензину	76
4.2 Вплив температури і тривалості реакції та концентрації амінопероксидів на перебіг суспензійної олігомеризації фракції С9 продуктів піролізу бензину	79
4.3 Висновки до розділу	82
РОЗДІЛ 5. ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ ВУГЛЕВОДНЕВИХ СМОЛ	86
5.1 Олігомеризація у розчині	86
5.2 Олігомеризація в розчині незаполімеризованих вуглеводнів.....	91
5.3 Вибір оптимальних умов олігомеризації фракції С9 РПП бензину	93
5.4 Принципова технологічна схема процесу.....	96
5.5 Розрахунок витратних коефіцієнтів	98
5.5.1 Розрахунок витратних коефіцієнтів суспензійної олігомеризації фракції С9 РПП бензину за оптимальних умов реакції	98
5.5.2 Порівняння витратних коефіцієнтів різних методів олігомеризації фракції С9 РПП дизельного палива	101
5.6 Використання смол у лакофарбових матеріалах.....	102
5.7 Визначення водо- та хімічної стійкості сумішей бітум–смола.....	104
ВИСНОВКИ.....	106
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	108
ДОДАТОК А	121
ДОДАТОК Б.....	123

СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- АП – амінопероксид
БЧ – бромне число
ВПС – важка піролізна смола
ДП – дизельне паливо
ДЦПД – дициклопентадієн
ІКС – інден-кумаронова смола
ЙМШ – йодометрична шкала
ЛПС – легка піролізна смола
ЛФМ – лакофарбові матеріали
НПС – нафтополімерна смола
ПБ – пероксид бензоїлу
ПВС – полівініловий спирт
РПП – рідкі продукти піролізу
СПП – смола полімерна з продуктів піролізу
ТГ – термогравіметрія

ВСТУП

Актуальність теми.

Один із основних методів промислового виробництва мономерів (етилен/пропілен), необхідних для виготовлення великотоннажних полімерів є піроліз нафтової сировини. Незважаючи на заходи з поліпшення конструкцій печей і оптимізацію режимів піролізу, цей процес супроводжується утворенням побічних продуктів у великій кількості (30–35 %), відомих як рідкі побічні продукти піролізу (РПП). Проблема використання цих продуктів є серйозною техніко-економічною проблемою, яка має прямий вплив на рентабельність виробництва етилену.

Важливим завданням підприємств нафтохімії є розробка нових технологічних процесів та вдосконалення існуючих для кваліфікованого і ефективного використання побічних продуктів нафтопереробки. Варіантом вирішення цього завдання є синтез вуглеводневих смол на базі вуглеводневих фракцій РПП. Оскільки, РПП на 80% складаються з піроконденсату, що містить фракції C5 та C9, які є сировиною для виробництва вуглеводневих смол. Вирішення цієї проблеми включає в себе пошук ефективних ініціаторів, нових технологічних методів проведення олігомеризації, встановлення оптимальних умов проведення олігомеризації, розширення асортименту продукції, підвищення енергоефективності, зменшення витрат матеріалів з метою підвищення виходу продукту та покращення його фізико-хімічних характеристик.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Тема роботи відповідає науковому напрямку «Теоретичні основи створення високоефективних ініціюючих і каталітичних систем та процесів селективних перетворень органічних сполук з метою одержання мономерів та полімерів» кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка».

Мета і завдання дослідження.

Метою роботи є розроблення основ технології суспензійної олігомеризації вуглеводнів фракції С₉ рідких побічних продуктів піролізу виробництва етилену.

Щоб досягнути заданої мети вирішені наступні задачі:

- встановлено основні закономірності суспензійної олігомеризації вуглеводнів фракції С₉ рідких побічних продуктів піролізу виробництва етилену у присутності амінопероксидних ініціаторів;
- вивчено вплив основних чинників (об'ємного співвідношення фаз, будови та концентрації амінопероксидних ініціаторів, температури і тривалості реакції, інтенсивності перемішування) на вихід та фізико-хімічні характеристики одержаних вуглеводневих смол;
- встановлено оптимальні технологічні параметри процесу суспензійної олігомеризації вуглеводнів фракції С₉ рідких побічних продуктів піролізу виробництва етилену, що дозволило розробити основи технології суспензійної олігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції С₉ – побічного продукту виробництва етилену.

Об'єкт дослідження: суспензійна олігомеризація ненасичених вуглеводнів.

Предмет дослідження: олігомеризація суміші ненасичених вуглеводнів фракції С₉ в суспензії у присутності N-заміщених амінопероксидних ініціаторів.

Методи дослідження. Вирішення перерахованих задач вимагало проведення комплексу досліджень:

- хімічних – визначення бромного числа, вмісту активного кисню;
- фізичних – визначення густини, в'язкості, температури розм'якшення, кольору, розчинності, молекулярної маси.
- фізико-хімічних методів – газорідинна хроматографія, ІЧ-спектроскопія.

Наукова новизна одержаних результатів.

- вперше одержано вуглеводневі смоли олігомеризацією ненасичених вуглеводнів фракції С₉ піролізу бензину та дизельного палива (побічних продуктів виробництва етилену), в суспензії у присутності N-заміщених

амінопероксидних ініціаторів. Отримані вуглеводневі смоли характеризуються покращеними фізико-хімічними характеристиками, зокрема, низьким показником кольору, у порівнянні із продуктами ініційованої олігомеризації у розчині;

- визначено основні закономірності суспензійної олігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉ ініційованих N-заміщеними амінопероксидними ініціаторами. Показано залежність виходу та властивостей смоли від температури і тривалості реакції, концентрації ініціатора, співвідношення [фракція C₉]: [вода] та інтенсивності перемішування.
- за результатами експериментальних досліджень побудовано рівняння регресії та визначено оптимальні технологічні параметри процесу суспензійної олігомеризації фракції C₉ ініційованої N-заміщеними амінопероксидами.

Практичне значення отриманих результатів.

- Розроблено метод одержання вуглеводневих смол низькотемпературною суспензійною олігомеризацією ненасичених вуглеводнів фракції C₉ рідких побічних продуктів піролізу виробництва етилену ініційованою N-заміщеними амінопероксидами.
- Запропоновано принципову технологічну схему процесу та визначено витратні коефіцієнти.

За отриманими результатами дослідження одержано Патенту України №155691 на корисну модель «Спосіб одержання нафтополімерної смоли».

Особистий внесок здобувача є основним на всіх етапах досліджень і полягає у:

- виконанні аналізу літературних джерел та формулювання загальної постановки завдань дослідження.
- плануванні і особистому проведенні експериментальних досліджень, а також узагальнення отриманих результатів.
- участі в обґрунтуванні шляхів практичної реалізації результатів досліджень.
- формулюванні основних положень і висновків.

Формулювання мети роботи, завдань дослідження та висновків, аналіз та узагальнення результатів досліджень здійснювали спільно з науковим керівником – д.т.н., професором Дзіняком Б.О. Розроблення методик досліджень, планування етапів виконання роботи, аналіз результатів досліджень, формулювання основних висновків і положень здійснювали спільно з к.т.н., доцентом Субтельним Р.О.

Апробація результатів роботи.

Основні положення дисертаційної роботи були представлені та опубліковані в матеріалах міжнародних конференцій: Технологія-2023: XXVI Міжнародна науково-технічна конференція (м. Київ, 26 травня 2023 р.); 4-та Міжнародна наукова конференція "Хімічна технологія та інженерія" (м. Львів, 26-29 червня 2023 р.); Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво: VI Міжнародна науково-практична конференція (м. Шостка, 23–25 листопада 2022 р.). А також використані для одержання Патенту України №155691 на корисну модель «Спосіб одержання нафтополімерної смоли».

Публікації.

Основні результати дисертаційної роботи викладені у 8 наукових публікаціях: 4 статтях, з них 3 статті, що входять до науко-метричної бази SCOPUS, 1 патенті України на корисну модель та 3 тезах доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації.

Дисертація складається зі вступу, 5 розділів основної частини, висновків, списку використаних літературних джерел та 2 додатків. Дисертаційну роботу викладено на 124 сторінках, які містять 27 рисунків і 24 таблиці; список використаних літературних джерел 111 найменувань; 2 додатки на 4 сторінках.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Загальна інформація про вуглеводневі смоли

Термін «смола» («resin») чітко не визначений; спочатку його застосовували до низькомолекулярних натуральних продуктів, зазвичай від жовтуватого до коричневого кольору, прозорих і непрозорих, м'яких, легкоплавких, аморфних матеріалів, нерозчинних у воді. У міжнародних стандартах s ISO 472 (Plastics-Vocabulary) та ISO 4618/3 (Paints and Varnishes, Part 3: Terminology of Resins), смоли визначають як тверді, напівтверді або псевдотверді органічні матеріали, які мають невизначену і часто високу відносна молекулярну масу і, як правило, розм'якшуються у діапазоні температур. Часто термін смола використовується також для будь-якого полімеру, який є основним матеріалом для пластмас (наприклад, поліетиленова смола). У німецькому стандарті DIN 55958, смола «Harz» використовується як спільний термін для твердих і рідких органічних продуктів, що містять органічні речовини різного хімічного складу. Розподіл молекулярної маси може змінюватися у широкому діапазоні [1].

Як правило, смоли – це продукти із середньою молекулярною масою яка не перевищує 10 000 і, в переважній більшості випадків є значно нижчою. Смоли мають аморфну і складну структуру. Вони не мають чіткої температури плавлення, але як і всі аморфні полімери, мають температуру склування переходу і характеризуються температурою розм'якшення – температура переходу від псевдотвердого до еластичного стану [1, 2].

Вуглеводневі смоли (олігомери) відомі під назвою «нафтополімерні смоли» («petroleum resins») одержують на основі побічних продуктів нафтопереробки. Як побічні продукти при виробництві газоподібних олефінів (етилен і пропілен) піролізом нафтових фракцій одержується значна кількість (30–35 %) рідких продуктів піролізу (РПП), які у свою чергу поділяють на піроконденсат – легку піролізну смолу (ЛПС) та важку піролізну смолу (ВПС).

Зокрема, при піролізі бензинової фракції одержуються наступні продукти [3]: етилен 20–30 %; пропілен 10–15%мас; фракція C4-C5 11%мас; ацени 6–12%мас.

Залежно від типу вихідної сировини та умов піролізу, відносні пропорції різних компонентів змінюються. В результаті піролізу фракцій нафти можуть генеруватись наступні продукти [1]:

гідроген – 1,0%; метан – 15,0%; етилен – 28,0%; етан – 3,5%; пропілен – 14,0%; C4 фракція – 9,0%; C5 фракція – 3,0%; бензен – 7,5%; C6 фракція – 1,0%; толуен – 5,0%; C8 – 3,0%; C9 фракція – 3,5%; залишок – 5,5%.

РПП – складна суміш різноманітних вуглеводнів: олефінів, ароматичних, циклічних, вінілароматичних та інших. З РПП виділяють фракції з вужчим інтервалом температур кипіння. Зокрема [1, 4–7]:

- фракція C5 – (303–343 К) – містить лінійні і циклічні олефіни та використовується для одержання аліфатичних вуглеводневих смол;
- фракція C6-7 – (343– 403 К) містить небагато ненасичених вуглеводнів, зокрема, аліфатичні дієни 3–5 %. Для виробництва вуглеводневих смол не використовується, оскільки, високий вміст дієнів призводить до збільшення колірності смоли, що значно обмежує можливості її використання [6].
- фракція C9 (423–473 К), містить ненасичені ароматичні та алкенілароматичні вуглеводні і використовується для одержання ароматичних вуглеводневих смол.

У залежності від будови ненасичених вуглеводнів, що переважають у сировині їх класифікують:

- ароматичні смоли – одержують олігомеризацією алкенілароматичних вуглеводнів фракцій C8-C9 ;
- аліфатичні смоли – одержують на основі фракції C5;
- коолігомерні смоли – коолігомеризацією мономерів фракцій C9 і C5 [8];
- циклоаліфатичні смоли – одержують олігомеризацією циклоолефінів або

циклодиолефінів.

- інден-кумаронові смоли (ІКС) – на основі кам'яновугільної смоли та фракції С9.

Властивості та типовий вуглеводневий склад фракції С9 на основі РПП дизельного палива та бензину [9–12] наведено у табл. 1.1, 1.2.

Таблиця 1.1 – Властивості фракції С9 на основі РПП дизельного палива та бензину

Назва параметру	Значення показників	
	С9 РПП бензину	С9 РПП дизельного палива
Зовнішній вигляд	Прозора рідина жовтого кольору без домішок	
Густина, кг/м ³	915	915
Молекулярна маса	102	102
Бромне число, г Br ₂ /100г	81,4	115,0
Колір, мг I ₂ /100 см ³	10	10
Показник заломлення, n _D ²⁰	1,5140	1,5143
Масова частка води, %	0,3	0,3
Фракційний склад, К:		
початок кипіння	422	422
95 %	467	467

Ароматичні смоли – основні мономерні ланки стиренових та інденових типів. Структура ароматичної смоли може бути виведеною з атактичної конформації полістирену. Ланки індену надають жорсткості ланцюгу. Метильні групи у ароматичному кільці (з вінітолуену) і в полімерному ланцюзі (з α -метилстирену) збільшують стеричні перешкоди до обертання.

Інден-кумаронові смоли відрізняються вищими кількостями часткою структур інденового типу [1].

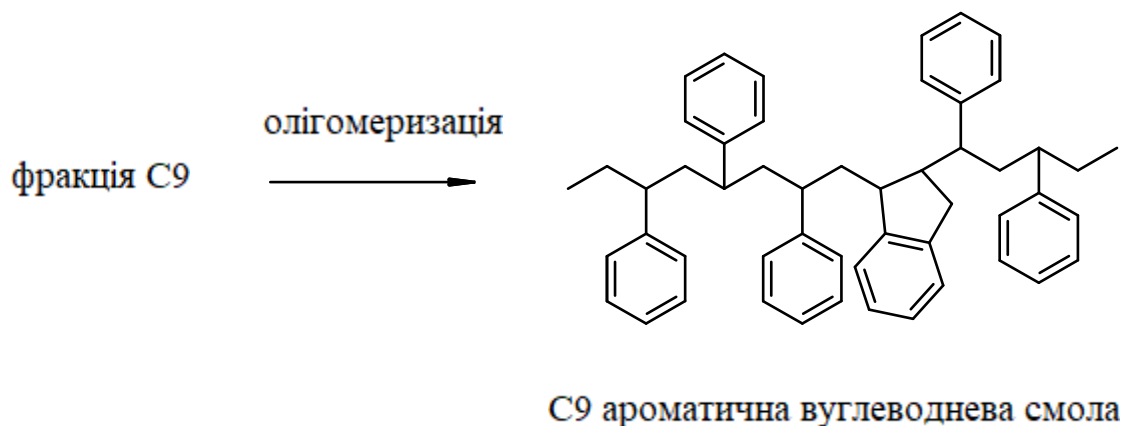


Рисунок 1.1 – Схема одержання вуглеводневої смоли С9

Оскільки більшість вуглеводневих смол отримують із сумішей мономерів, що містять домішки, які можуть вступати у реакцію, складно вказати точну структуру смоли. Склад олігомерів, отриманих за допомогою різних методів, може значно відрізнитися від складу початкової суміші. Це пов'язано з різною активністю мономерів (здатністю до олігомеризації), а також може залежати від механізму процесу, природи середовища та активного центру.

Основні смолоутворювальні компоненти вуглеводневих фракцій С9 наведено на рис. 1.2 [1, 13, 14]:

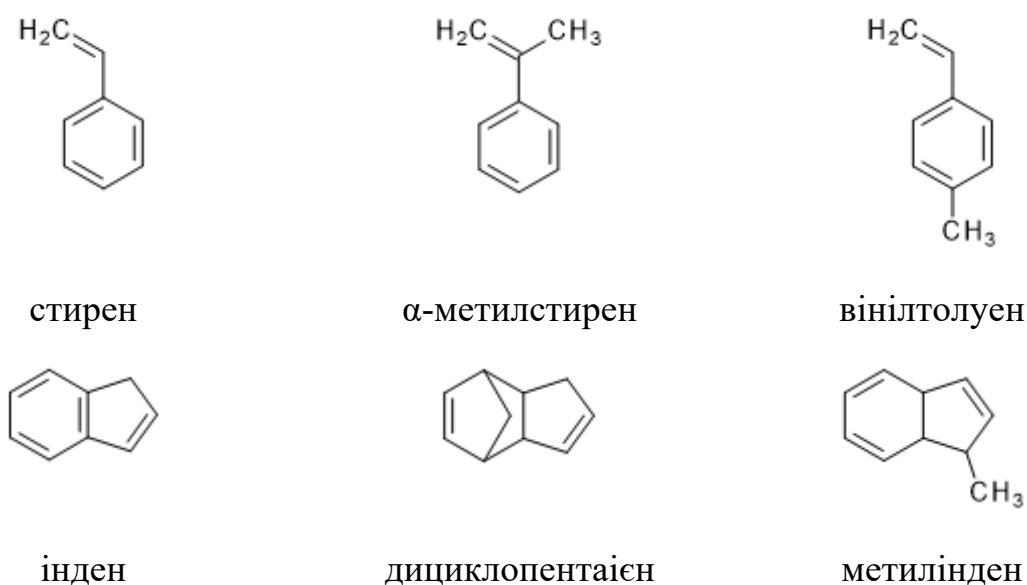


Рисунок 1.2 – Основні смолоутворювальні компоненти фракції С9

Таблиця 1.2 – Вуглеводневий склад фракції С₉ РПП дизельного палива та бензину

Сполука	Вуглеводневий склад, %	
	С ₉ РПП бензину	С ₉ РПП дизельного палива
бензен	0,54	0,50
толуен	0,42	0,40
етилбензен	2,92	5,96
ксилени	11,02	26,75
триметилбензен	8,57	4,26
індан	10,51	0,78
н-пропілбензен	0,52	0,50
етилтолуен	4,70	4,16
неідентифіковані насичені	6,00	4,40
дициклопентадієн	3,38	15,08
стирен & α-метилстирен	16,45	18,06
інден & метилінден	2,10	2,81
алілбензен	0,94	1,67
вінілтолуен	20,98	5,23
неідентифіковані ненасичені	10,95	9,44

Вуглеводневі смоли застосовуються у лакофарбових і антикорозійних покриттях [4, 15], для модифікації бітумів [16–21], як компоненти вулканізаторів [22], при виробництві паперу і картону [23].

1.2 Методи синтезу вуглеводневих смол

Вуглеводневі смоли на основі побічних продуктів нафтопереробки можна синтезувати наступними технологічними методами:

- Олігомеризацією в розчині – промисловий метод:
 - іонна (каталітична) олігомеризація;
 - радикальна (ініційована та термічна) олігомеризація;
- Модифікація вуглеводневих смол:
 - модифікація готових смол;
 - олігомеризація ненасичених вуглеводнів із модифікуючою добавкою;
 - одержання світлозабарвлених вуглеводневих смол гідруванням;
- Дисперсійною олігомеризацією:
 - емульсійна олігомеризація;
 - суспензійна олігомеризація.

1.2.1 Олігомеризація у розчині вуглеводнів фракції

За технологією процес одержання вуглеводневих смол представляє собою олігомеризацію ненасичених вуглеводнів, що містяться у вуглеводневих фракціях РПП у їх розчині, так званий, «лаковий метод». Одержаний продукт – олігомер розчинений у непрореагованих компонентах і для його виділення потрібно здійснювати атмосферну і вакуумну дистиляцію. У промисловості для виробництва НПС використовуються як іонна (каталітична), так і радикальна (термічна та ініційована) олігомеризація [15].

Іонна полімеризація – це процес формування олігомеру шляхом з'єднання молекули мономеру з позитивно зарядженою активною частинкою. Ланцюг, що росте, разом з активним ініціюючим центром, має позитивний заряд [24].

Вуглеводневі смоли одержують *катіонною олігомеризацією у розчині* вуглеводневих фракцій у присутності каталізаторів.

Іонну олігомеризацію вуглеводнів побічних продуктів піролізу проводять за катіонним типом з використанням як гомогенних так і гетерогенних каталізаторів [25–31]. Як каталізатори використовують речовини з електрофільними властивостями (кислотної природи) [31–33]:

- кислот Бренстеда (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HBr , *p*-толуенсульфо кислота),
- каталізатори Фріделя-Крафтса – галогеніди металів (TiCl_4 , AlCl_3 , BF_3),
- каталізатори Циглера–Натта ($\text{R}_2\text{Zn}-\text{AlCl}_3$, $-\text{R}_3\text{Al}-\text{TiCl}_4$)
- цеоліти, монтморилоніт, бентонітова глина, палигорськіт.

У порівнянні з гетерогенними гомогенні каталізатори є універсальними. При їх присутності у реакційній суміші олігомеризації вуглеводневої фракції C9 можуть олігомеризуватись мономери різного типу. Однак, активовані бентонітова глина та палигорськіт, що є гетерогенними каталізаторами є ефективнішими в порівнянні синтетичними та природними цеолітами [34].

Каталітичну коолігомеризацію C5/C9 з використанням гетерогенного каталізатора – дивінілбензен-зшитий полістирен/тетрахлорид титану (DVB-PS/ TiCl_4) розглянуто у роботі [35]. Використаний каталізатор характеризується твердістю і розвиненою внутрішньою поверхнею. Пригнічуються основні побічні реакції перенесення ланцюга у полімер з утворенням зшитих і циклічних структур. Завдяки цьому зменшується кількість небезпечних відходів. Недоліком є одержання продукту темного кольору та необхідністю відділення гетерогенного каталізатора з реакційної суміші.

Вуглеводневу смолу C5 з світлим кольором (3 за шкалою Гарднера) і високою температурою розм'якшення (378 K) отримували каталітичною олігомеризацією з використанням комплексу $\text{Et}_3\text{NHCl}-\text{AlCl}_3$ [36]. Недоліком є необхідність застосування значних кількостей розчинника, що є небажаним у промислових масштабах.

Переваги іонної олігомеризації:

- високий вихід НПС;

- можливістю регулювання характеристик олігомерів змінами параметрів процесу;
- невисока температура процесу.

Недоліки каталітичної олігомеризації:

- складність технології;
- необхідність відмивання каталізатора;
- необхідність захисту обладнання від корозії.

У промисловості для виробництва вуглеводневих смол за радикальним механізмом використовують термічну та ініційовану олігомеризацію, де реакцію ініціюють вільні радикали – активні центри.

Термічна олігомеризація відбувається без ініціатора – бімолекулярна реакція, що протікає за вільно-радикальним ланцюговим механізмом. Під впливом температури молекула вуглеводню активується, дисоціює на водень і радикал, і радикал потім приєднується за подвійним зв'язком до недисоційованої молекули [37, 38].

Термічна олігомеризація відрізняється повільною реакцією та низькими виходами вуглеводневих смол. Для прискорення цього процесу потрібно підвищувати температуру до 250–280 °С (523–553 К), але це призводить до значного погіршення якості смоли: знижується молекулярна маса, виникає осмолення. Через це в промисловості застосовують лише процес термічної полімеризації стиренвмісних фракцій 140–200 °С (413–473 К) рідких побічних продуктів. Полістирольні смоли, отримані з низькими виходами (не більше 6% на вихідні рідкі продукти піролізу), мають підвищену крихкість, не розчиняються у нетоксичному розчиннику (уайт-спіриті) і вимагають пластифікації.

Термічною олігомеризацією одержують як світлі, так і темні НПС. Смоли одержані термічною олігомеризацією мають нижчу молекулярну масу, вище йодне число та містять менше летких сполук та золи порівняно зі смолами одержаними іншими методами [39].

Основна перевага одержання вуглеводневих смол термічною олігомеризацією – найбільш проста технологія за технологічним та апаратурним оформленням [39].

Недоліки термічної олігомеризації:

- невисокий вихід НПС,
- використання високих температур і високого тиску.

Ініційована олігомеризація - це процес, що відбувається за участю вільних радикалів, де ініціатор розпадається, утворюючи вільний радикал. Цей радикал активує молекули вуглеводню, які потім приєднуються до мономеру через подвійний зв'язок.

При ініційованій олігомеризації у *розчині* побічних продуктів піролізу нафтової сировини утворюються синтетичні смоли з високою температурою м'якшення [15, 39].

Для синтезу олігомерів на основі вуглеводневих фракцій РПП можна використовувати різні типи пероксидних ініціаторів, включаючи ацилпероксиди, алкілпероксиди, гідропероксиди та перефіри [15, 40]. Зокрема,

- термостабільні алкілпероксиди [41, 42]
- кремнійорганічні пероксиди [43–47],
- олігопероксиди [9, 11, 48]
- N-заміщені амінопероксиди [49–51]

Досліджувались ініціатори з функціональними групами [52].

У деяких випадках для ініціації коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракцій РПП використовують високотермостабільні алкілпероксиди. Ці ініціатори розкладаються поступово та ініціюють олігомеризацію тривалий час. Однак використання таких ініціаторів потребує високої температури, що може негативно вплинути на фізико-хімічні властивості НПС, такі як колір, молекулярна маса та бромне число. Завдяки використанню високотемпературних ініціаторів можливо скоротити час олігомеризації [15, 42].

Для розширення діапазону температур, при яких можна застосовувати пероксидні ініціатори, можна ввести в молекули пероксидів елементи, такі як Si та N. Пероксиди, що містять кремній, відрізняються високою термічною стійкістю і використовуються як високотемпературні ініціатори полімеризації [43, 44].

Позитивний ефект на перебіг ініційованої олігомеризації у розчині вуглеводневих фракцій має дозована подача ініціатора [53].

Існуючі промислові ініціатори мають ряд недоліків. Наприклад, гідропероксид *ізо*-пропілбензену, ефективний для полімеризації стирену, не є достатньо ефективним при олігомеризації компонентів фракції, таких як дициклопентадієн та інден. Це призводить до низького виходу продукту. Проблема може бути вирішена шляхом збільшення тривалості олігомеризації та концентрації ініціатора. Однак це погіршує якість продукту і техніко-економічні показники виробництва.

Використання олігомерних пероксидів, як ініціаторів процесу отримання нафтополімерних смол, має ряд переваг у порівнянні з дослідженими низькомолекулярними пероксидами: олігопероксиди безпечніші у роботі та зберіганні, також вони є менш токсичними [15, 46].

Переваги ініційованої олігомеризації:

- проста технологія;
- висока якість продуктів;

Недоліки ініційованої олігомеризації [39]:

- значна тривалість процесу (у порівнянні з іонною олігомеризацією);
- пожежо- та вибухонебезпечність пероксидних ініціаторів.

Олігомери, отримані іонною та ініційованою олігомеризацією, мають вищі температури розм'якшення, ніж смоли, отримані термічною олігомеризацією. При цьому смоли, отримані ініційованою олігомеризацією, мають вищі молекулярні маси і нижчий показник кольору, у порівнянні з іонною олігомеризацією. Смоли, отримані іонною і термічною олігомеризацією, головним чином містять коолігомери стирену, циклопентадієну, вінілтолуенів та

індену, тоді як смоли, синтезовані ініційованою олігомеризацією, містять в основному коолігомери стирену [15, 39, 54].

Для ініціювання олігомеризації вуглеводневої фракції С₉ використовували «монопероксин». Це суміш 1-(1-метил-1-*трет*-бутилперокси)-3-ізопропілбензену, 1-(1-метил-1-*трет*-бутилпероксиетил)-4-ізопропілбензену та 1,1,3-триметил-3-*трет*-бутилпероксиіндану. Встановлено вплив будови ініціатора на вихід олігомерів при різній тривалості процесу в температурному діапазоні синтезу 423-473 К. Оптимальними умовами процесу олігомеризації фракції С₉ з використанням «моноперксину» є: концентрація ініціатора – 1,0 %, тривалість реакції – 6 год., температура – 473 К [55].

Дослідження радикальної олігомеризації фракції С₉ (423–473 К) у присутності низки органічних пероксидів встановили, що підвищення температури, тривалості і концентрації ініціатора сприяє зростанню виходу олігомерів, одночасно знижуючи її температуру розм'якшення і молекулярну масу [15, 49].

1.2.2 Модифікація вуглеводневих смол

Недоліком НПС, які синтезовані зазначеними вище методами, є відсутність у їх структурі, крім подвійних зв'язків, будь-яких функціональних груп. Це суттєво обмежує можливість їх використання. Для вирішення цієї проблеми можна ввести функціональні групи в структуру НПС шляхом їх *модифікації*, що покращить якість та експлуатаційні характеристики продукту [56, 57].

Існує кілька методів отримання модифікованих НПС[57]:

- олігомеризація фракцій РПП з модифікуючими домішками (ангідридами та ненасиченими кислотами.
- модифікація готових вуглеводневих смол.
- введення функціональних груп у структуру НПС також досягається за допомогою біфункціональних ініціаторів на стадії синтезу [48].

Одержання світлозabarвлених вуглеводневих смол гідруванням

Покращення кольору вуглеводневої смоли на основі фракції С9 досліджували у роботі [58]. Висвітлення продукту досягали шляхом гідрування ароматичних кілець олігомерів. Для вихідної смоли яка містила тільки ароматичні мономерні ланки, з кольором за шкалою Гарднера – 17,1, після гідрування колір зменшився до 5,7. Недоліком такого способу одержання світлих вуглеводневих смол є необхідність додаткової стадії технологічно складного гідрування.

В результаті гідрування вуглеводневої смоли С9 з використанням каталізатора Ni-PEG1000/FC3R суттєво знижується бромне число, а колір змінюється з початкового жовтого на водно-білий. Це пов'язано із тим, що ненасичені зв'язки (ароматичні кільця та етиленові зв'язки) вуглеводневих смол С9 у процесі експлуатації можуть окиснюватися. Це приводить до потемніння продукту та погіршення термічної стабільності [59]. Утруднює процес додаткова стадія гідрування та складність приготування каталізатора в ультразвукових умовах.

1.2.3 Дисперсійна олігомеризація

Використання суспензійної та емульсійної олігомеризації суміші ненасичених вуглеводнів фракції С9 РПП дозволяє суттєво знизити тривалість і температуру реакції у порівнянні із промисловими методами синтезу вуглеводневих смол на основі фракцій побічних продуктів піролізу нафтової сировини [10, 60, 61].

Використання води як дисперсійного середовища забезпечує хорошу теплопередачу реакційної суміші, підтримання ізотермічних умов у зоні реакції та легке відведення тепла, полегшує контроль температури, зменшує в'язкість реакційного середовища. Це дозволяє суттєво знизити температуру процесу (на 100–120 К у порівнянні з ініційованою олігомеризацією в розчині) та тривалість

реакції, одержати коолігомери з низьким показником кольору, спростити виділення цільового продукту [61]

Вуглеводні фракції C9 характеризуються нерозчинністю або низькою розчинністю у воді, що дозволяє проводити їх полімеризацію дисперсійними методами (табл.1.3).

Таблиця 1.3 – Розчинність у воді компонентів фракції C9

Сполука	Розчинність у воді, г/л (при 298 К)
Дициклопентадієн, Алілбензен, н-пропілбензен, Етилтолуєни, Мезитилен, Вінілтолуєн, Метиліндени, α-метилстирен, Інден	—
Бензен	1,840 (303 К)
Толуєн	0,470
Етилбензен	0,161
п+м ксилен	0,181
Стирен	0,161
о-ксилен	0,282
1,2,3-триметилбензен	0,171
Індан	0,055

Емульсійна полімеризація – метод полімеризації мономерів диспергованих у середовищі (переважно у воді) з утворенням дисперсії полімеру колоїдного ступеня [2, 62]. Будова і концентрація впливають на механізм олігомеризації. Цей вплив зумовлений особливостями дисперсійного середовища, міжфазними характеристиками емульсії та процесом адсорбції, змінами у розчинності мономеру.

Процес емульсійної олігомеризації відрізняється помірними температурними умовами і високою швидкістю, що дозволяє отримувати коолігомери з порівняно великою молекулярною масою. У склад емульсійної суміші входять дисперсійна фаза (фракція С9), дисперсійне середовище (вода), емульгатор та ініціатор. У рецептурі емульсійної полімеризації застосовують емульгатори, які можуть бути іоногенними (аніоноактивні та катіоноактивні) і неіоногенні [63]. Для емульгування переважно використовують різні мила, такі як олеати, стеарати, солі сульфокислоти парафінових висококиплячих вуглеводнів. Ініціаторами емульсійної олігомеризації є водорозчинні ініціатори – пероксиди та гідропероксиди (пероксид водню персульфати калію і амонію), які додають до реакційної суміші у кількості 0,1–1,0 % від маси мономеру [61, 64].

Під час емульсійної олігомеризації можна одночасно прискорити реакцію полімеризації та збільшити молекулярну масу полімеру, контролюючи склад реакційної суміші. Отримані продукти, часто застосовуються у лаках, фарбах, клеях, що усуває необхідність виділення полімеру з реакційної маси. Водне середовище та невисока в'язкість реакційної суміші сприяють змішуванню та забезпечують гарну теплопровідність, а також можливість підтримання ізотермічних умов реакції полімеризації. Такий процес дозволяє отримувати полімери високої молекулярної маси з низькою полідисперсністю. Крім того, цей метод вимагає меншої чистоти сировини, оскільки реакція проходить за радикальним механізмом та менше чутлива до домішок [38, 62, 65].

Особливістю емульсійної системи є наявність поверхні розділу між полярною (вода) і неполярною або слабополярною (мономер) фазами [66].

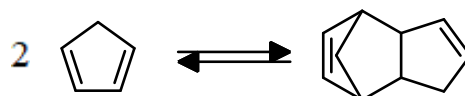
Недоліки емульсійної полімеризації:

- наявність додаткової стадії коагуляції полімеру для його виділення, якщо полімер не використовується у вигляді латексу
- застосування багатокomпонентних реакційних сумішей, які вимагають додаткових затрат на допоміжні матеріали
- забруднення полімеру емульгатором

– наявність стічних вод

Емульсійну олігомеризацію фракції С9 РПП досліджували з використанням водорозчинних ініціаторів у присутності емульгаторів 1-го роду [61, 67, 68] та у присутності емульгаторів 2-го роду та ініціаторів розчинних у фракції [69–71].

Особливістю низькотемпературної олігомеризації є те, що за умов процесу цінний компонент фракції дициклопентадієн (ДЦПД) не вступає у реакцію радикальної полімеризації і є малоактивним у процесах кополімеризації [72–76].



Реакційноздатним у таких реакціях є його мономер – циклопентадієн. Реакція ретродієнового синтезу Дільса-Альдера – мономеризація ДЦПД з утворенням двох активних циклопентадієнових мономерів при 5 МПа та 180–240 °С (453К – 513К) вивчалась у роботі [76].

У роботі [41] розглянуто закономірності низькотемпературної емульсійної олігомеризації суміші вуглеводнів фракції С9 РПП дизельного палива з використанням окисно-відновної системи гідроген пероксиду та стеаратів металів (Sn, Cu, Zn, Ni). Дослідження проводили за температури реакції – 303 К, впродовж 3 год при інтенсивності перемішування – $Re = 10120$. При використанні окисно-відновної системи стеарат стануму та гідроген пероксиду досягається найвищий вихід олігомеру (28,0% мас.). Застосування окисно-відновних систем із солями Ni та Cu приводить до отримання олігомерів із виходом відповідно 15,2% та 19,0% мас. Роль стеарату цинку у збільшенні виходу олігомеру (порівняно із ініціюванням гідроген пероксидом), ймовірно, обмежується лише емульгуючою дією, оскільки цинк не є металом змінної валентності та не створює окисно-відновну систему. Збільшення концентрації стеарату стануму у реакційній суміші сприяє позитивному впливу на процес, що підтверджується збільшенням виходу олігомеру. Встановлено, що використання стеаратів металів і гідроген пероксиду не впливає на характеристики олігомерів.

Значення середньої молекулярної маси, показника кольору і температури розм'якшення олігомерів, синтезованих з використанням окисно-відновної системи, подібні до характеристик олігомеру, отриманого шляхом ініціації процесу гідроген пероксидом.

У роботі [60] досліджено вплив поверхневого натягу на процес емульсійної олігомеризації фракції С9. Дослідження проведено у різних середовищах: вода, гептан, етанол. Встановлено, що зменшення поверхневого натягу сприяє збільшенню виходу олігомеру.

Дослідження впливу природи дисперсійного середовища на перебіг емульсійної олігомеризації та фізико-хімічні властивості олігомерів досліджували у роботі [61] показали, що природа емульгатора має суттєвий вплив на процес. Вихід і властивості олігомерів залежать від кількості емульгатора. Зокрема, із збільшенням концентрації емульгатора збільшується вихід і покращуються властивості продукту, однак ця залежність проявляється до оптимальної концентрації 0,7 % – критичної концентрації міцелоутворення (ККМ), вище цієї концентрації приріст виходу зменшується [61].

1.3 Теоретичні основи суспензійної олігомеризації

Синтез НПС можна розглядати як процес олігомеризації /коолігомеризації мономерів. Ініційована олігомеризація ненасичених вуглеводнів фракції проходить за ланцюговим механізмом згідно з [62, 77].

Суспензійна полімеризація (мікроблочна, гранульна, перлинна) відбувається у краплинах мономеру, який розподілений у рідкій фазі полімеру з використанням стабілізаторів, які забезпечують рівномірний розподіл частинок полімеру в середині суспензії. Процес полімеризації проводиться за безперервним перемішуванням реакційної суміші. Хімічні перетворення, які відбуваються всередині краплини мономеру за присутності розчинника, дуже схожі на ті, що відбуваються під час полімеризації в розчині [77–80].

Механізм вільно-радикальної олігомеризації ненасичених сполук вуглеводневих фракцій РПП відповідає загальноприйнятому механізму радикальної полімеризації, і складається з таких етапів, як ініціювання кінетичного ланцюга, ріст кінетичного ланцюга та обривання ланцюга. При цьому активний центр (радикал) передається до молекули мономеру, що приєднується. Активний центр перебуває на останній мономерній ланці, що приєдналася, протягом всього процесу [81].

Механізм і основні закономірності перебігу суспензійного процесу, характерні полімеризації окремих мономерів, зберігаються для складної суміші вуглеводнів, якою є фракція С9 [82].

Можливе проведення реакцій олігомеризації у гетерогенній системі, де мономер диспергований у нерозчинній або малорозчинній рідині. У процесі реакції агрегатний стан дисперсної фази змінюється, перетворюючи початкову емульсію на суспензію, оскільки олігомер утворюється у в'язкому або твердому стані. Якщо олігомер нерозчинний у мономері, перехід відбувається на початкових етапах реакції, а якщо розчинний або набухає, то на більш пізніх стадіях перетворення [78].

Суспензійна та емульсійна полімеризації відрізняються за розміром утворених полімерних частинок, механізмом і кінетикою проходження реакції, хоча вони відбуваються в подібних колоїдних системах. У суспензійній полімеризації розмір частинок зазвичай становить 0,5-2 мікрметрів, тоді як у емульсійній полімеризації – 0,1-0,5 мікрметрів [83, 84].

Переваги суспензійної олігомеризації [65]:

- легке відведення тепла
- підтримання ізотермічних умов у зоні реакції
- можливість регулювання розміру краплин у дисперсії
- просте виділення полімеру з реакційного середовища (центрифугування, фільтрування).

Недоліки суспензійної олігомеризації:

- наявність залишків стабілізатора суспензії в продукті (але ці полімери містять значно менше домішок, ніж отримані емульсійним методом).
- на стінках полімеризаторів може відкладатися більша кількість полімеру, що може ускладнити відведення тепла та очищення реакторів.
- ускладнене проведення неперервного процесу
- наявність стічних вод

При суспензійній полімеризації реакція відбувається у краплях мономеру, який розчинений у насичених вуглеводнях фракції. Таким чином, кожна окрема крапля виступає як мікрореактор для блочної полімеризації. Розчинність дисперсної мономерної фази (краплини) і, відповідно, полімеру у дисперсійному середовищі дуже низька. Зазвичай об'ємна частка фази мономеру складає 10,0 – 50,0 % об'єму відносно дисперсійного середовища. Дисперсії є термодинамічно нестійкими. Для забезпечення їх динамічної стабільності під час процесу полімеризації використовують механічне перемішування та стабілізуючі агенти. Розмір вихідних краплин суспензії залежить від того, як ефективно краплі диспергуються і як швидко вони зливаються. Це визначається типом і швидкістю перемішування, об'ємною часткою фази мономеру та властивостями використаного стабілізатора [85, 86].

У якості ініціаторів суспензійної олігомеризації фракції С9 досліджували: гідропероксид *-ізо-*пропілбензен, пероксид бензоїлу, металокомплекси оліго-ди-трет-бутил пероксидів [87, 88].

Рецептура суспензійної олігомеризації [12, 82, 87]:

- *Дисперсійне середовище* – середовище, у якому диспергований мономер. Дисперсійним середовищем, як правило, є вода. Вода створює необхідну в'язкість середовища і теплопередачу.
- *Дисперсна фаза* – мономер. Утворює основу молекулярних ланцюгів у полімерах.
- *Ініціатор* – речовина, яка починає процес полімеризації, ініціюючи утворення активних центрів, здатних до приєднання до мономерних

одиниць і утворення полімерного ланцюга. Для суспензійної полімеризації застосовують ініціатори розчинні у дисперсній фазі (мономері).

- *Стабілізатор суспензії* – речовина, яка дозволяє утримувати краплини мономеру і полімеру розділеними та запобігати їх злипанню або осіданню під час полімеризації

Швидкість ініціювання і полімеризації може збільшуватись за рахунок інтенсивності перемішування, оскільки це збільшує питому поверхню розділу фаз. З іншого боку, зі збільшенням в'язкості середовища обмежується рухливість ланцюгів, що знижує швидкість завершення полімеризації. Тому важливо розуміти та використовувати взаємозв'язок між умовами технологічного процесу та властивостями олігомеру для покращення процесу в цілому та контролю якості продукції [78].

У роботі [88] запропонований метод синтезу реакційноздатних добавок до водних дисперсій полімерів. Метод полягає у використанні низькотемпературної водно-дисперсійної полімеризації ненасиченої фракції С9. Для емульгування використовуються поверхнево-активні олігопероксидні металокомплекси, які були стабілізаторами та ініціаторами одночасно. Введення отриманих дисперсій в полівінілацетатну дисперсію призводить до покращення адгезійної стійкості і контрольованого структурування дисперсії.

Розглянуто [82] вплив дозування ініціатора (пероксиду бензоїлу) на перебіг суспензійної олігомеризації фракції С9. За рахунок дозування ініціатора досягається оптимальна концентрація вільних радикалів у реакційному середовищі та підвищується вихід олігомеру. При одноразовому додаванні ініціатора на початку реакції вихід олігомеру – 13,2 %, при дозуванні такої ж кількості ініціатора у 4 етапи вихід зростає до 15,6 %, проте при шести дозуваннях вихід продукту є дещо меншим і становить 14,1 %. Однак, вплив дозування ініціатора на вихід олігомеру при суспензійній полімеризації є менш значним ніж при олігомеризації у розчині.

1.4 N-заміщені амінопероксидні ініціатори

При нагріванні пероксидних сполук, лабільні O–O зв'язки, що входять до складу їх молекул, розкладаються, утворюючи вільні радикали. Ці радикали здатні ініціювати полімеризацію [89, 90].

Пероксиди – сполуки, які нестабільні при нагріванні, і термічний розклад зазвичай відбувається за розривом зв'язку «пероксидного зв'язку». Це спричиняє утворення вільних радикалів. Для більшості пероксидів енергія зв'язку O–O становить 125 – 175 кДж/моль. Зокрема, енергія розкладу пероксидикарбонатів становить 113–126 кДж/моль; диацилпероксидів – 118–138 кДж/моль; пероксифірів 118–156 кДж/моль. незаміщених ацильних пероксидів – 125,4 кДж/моль [90]. Недоліками таких ініціаторів є потреба у високій температурі процесу, що може призвести до погіршення фізико-хімічних властивостей олігомерів (молекулярна маса, колір).

Пошук нових ефективних ініціаторів є актуальною проблемою синтезу вуглеводневих смол, оскільки їх використання дозволить зменшити температуру і тривалість процесу.

Нітрогенвмісні пероксиди, зокрема, N-заміщені амінопероксиди, можуть використовуватися як ініціатори полімеризації при низьких температурах.

Синтез амінопероксидів загальної формули $C(CH_3)_3-O-O-CH_2-N-R_1R_2$ проводять шляхом конденсації аліфатичних, ароматичних та циклічних амінів з трет-бутилпероксиметанолом [91, 92].

Введення в молекулу алкілпероксиду аміногрупи (NH_2-) сприяє зниженню термічної стійкості сполуки. Це пояснюється участю неподіленої пари електронів атому нітрогену у перерозподілі електронної густини на оксигенах пероксидної групи, в результаті чого зв'язок стає менш стабільним. Тому, нітрогенвмісні пероксиди використовуються як низькотемпературні ініціатори полімеризації стирену [49, 91–93].

Розклад пероксидів на вільні радикали у вихідній сировині (вуглеводневих фракціях РПП) та подальші вільно-радикальні реакції, у яких вони беруть участь, значно варіюються залежно від хімічного складу вихідної сировини [93].

Під час аналізу впливу оточуючого середовища на кінетику розкладу пероксидів, які містять атоми нітрогену та *трет*-алкільні радикали, було визначено, що зі збільшенням полярності середовища спостерігається зростання констант швидкостей розкладу цих пероксидів. Також було встановлено, що природа розчинника істотно впливає на величину передекспоненційного множника (z), який змінюється в широкому діапазоні значень (від $1,9 \cdot 10^2$ до $1,9 \cdot 10^{29}$) [94].

З урахуванням того, що досліджувана сировина для олігомеризації (фракція С9) переважно містить неполярні розчинники (такі як бензен, алілбензен, триметилбензени і ін.), ми вважаємо за припустиме використання отриманих результатів з кінетики розкладу амінопероксидних ініціаторів у подальших наукових дослідженнях.

У роботі [95] наведено дані термогравіметричного та диференційно-термічного аналізу N-заміщених амінопероксидів з аліфатичними замісниками:

N-*трет*-бутилпероксиметилен-N,N-диметиламін;

N-*трет*-бутилпероксиметилен-1-аміно-2-гідроксиетан;

2-(*трет*-бутилпероксиметиламіно)-2-гідроксиметил-1,3-пропандіолу.

Термоліз вказаних амінопероксидів відбувається у 2 стадії. У діапазоні температур 309–405 К. Зроблено висновок, що механізм термолізу амінопероксидів ускладнений процесами індукованого розкладу.

Було запропоновано [91–93] можливий механізм розкладу амінопероксидів:

Перша стадія термолізу амінопероксиду відбувається за «пероксидним зв'язком» O–O:

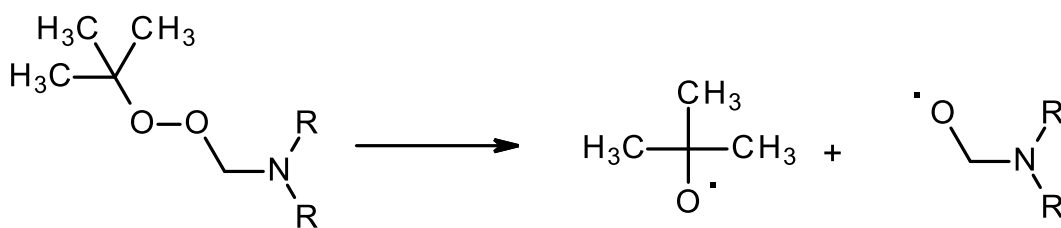


Рисунок 1.3 – Схема першої стадії термолізу N-заміщених амінопероксидів (за пероксидним зв'язком)

Друга стадія характеризується вищими значеннями енергії активації і протікає в температурному інтервалі 353–405 К, як свідчать одержані дані диференційно-термічного аналізу [95], розкладу досліджуваних сполук

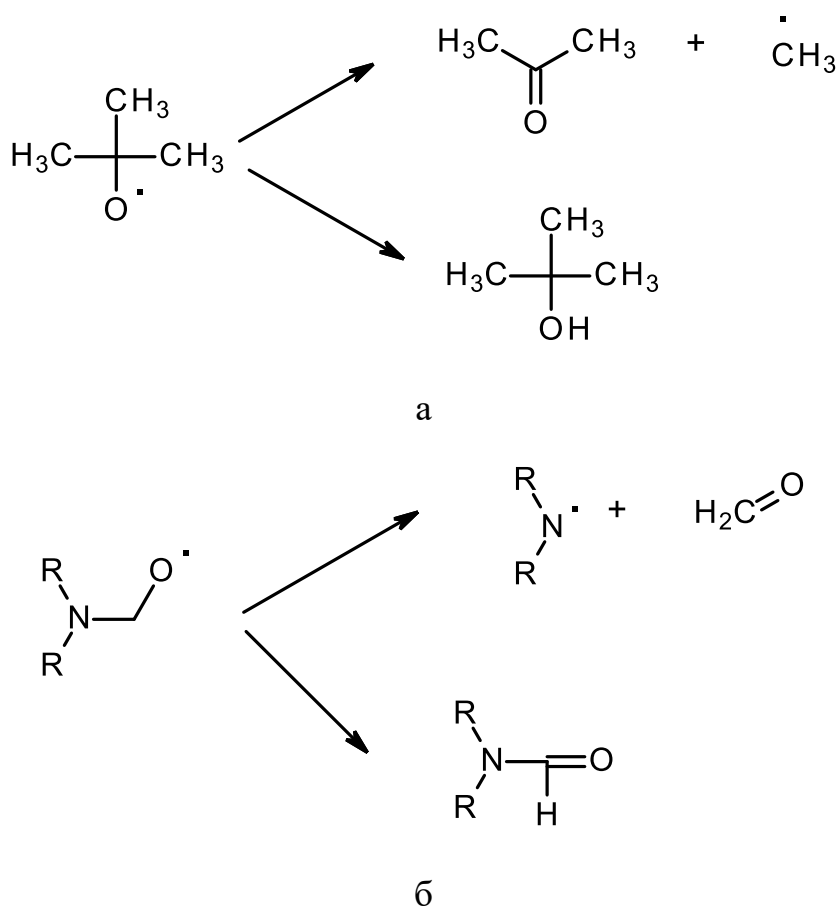


Рисунок 1.4 – Схема другої стадії термолізу N-заміщених амінопероксидів

Згідно з авторами у роботі [91], розклад (б) виникає через високу рухливість атомів гідрогену при вторинному атомі карбону.

Дослідження ІЧ-спектроскопією показало, що під час ініціювання реакції полімеризації *N-трет*-бутилпероксиметилен-*N,N*-диметиламіном утворюється диметилформамід. У ІЧ-спектрі полістирену, який отриманий за участю *N-трет*-бутилпероксиметилен-*N,N*-диметиламіну, не спостерігається поглинання групи –C-N, що свідчить про те, що у реакції зародження полімерного ланцюга бере участь лише один вільний радикал. Крім того, при розкладі *N-трет*-бутилпероксиметилен-*N,N*-диметиламіну утворюються диметилформамід, *трет*-бутанол і газоподібний водень [91].

Метою дослідження є оцінка впливу різних амінопероксидних ініціаторів, їх концентрації, об'ємного співвідношення дисперсійної фази та дисперсного середовища, температури та тривалості реакції на вихід та фізико-хімічні характеристики вуглеводневих смол.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА АНАЛІЗІВ

2.1 Вихідні речовини та їх характеристики

Для проведення експериментальних досліджень приготовано **модельні суміші** [86], що імітують фракції С9 РПП дизельного палива та бензину. Фракція С9 – суміш ароматичних і ненасичених вуглеводнів, яка утворюється на етиленовій установці при піролізі вуглеводневої сировини. Фракція є сумішшю насичених і ненасичених вуглеводнів, містить близько 50% реакційноздатних вуглеводнів С8-С10.

Таблиця 2.1 – Модельна суміш, що імітує склад фракції С9 РПП дизельного палива

Сполука	Вміст, % мас.
Стирен	30,0
Дициклопентадієн	23,0
Ксилен нафтовий	48,0

Масова частка ненасичених вуглеводнів становить 53,0 %. Густина модельної суміші – 902 кг/м³; бромне число (ступінь ненасиченості) – 71,0 г Br₂/100 г.

Таблиця 2.2 – Модельна суміш, що імітує склад фракції С9 РПП бензину:

Сполука	Вміст, % мас.
Стирен	44,0
Дициклопентадієн	6,0
Ксилен нафтовий	50,0

Масова частка ненасичених вуглеводнів становить 50,0 %. Густина модельної суміші – 894 кг/м³, бромне число – 67,8 г Br₂/100 г.

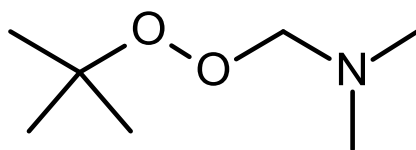
Дисперсійне середовище:

- *вода дистильована*, відповідає вимогам ДСТУ ISO 3696:2003 "Вода для застосування в лабораторіях. Вимоги та методи перевіряння "
- *вода питна* (водопровідна), відповідає вимогам ДСТУ 7525:2014 "Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості".

Ініціатори олігомеризації:

N-заміщені амінопероксида загальної формули $C(CH_3)_3-O-O-CH_2-N-R_1R_2$ синтезовано конденсацією ароматичних амінів з *трет*-бутилпероксиметанолом [49, 96].

(1) — *N-трет-бутилпероксиметилен-N,N-диметиламін*



Прозора рідина білого кольору з характерним амінным запахом.

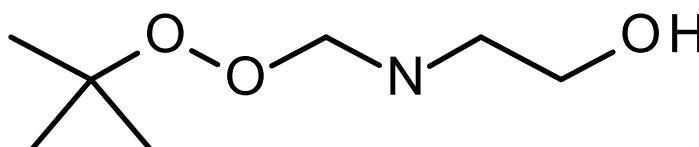
Активний кисень — 10.88 %.

Термоліз відбувається у 2 стадії.

Стадія 1: 309 – 366 К, втрата маси – 64.45%, $k_{ef}=1.6 \cdot 10^{-2}$

Стадія 2: 367 – 405 К, втрата маси – 29.55%, $k_{ef}=2.2 \cdot 10^{-2}$

(2) — *N-трет-бутилпероксиметилен-1-аміно-2-гідроксиетан*



Прозора рідина білого кольору з характерним амінным запахом.

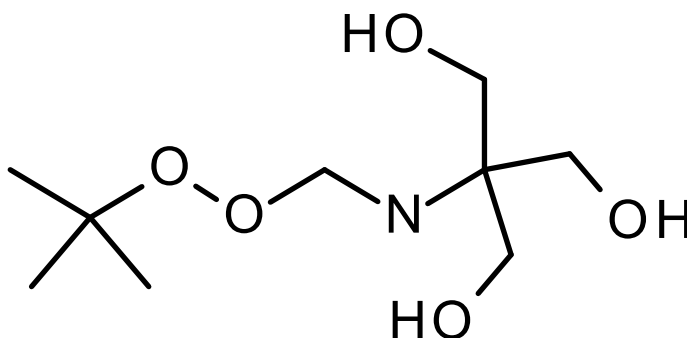
Активний кисень — 9.81 %.

Термоліз відбувається у 2 стадії.

Стадія 1: 315 – 371 К, втрата маси – 33.15%, $k_{ef}=0.9 \cdot 10^{-2}$

Стадія 2: 372 – 402 К, втрата маси – 48.75%, $k_{ef}=3.4 \cdot 10^{-2}$

(3) — 2-(трет-бутилпероксиметиламіно)-2-гідроксиметил-1,3-пропандіолу

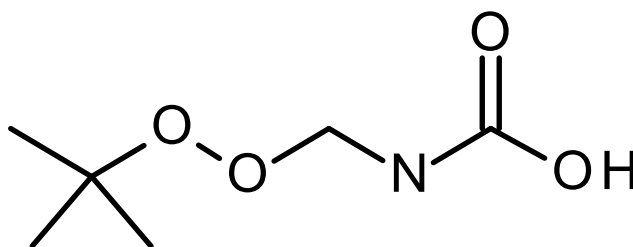


Тверда кристалічна речовина білого кольору, з температурою топлення більше 400 К.

Активний кисень — 7.17 %.

Термоліз відбувається у 1 стадію. 316 – 378 К, втрата маси – 15.0 %, $k_{ef} = 0.9 \cdot 10^{-2}$

(4) — 2 (трет-бутилпероксиметиламіно)ацетатна кислота



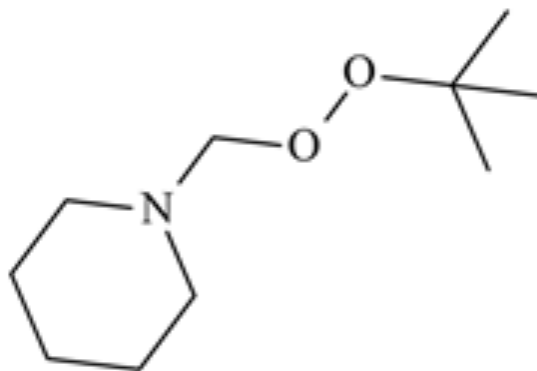
Активний кисень — 9.03 %.

Термоліз відбувається у 2 стадії.

Стадія 1: 322 – 371 К, втрата маси - 40,75 %, $k_{ef}=1,0 \cdot 10^{-2}$

Стадія 2: 372 – 428 К, втрата маси - 30,75%, $k_{ef}=2,6 \cdot 10^{-2}$

(5) – трет-бутил піперидинометил пероксид



Прозора рідина білого кольору з характерним запахом.

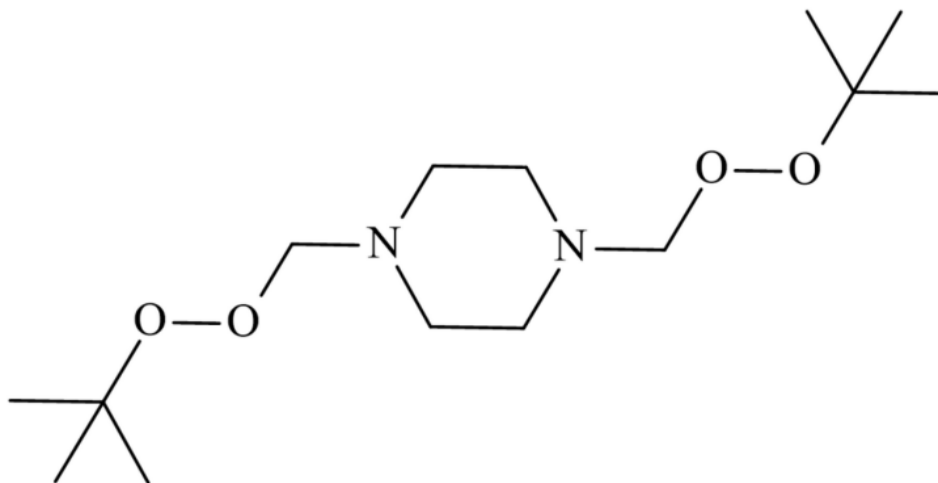
Активний кисень – 7,48 %.

Термоліз відбувається у 2 стадії.

Стадія 1: 306–383 К, втрата маси – 62,04%, $k_{ef}=0,8 \cdot 10^{-2}$;

Стадія 2: 384–400 К, втрата маси – 3,80%, $k_{ef}=9,8 \cdot 10^{-2}$.

(6) – 2-[4-(трет-бутилпероксиметил)піперазинометилперокси]-2-метилпропан



Мутна непрозора рідина з жовтуватим відтінком.

Активний кисень – 9,65 %.

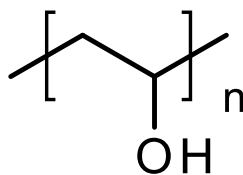
Термоліз відбувається у 2 стадії.

Стадія 1: 305–355 К, втрата маси - 19,02%, $k_{ef}=1,4 \cdot 10^{-2}$;

Стадія 2: 356–386 К, втрата маси – 51,04%, $k_{ef}=5,0 \cdot 10^{-2}$.

Стабілізатор суспензії:

Полівініловий спирт (ПВС) (C₂H₄O)_n



Молекулярна маса – 20 000

Динамічна в'язкість 4% водного розчину – 7,0 мПа·с (при 293 К)

Допоміжні речовини, які використовувалися при дослідженні фізико-хімічних показників одержаних олігомерів.

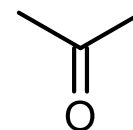
Пропанон (ацетон) (CH₃C(O)CH₃) марки "х.ч." (ТУ У 20.3-37168244-002:2014).

Молекулярна маса – 58,08

Густина – 792,0 кг/м³

Температура кипіння – 56,5 °С

Зовнішній вигляд – летка безбарвна рідина

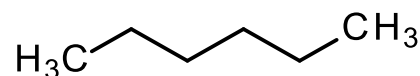


n-Гексан (C₆H₁₄) – марки "х.ч." (ТУ 2631-064-44493179-01).

Молекулярна маса – 86,18

Густина – 659,4 кг/м³

Температура кипіння – 69 °С

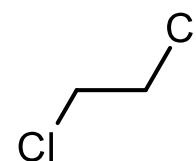


1,2-Дихлоретан (C₂H₄Cl₂) – марки "х.ч." (ТУ 6-09-2901-78).

Молекулярна маса – 98,96.

Густина – 1253,0 кг/м³

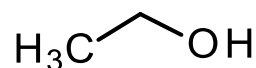
Температура кипіння – 83,47 °С



Етанол (C₂H₅OH) – марки "х.ч." (ДСТУ 4221:2003).

Молекулярна маса – 46,07.

Густина – 789,0 кг/м³



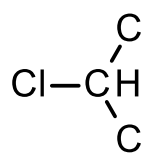
Петролейний ефір – марки "ч." (ТУ 2631-074-44493179-01).

Густина – 650,0 кг/м³

Хлороформ (CHCl₃), марки "ч.д.а." (ТУ 2631-008-00207787-02).

Молекулярна маса – 119,50

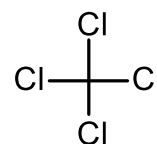
Густина – 1483,0 кг/м³



Чотирихлористий вуглець (CCl₄), марки "ч.д.а.".

Молекулярна маса – 154,00

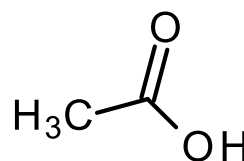
Густина – 1595,0 кг/м³



Ацетатна кислота льодяна (CH₃COOH), марки "х.ч." (ГОСТ 19814-74).

Молекулярна маса – 60,00

Густина – 1146,0 кг/м³

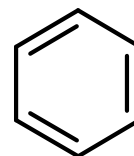


Бензен (C₆H₆), марки "х.ч." (ГОСТ 9572-93).

Молекулярна маса – 78,10.

Густина кг/м³ – 879,0 кг/м³.

Температура кипіння – 80,1 °С



Сульфатна кислота (H₂SO₄), марки "т.ч." (ДСТУ 2184:2018).

Стирен – Merck (8.07679.2500)

Дициклопентадієн – Merck (8.03038.2500)

Хлоридна кислота (HCl), марки “х.ч.” (ДСТУ 2904-94).

Йодид калію (KI), марки “х.ч.”.

Тіосульфат натрію ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), марки “х.ч.” (ТУ В 24.1-00190443-159-2004)

Бромід калію (KBr), марки “х.ч.”

Бромат калію (KBrO_3), марки “х.ч.” (ТУ 2642-581-00205087-2007).

Бітум нафтовий будівельний, марки (БН – 70/30).

Уайт-спірит, марки “х.ч.” (ТУ У 20.3-37168244-002:2014).

Вакуумну дистиляцію олігомеризату проводили в атмосфері сухого та чистого аргону згідно методики [15].

2.2 Методи експериментів

2.2.1 Суспензійна олігомеризація вуглеводневих фракцій С9

У тригорлу колбу, оснащену роторною мішалкою, крапельною лійкою, термометром та зворотнім холодильником послідовно завантажували фракцію С9 із розчиненим у ній ініціатором та воду із розчиненим стабілізатором суспензії. Реакційну суміш інтенсивно диспергували/перемішували та одночасно нагрівали до заданої температури.

Після завершення реакції одержану суспензію розділяли на органічну і водну фази. З отриманої органічної фази виділяли вуглеводневу смолу шляхом центрифугування (4000 об/хв).

Отриману вуглеводневу смолу досушували до постійної маси у сушильній шафі (323–343 К). Отримана після центрифугування рідка фаза, містила залишки води та олігомеризат, що представляє собою розчин вуглеводневої смоли у непрореагованих вуглеводнях фракції С9. Непрореаговані вуглеводні вилучали шляхом вакуумної дистиляції олігомеризату (тиск – 3 гПа, температура – 453 К).

При цьому в кубі отримували вуглеводневу смолу, яку об'єднували із смолою після центрифугування та визначали вихід смоли та її характеристики.

Схему лабораторної установки синтезу вуглеводневих смол суспензійною олігомеризацією вуглеводневих фракцій С9 РПП бензину та дизельного палива показано на рис. 2.1

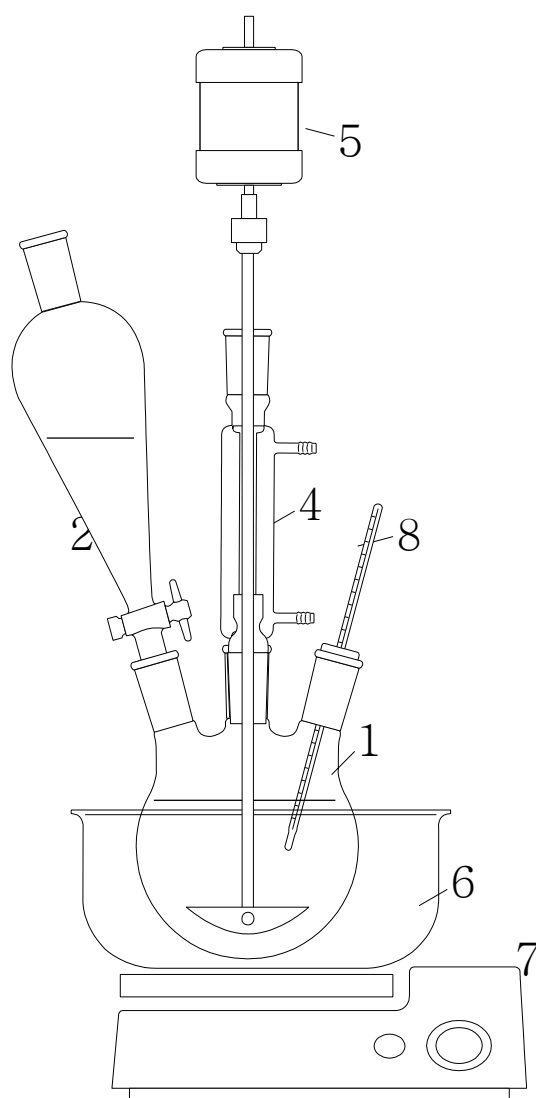


Рисунок 2.1 – Схема лабораторної установки суспензійної олігомеризації
1 – тригорла колба, 2 – крапельна лійка, 3 – мішалка, 4 – холодильник, 5 – двигун, 6 – термостат, 7 – нагрівач, 8 – термометр

2.2.2 Олігомеризація в розчині непрореагованих вуглеводнів фракції С9.

Для повного використання сировини, використовуємо органічну фазу зі стадії розділення суспензії олігомеризації фракції С9 РПП дизельного палива як сировину для реакції ініційованої олігомеризації в розчині.

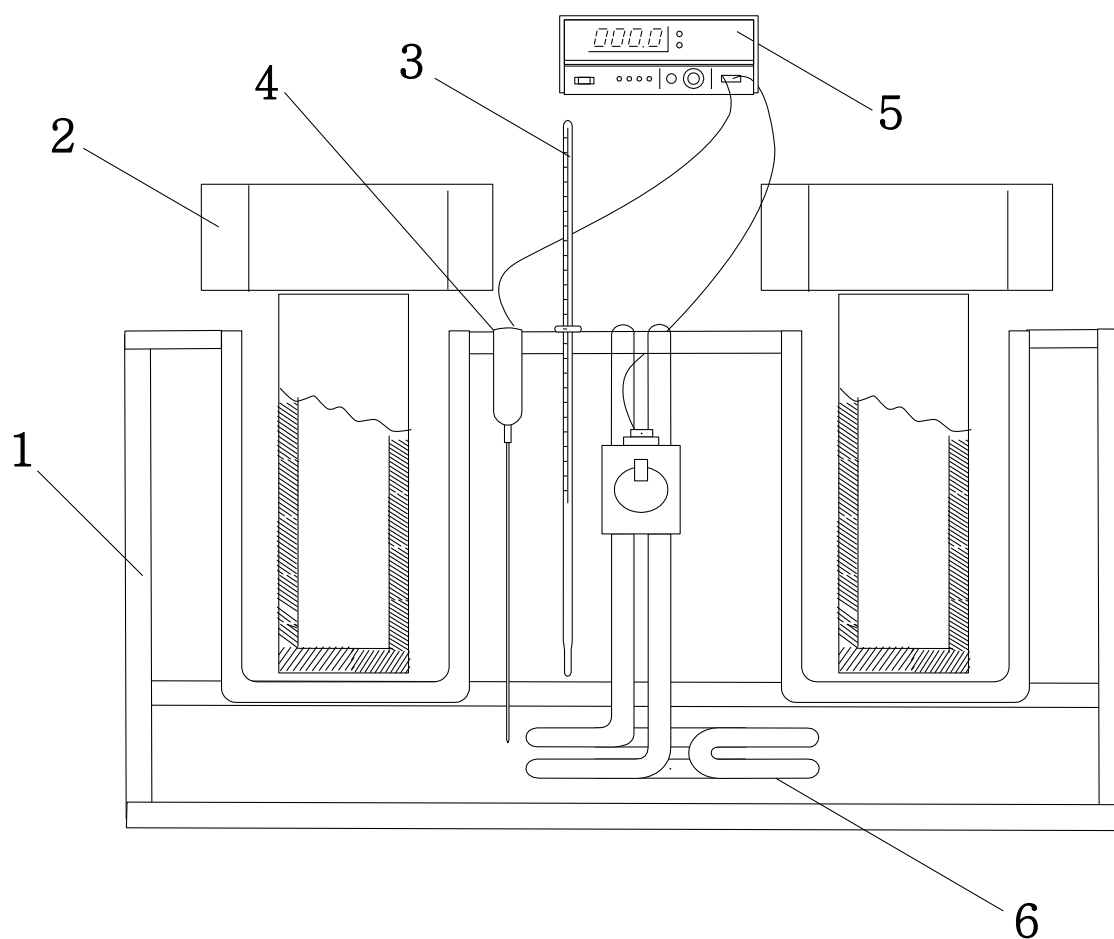


Рисунок 2.2 – Установа для олігомеризація в розчині фракції С9

1 – термостат; 2 – ампули; 3 – термометр (ртутний); 4 – термометр (контактний); 5 – блок управління; 6 – нагрівальний елемент.

Додаткову олігомеризацію залишкових ненасичених вуглеводнів у фракції С9 РПП дизельного палива, які залишилися неперетвореними під час суспензійного процесу, виконували у термостатованих гільзах об'ємом 100 см³, виготовлених з нержавіючої сталі. Перед введенням реагентів готували 10%-ний розчин ініціатора у вуглеводневій фракції. Сировину, що складалася з неперетворених вуглеводнів та розчину ініціатора, змішували та завантажували у гільзи, попередньо наповнені інертним газом (аргоном). Після цього гільзи герметично закривали і поміщали у термостат. Додаткову олігомеризацію

проводили при визначеній температурі (453–473 К) впродовж певного інтервалу часу. Температуру у реакторі контролювали за допомогою контактного термометра.

2.2.3 Дистиляція олігомеризату

Вуглеводні, які залишилися неперетвореними у реакційній суміші, відділяли вакуумною дистиляцією, яка відбувалася на установці, представленій на рис. 2.3. Вакуумну дистиляцію проводили за тиску 3 гПа та температурі 453 К. Олігомеризат поміщали у круглодонну колбу та вводили інертний газ (аргон) через капіляр (поз. 2) (див. рис. 2.3).

Непрореаговані вуглеводні, сконденсовані в холодильнику, відокремлювали у збірнику. Після проведеної дистиляції у кубі залишалась вуглеводнева смола.

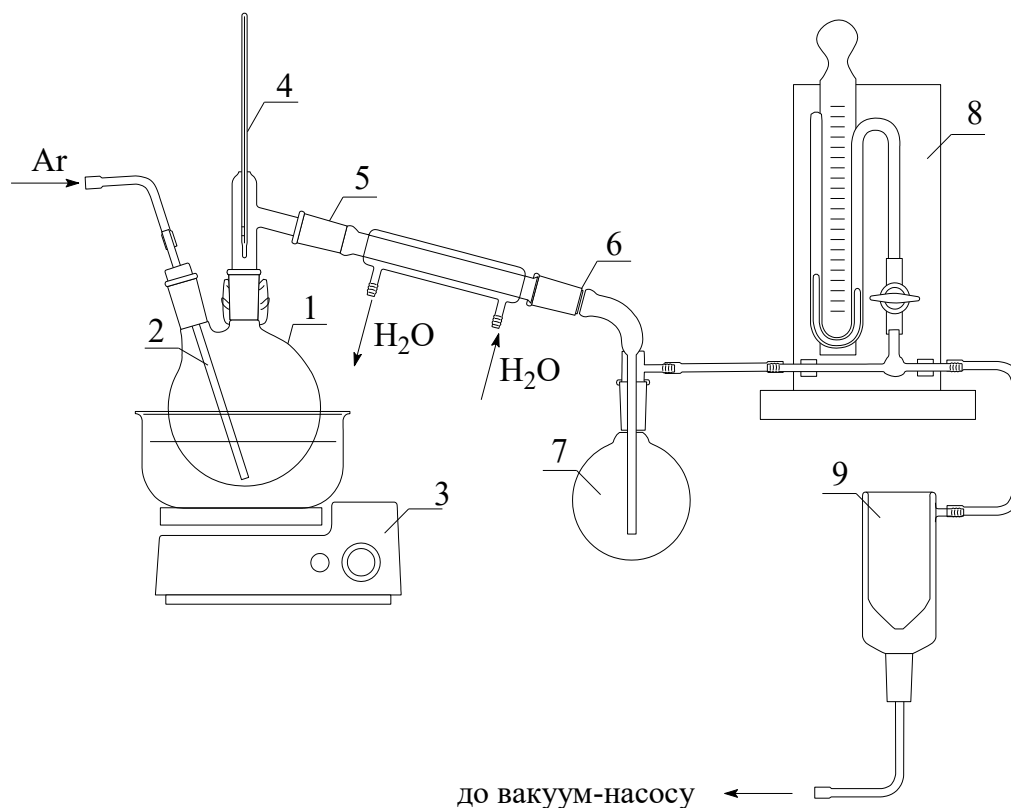


Рисунок 2.3 – Установа для дистиляції у вакуумі

1 – колба; 2 – капіляр; 3 – колбонагрівач; 4 – термометр; 5 – холодильник Лібиха; 6 – алонж; 7 – збірник; 8 - манометр; 9 – ємність Дьюара.

Одержані продукти (вуглеводневі смоли) аналізували за наступними показниками: температура розм'якшення, бромне число, показник кольору за йодометричною шкалою (ЙМШ), молекулярна маса, розчинність в уайт-спіриті.

2.3 Методи аналізів

2.3.1 Ступінь ненасиченості (бромне число)

Бромне число олігомеризату визначали бромід-броматним методом, згідно методики [97–99]. За результати вимірювань приймають середнє арифметичне значення результатів двох паралельних визначень. Розходження – 10 % відносно середнього значення.

Бромним числом (БЧ) позначається кількість грамів бромну, які необхідно додати до 100 грамів досліджуваної речовини, щоб визначити кількість ненасичених сполук у цій речовині. БЧ використовується для характеристики вмісту ненасичених сполук у досліджуваній речовині.

У 200 мл колби з притертими корками поміщають наважки аналізованої речовини масою від 0,2 до 0,3 г, які зважують з точністю до 0,0001 г. До кожної колби додають 5 мл чотиріхлористого вуглецю (або хлороформу), після чого додають 10 мл холодної концентрованої оцтової кислоти та 20 мл бромід-броматного розчину і охолоджують протягом 20 хвилин. Потім колби виймають з холодильника, додають 5 мл концентрованої хлоридної кислоти і ставлять на охолодження у морозильну камеру на 20 хвилин. Під час додавання кожного з реагентів потрібно інтенсивно перемішувати суміш, щоб забезпечити протікання реакції бромовання. Після реакції бромовання до кожної колби додають по 2 мл 20%-го розчину йодистого калію, перемішують та титрують 0,1 н розчином тіосульфату натрію. Крохмаль додають до титрованих розчинів перед закінченням титрування, коли жовте забарвлення йоду почне послаблюватися, і титрування проводять до знебарвлення суміші. Крім того, проводять контрольний дослід без наважки досліджуваної речовини. За наступною формулою визначають бромне число:

$$Б. Ч. = (100 \cdot (V_1 - V_2) \cdot T \cdot K) / m, \quad (2.1)$$

V_1 – об'єм розчину тіосульфату натрію, витрачений на титрування контрольної проби, мл;

V_2 – об'єм тіосульфату натрію, витрачений на титрування робочої проби, мл;

T – коефіцієнт поправки, що показує число грамів броду, яке відповідає 1 мл 0,1 н розчину тіосульфату натрію;

K – коефіцієнт поправки на 0,1 н розчин тіосульфату натрію.

2.3.2 Розчинність олігомеру в уайт-спіриті

Метод визначення розчинності олігомеру в уайт-спіриті полягає у візуальному визначенні розчинності олігомеру.

У мірний циліндр наливають 10 мл суміші уайт-спіриту та ксилену у співвідношенні 1:1 і через лійку засипають попередньо подрібнений (для швидшого розчинення) олігомер до досягнення в циліндрі мітки 15 мл. Після додавання зразка, циліндр закривають і проводять візуальний аналіз на предмет чистоти розчину. Дослідження проводили при температурі 20 °С. В результаті має бути одержаний прозорий розчин.

2.3.3 Молекулярна маса олігомерів

Молекулярну масу визначали кріоскопічним методом у бензені, згідно методики [100].

Для проведення досліду з молекулярною масою речовини, спочатку в пробірку наливають 10 мл очищеного розчинника (бензену) і охолоджують його до початку кристалізації. Потім пробу поміщають у пробірку і рівномірно перемішують розчинник, після чого вимірюють максимальне підвищення температури, яке є точкою замерзання розчинника. Потім додають 0,15-0,20 г досліджуваної речовини до утворення 10 %-го розчину олігомеру, розчиняють її та охолоджують. Після цього, при енергійному перемішуванні розчину олігомеру, спостерігають за підвищенням температури і визначають максимальне її значення, вважаючи його температурою замерзання розчину.

Дослід проводять кілька разів, до тих пір, поки останні два визначення температури замерзання розчинника будуть відрізнятися не більше ніж на 0,01 К.

Для розрахунку молекулярної маси речовини використовують формулу:

$$M = (K \cdot g \cdot 1000) / (g_1 (t_2 - t_1)) \quad (2.2)$$

K – кріоскопічна стала розчинника;

g – маса наважки;

g_1 – маса розчинника;

t_1 – температура замерзання розчину;

t_2 – температура замерзання розчинника.

2.3.4 Колір олігомеру

Колір олігомеру визначали згідно ДСТУ 4630-1:2015 за йодометричною шкалою (ЙМШ).

2.3.5 Температура розм'якшення

Температуру розм'якшення визначали методом кільця та кульки згідно ДСТУ EN 1427:201X [101]. Два зразки смоли, що залиті в ступінчасті латунні кільця, і на кожному з яких розташована сталева кулька, нагрівають з контрольованою швидкістю на рідинній бані.

За температуру розм'якшення, використовується для розрахунків, приймається середнє арифметичне значення температур, за яких обидва зразки розм'якшуються достатньою мірою для опускання кожної кульки, охопленої бітумним в'язучим, на глибину $(25,0 \pm 0,4)$ мм.

2.3.6 Визначення активного кисню

Визначення активного кисню амінопероксидного ініціатора проводили титруючи йод, що виділився при розкладі пероксиду тіосульфатом натрію за методикою [102].

Наважку пероксиду (0,42 г), зваженого у бюксі з точністю до $2 \cdot 10^{-4}$ г поміщають у конічну колбу ємністю 250 мл із шліфом, доливають 10 мл хлороформу і витісняють повітря з колби, продуваючи діоксидом вуглецю (CO_2) або азотом (N_2) впродовж 1–2 хвилин (можна замість продувки внести в колбу кусочки сухого льоду). Потім доливають послідовно 2 мл розчину натрію йодиду і 15 мл розчину трихлориду заліза в ацетатній кислоті, не припиняючи продувати колбу інертним газом. Колбу закривають пробкою, струшують і поміщають в темне місце на 30 хвилин. Потім додають 50 мл дистильованої води і титрують йод, що виділився тіосульфатом натрію, додаючи в кінці титрування кілька крапель розчину крохмалю.

Паралельно проводять контрольний дослід, без наважки аналізованої речовини.

Вміст основної речовини (X) і активного кисню (X1) розраховується за формулами:

$$X = ((A - B) \cdot 0,1 \cdot K \cdot 199 \cdot 100) / (1000 \cdot g) \quad (2.3)$$

$$X1 = ((A - B) \cdot 0,1 \cdot K \cdot 8 \cdot 100) / (1000 \cdot g) \quad (2.4)$$

A – кількість 0,1н розчину тіосульфату натрію ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), що витратився на титрування робочої проби, мл;

B – кількість 0,1н розчину тіосульфату натрію ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), що витратився на титрування холостої проби, мл;

0,1 – нормальність розчину тіосульфату натрію ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$);

199 – еквівалентна маса пероксиду лаурилу;

8 – еквівалентна маса кисню;

2.3.7 Густина олігомеризату

Густину олігомеризату визначали ареометричним методом згідно [103].

2.3.8 Визначення водо- та хімічної стійкості сумішей бітум–смола.

Покриття наносили на скляні пластинки, які перед цим вимірювали на аналітичних вагах з точністю до 0,0002 грама. Потім зразки піддавали дії середовища при температурі 293 ± 5 К, витягували через певний час, промивали дистильованою водою, висушували та зважували. Ці процедури проводили до досягнення сорбційної рівноваги. Далі зразки висушували до постійної маси в вакуумному термостаті.

Дослідження виконували у дистильованій воді та 10 % водних розчинах калію гідроксиду та хлоридної кислоти. Зміну маси зразка (ΔM , %) розраховували за формулою:

$$\Delta M = ((M1 - M) \cdot 100) / M \quad (2.5)$$

M – маса досліджуваного зразка до початку досліджень, г;

$M1$ – маса зразка після витримки в середовищі, г

За результат кожного дослідження приймали середнє арифметичне двох визначень.

РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ НА ПЕРЕБІГ СУСПЕНЗІЙНОЇ ОЛІГОМЕРИЗАЦІЇ ФРАКЦІЇ C₉ ПРОДУКТІВ ПРОЛІЗУ ДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА

Дизельне паливо, використовується як один із видів сировини для одержання газоподібних олефінів, в першу чергу етилену і пропілену. У фракціях C₉ РПП дизельного палива міститься значні кількості дициклопентадієну (близько 18 %, табл. 1.2) нереакційноздатного за умов низькотемпературної ініційованої олігомеризації компоненту.

Низькотемпературну суспензійну олігомеризацію фракцій C₉ РПП ініційовану N-заміщеними амінопероксидами досліджували за наступних умов:

- Температура реакції – 313–353 К
- Інтенсивність перемішування – $Re=2290-13450$
- Тривалість реакції – 30–240 хв
- концентрація ініціаторів – 0,032–0,096 моль/л (у перерахунку на дисперсну фазу)
- об'ємне співвідношення [дисперсна фаза]:[дисперсійне середовище] – [1:1] – [1:4]

Для ініціювання застосовували:

- (1) *N*-трет-бутилпероксиметилен-*N,N*-диметиламін
- (2) *N*-трет-бутилпероксиметилен-1-аміно-2-гідроксиетан
- (3) 2-(трет-бутилпероксиметиламіно)-2-гідроксиметил-1,3-пропандіолу
- (4) 2-(трет-бутилпероксиметиламіно)ацетатна кислота
- (5) трет-бутил піперидинометил пероксид
- (6) 2-[4-(трет-бутилпероксиметил)піперазинометилперокси]-2-метилпропан

В усіх випадках для стабілізації суспензії застосовували полівініловий спирт концентрацією 0,1 % (у перерахунку на дисперсійне середовище).

3.1 Вплив інтенсивності перемішування і співвідношення [дисперсна фаза]:[дисперсійне середовище] на перебіг суспензійної олігомеризації фракції С9 продуктів піролізу дизельного палива

Співвідношення [дисперсна фаза]:[дисперсійне середовище] та інтенсивність перемішування реакційної суміші є важливими параметрами суспензійної полімеризації. Проведення реакції при оптимальних значеннях цих параметрів сприяє рівномірному розподілу мономерних часток у об'ємі реакційної системи, спрощує контроль температурного режиму. Інтенсивне перемішування також запобігає агломерації мономерних часток.

Вплив інтенсивності перемішування у діапазоні значень критерію Рейнольдса 2290–13450 показано на рис. 3.1.

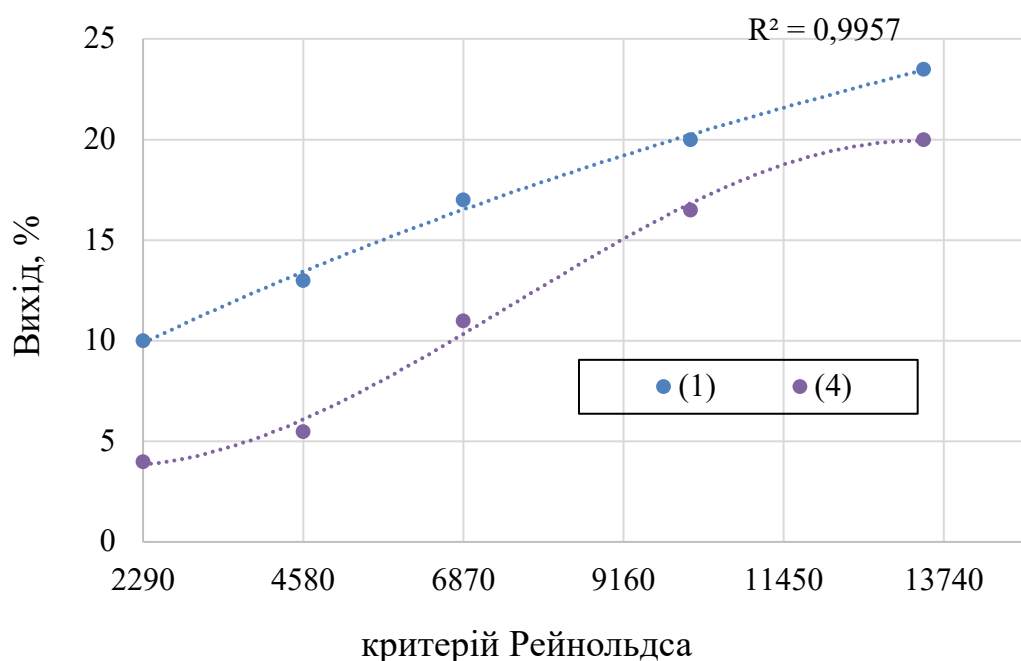


Рисунок 3.1 – Вихід олігомеру як функція інтенсивності перемішування (фракції С9 РПП дизельного палива, температура – 333 К, час – 180 хв, концентрація ініціатора – 0,064 моль/л, амінопероксид (1) – N-трет-бутилпероксиметилен-N,N-диметиламін, амінопероксид (4) – 2-(трет-бутилпероксиметиламіно)ацетатна кислота)

Спостерігається чітка залежність виходу олігомерів від інтенсивності перемішування (критерію Рейнольдса). Кореляція між інтенсивністю перемішування та виходом олігомеру становить 0,88.

Значне збільшення виходу олігомерів спостерігається при переході у турбулентну область ($Re = 10120$). Однак, при суттєво вищих значеннях критерію Рейнольдса – 13740, приріст виходу вуглеводневої смоли суттєво не зростає. Це може бути пов'язано із зниженням концентрації реакційних компонентів в області реакції та надмірним збільшенням розподілу частинок. Враховуючи технологічні складнощі забезпечення високої інтенсивності перемішування подальші дослідження проводили при значенні критерію Рейнольдса $Re = 10120$.

Визначення впливу об'ємного співвідношення [дисперсна фаза]:[дисперсійне середовище] на вихід вуглеводневої смоли (рис.3.2) проводили при співвідношеннях:

[фракція С9]: [вода] = [1:1] (вміст фракції С9 в суміші становить 50% об),

[фракція С9]: [вода] = [1:2] (вміст фракції С9 в суміші становить 33% об),

[фракція С9]: [вода] = [1:3] (вміст фракції С9 в суміші становить 25% об),

[фракція С9]: [вода] = [1:4] (вміст фракції С9 в суміші становить 20% об).

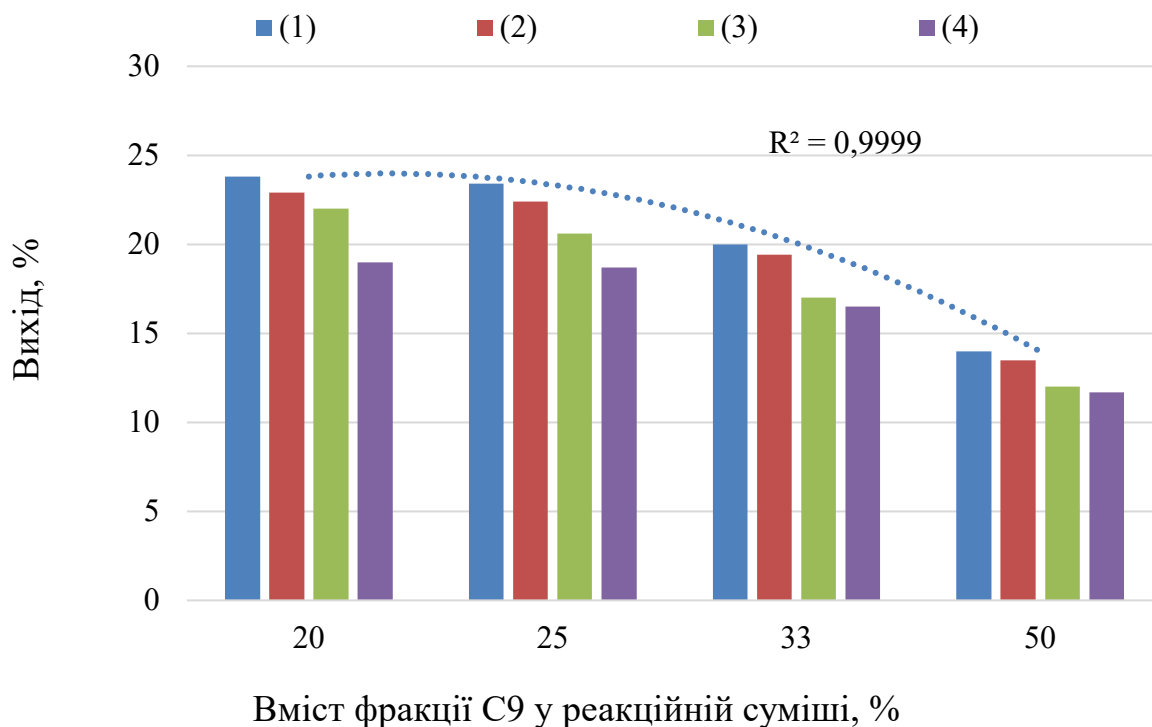


Рисунок 3.2 – Вихід олігомерів в залежності від вмісту фракції C9 піролізу дизельного палива в суміші, у присутності амінопероксидів 1, 2, 3, 4 (температура – 333 К, час – 180 хв, концентрація ініціатора – 0,064 моль/л, $Re = 10120$)

При вмісті фракції C9 у реакційній суміші – 50% об вихід олігомерів становить 11,7–14,0 %. Відтак, при зменшенні частки дисперсної фази спостерігається підвищення виходу олігомерів. Так, при вмісті фракції C9 у 33% об – вихід олігомерів 16,5–20,1 %; при вмісті фракції C9 у 25% об – вихід олігомерів 18,7–23,4 %; при вмісті фракції C9 у 20% об – вихід олігомерів 19,0–23,8 %.

Кореляція між виходом олігомерів і вмістом фракції C9 в реакційній суміші становить – 0,91.

З метою зменшення витратних коефіцієнтів за водою, та враховуючи незначні відмінності у виходах олігомерів при частках фракції 20 і 25% об. приймаємо за оптимальне співвідношення [дисперсна фаза] : [дисперсійне

середовище] = [1:3], що відповідає вмісту фракції C9 у реакційній суміші – 25%об).

3.2 Вплив тривалості реакції на перебіг суспензійної олігомеризації фракції C9 продуктів піролізу дизельного палива

Вплив тривалості реакції на перебіг суспензійної олігомеризації фракції C9 продуктів піролізу дизельного палива у присутності N-заміщених амінопероксидних ініціаторів досліджували у діапазоні – 30–240 хв

Дослідження проводили при попередньо встановлених інтенсивності перемішування $Re = 10120$ та вмісті фракції C9 у реакційній суміші – 25%об (співвідношення [1:3]).

Залежність виходу олігомерів від тривалості суспензійної олігомеризації у присутності N-заміщених амінопероксидних ініціаторів з аліфатичними замісниками показано на рис. 3.3

Основне збільшення виходу олігомерів спостерігається упродовж перших 120 хвилин реакції (17,2–22,6 %). Збільшення часу реакції понад 180 хв не рекомендується, оскільки приріст виходу продукту незначний (менше 1%).

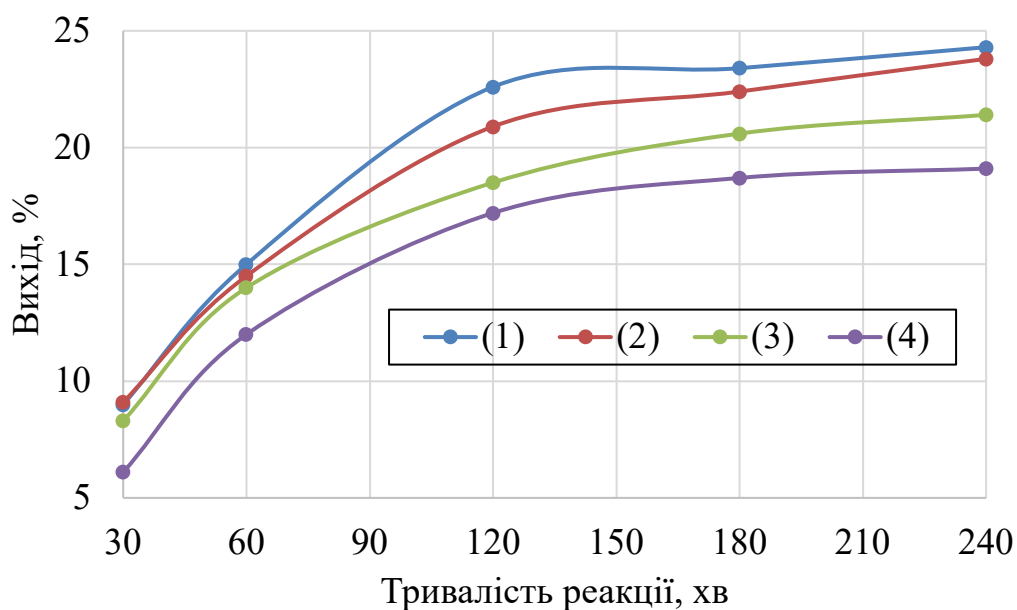


Рисунок 3.3 – Вплив тривалості реакції на вихід олігомерів у присутності амінопероксидів (1, 2, 3, 4) з аліфатичними замісниками (температура – 333 К, концентрація ініціатора – 0,064 моль/л, $Re = 10120$, вміст фракції С9 у реакційній суміші – 25%об)

Кореляція між часом реакції суспензійної олігомеризації та виходом вуглеводневих смол становить 0,87.

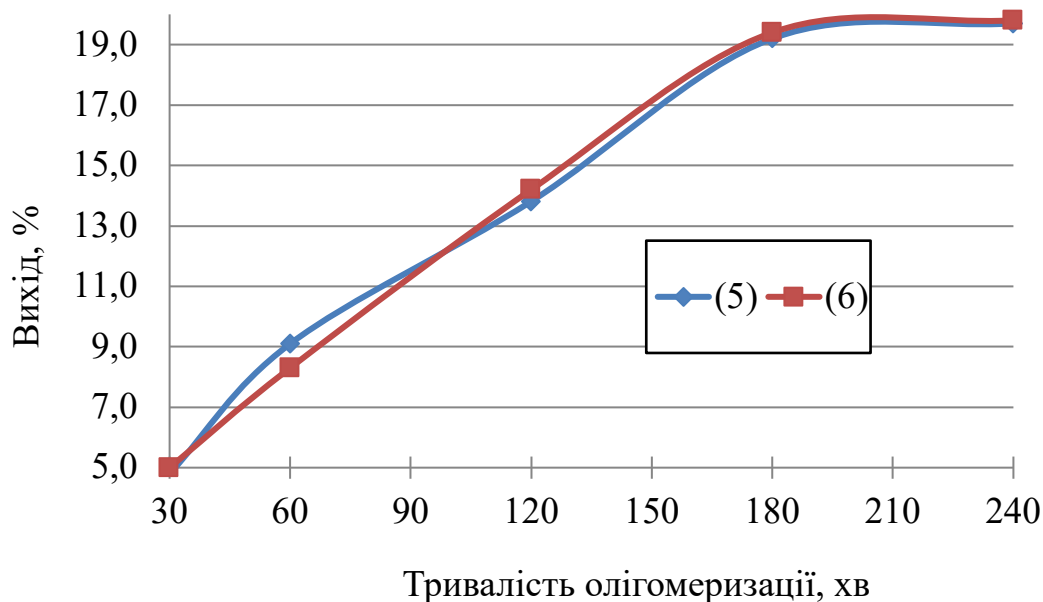


Рисунок 3.4 – Вплив тривалості реакції на вихід олігомерів у присутності амінопероксидів (5, 6) з циклічним замісником (температура – 333 К, концентрація ініціатора – 0,064 моль/л, $Re = 10120$, вмісті фракції С9 у реакційній суміші – 25%об)

Амінопероксида з циклічними замісниками (5) і (6) характеризуються однаковою ініціюючою здатністю впродовж усього проміжку часу (рис. 3.4). Вихід олігомерів зростає з подовженням тривалості реакції від 30 хв (вихід 4,8 – 5,0 %) до 180 хв (вихід 19,2 – 19,5 %). Подальше продовження часу реакції до 240 хв супроводжується значним зменшенням приросту виходу олігомерів – близько 0,5%.

Експериментальні дані залежності характеристик вуглеводневих смол від часу реакції при використанні амінопероксидів з аліфатичними замісниками показані у табл. 3.1.

Зменшення бромного числа олігомеру свідчить про витрату ненасичених зв'язків у реакційній масі і корелює зі збільшенням їх виходу, індекс кореляції становить (-0,82).

Температура розм'якшення нафтових смол знаходиться в межах 347-353 К. Ці значення близькі до отриманих для олігомеризації в розчині фракції С9. Це свідчить про те, що температура розм'якшення олігомерів не залежить від методу олігомеризації (індекс кореляції -0,28).

Показник кольору суспензійних продуктів олігомеризації незначно змінюється в досліджуваних інтервалах і становить 10-20 мг I₂/100 мл за ЙМШ. Збільшення часу реакції призводить до зростання показника кольоровості (індекс кореляції -0,78).

Молекулярна маса суспензійних олігомерів (505–525) нижча, ніж у випадку олігомеризації в розчині фракції С9 (615–660).

Таблиця 3.1 – Експериментальні дані залежності характеристик вуглеводневих смол від часу реакції (температура реакції - 333 К, концентрація ініціатора - 0,064 моль/л).

Тривалість реакції, хв	Бромне число, г Br ₂ /100г	Колір за ЙМШ, мг I ₂ /100 мл	Молекулярна маса	Темп. розм., К
АП 1				
30	45,9	10	505	348
60	35,0	10	510	349
120	31,2	20	515	351
180	30,8	20	525	350
240	30,8	20	520	353
АП 2				
30	46,0	10	505	350
60	35,4	10	510	352
120	32,3	10	515	350
180	32,1	20	525	349
240	29,0	20	515	351
АП 3				
30	47,2	10	505	351
60	36,0	10	510	350
120	34,1	10	515	352
180	30,3	20	510	353
240	31,2	20	515	350
АП 4				
30	49,0	10	500	348
60	37,9	20	510	353
120	36,0	10	505	353
180	31,3	20	505	353
240	31,0	20	515	350

3.3 Вплив температури і концентрації амінопероксидів

За рекомендаціями [90], вміст ініціатора по відношенню до мономеру має бути у межах 0,5–2,5 %мас. В таблиці 3.2 наведено перерахунок значень використаних концентрацій амінопероксидів у масові частки.

Таблиця 3.2 – Концентрації амінопероксидів, що використовуються для ініціювання олігомеризації

Амінопероксид	Концентрація АП у мономері	
	моль/л	% мас.
1	0,032	0,51
	0,064	1,03
	0,096	1,54
2	0,032	0,57
	0,064	1,14
	0,096	1,71
3	0,032	0,78
	0,064	1,56
	0,096	2,34
4	0,032	0,61
	0,064	1,23
	0,096	1,85
5	0,032	0,65
	0,064	1,31
	0,096	1,96
6	0,032	1,02
	0,064	2,03
	0,096	3,05

Дослідження проводили із використанням амінопероксидів у молярній концентрації 0,032–0,096 моль/л. Термоліз амінопероксидних ініціаторів відбувається у діапазоні температур 305–450 К, вони відносно стійкі при кімнатній температурі. Залежність виходу вуглеводневих смол від концентрації АП з аліфатичними замісниками показано на Рис. 3.5–3.7.

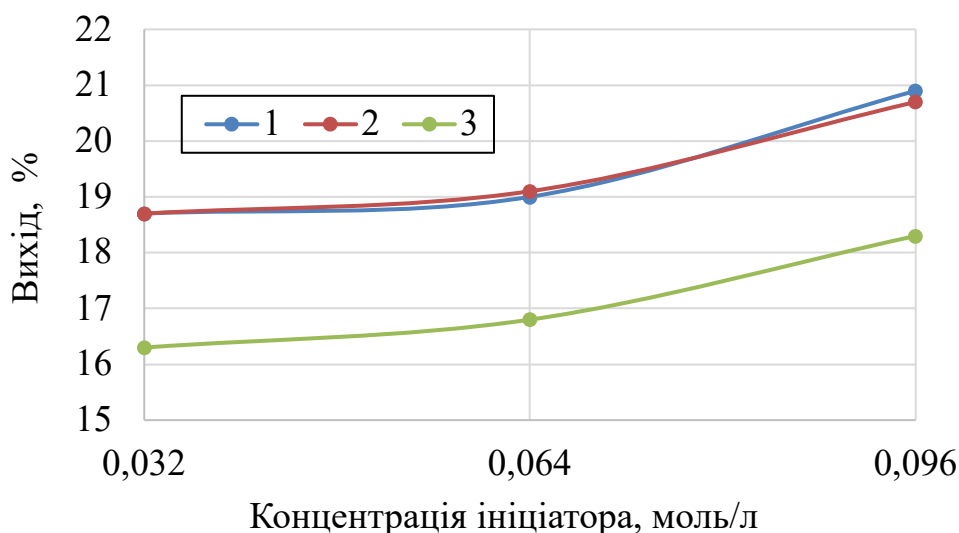


Рисунок 3.5 – Залежність виходу вуглеводневих смол від концентрації амінопероксидів (1, 2, 3) (температура – 313 К, $Re = 10120$, час реакції – 180 хв, вміст фракції C9 у реакційній суміші – 25%об)

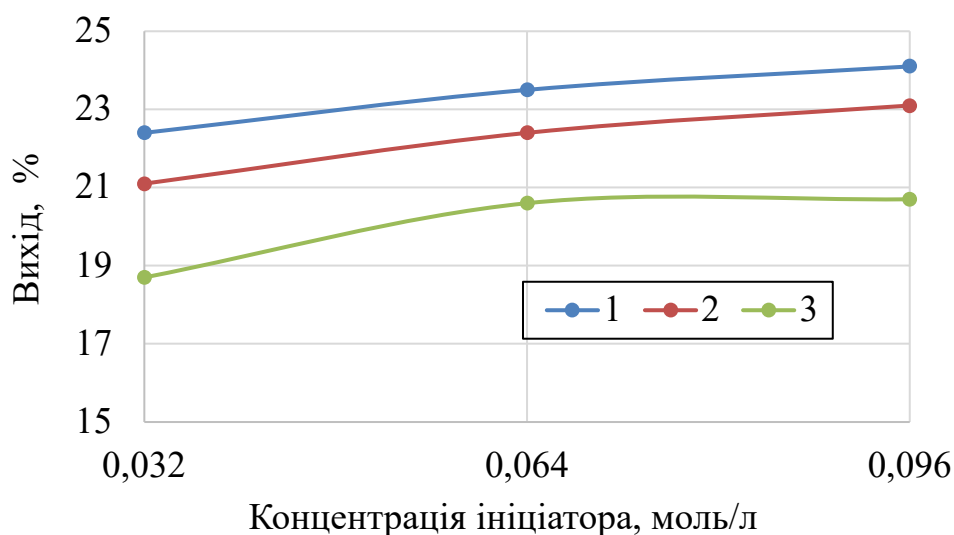


Рисунок 3.6 – Залежність виходу вуглеводневих смол від концентрації амінопероксидів (1, 2, 3) (температура – 333 К, $Re = 10120$, час реакції – 180 хв, вміст фракції C9 у реакційній суміші – 25%об)

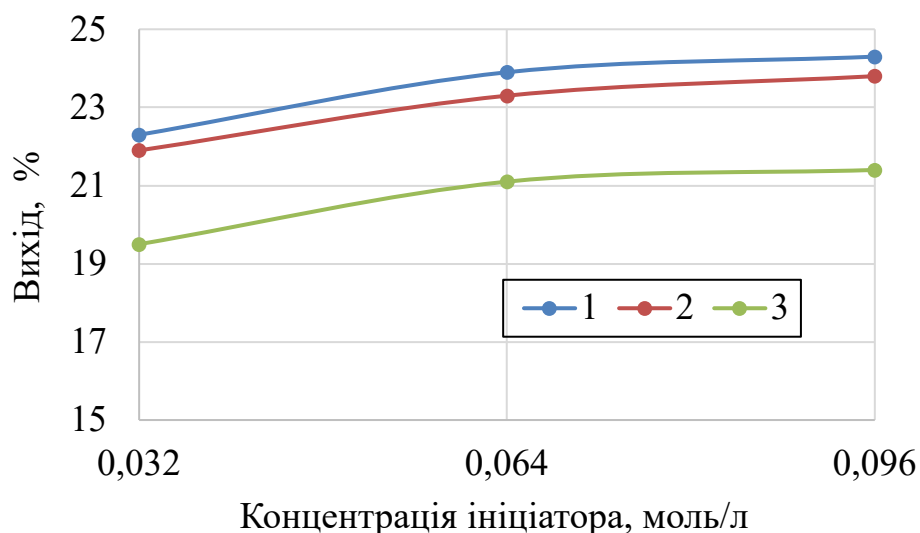


Рисунок 3.7 – Залежність виходу вуглеводневих смол від концентрації амінопероксидів (1, 2, 3) (температура – 353 К, $Re = 10120$, час реакції – 180 хв, вміст фракції С9 у реакційній суміші – 25%об)

Усі досліджені амінопероксида з аліфатичними замісниками демонструють подібний вплив на прогрес олігомеризації суспензії.

У досліджуваних діапазонах температур та концентрацій ініціатора вихід олігомерів коливається від 16,3% до 23,8%. Розкид значень виходу олігомерів становить 7,5%.

Для суспензійної олігомеризації фракції С9 вихід продукту незначно залежить від температури реакції (коефіцієнт кореляції 0,26) та концентрації ініціатора (коефіцієнт кореляції 0,39). Так, для амінопероксиду (2) при концентрації 0,064 моль/л підвищення температури від 313 до 353 К викликає збільшення виходу олігомеру з 19,1 до 23,3 %. Збільшення концентрації ініціатора з 0,032 до 0,096 моль/л при 353 К призводить до підвищення виходу з 21,9 до 23,8%.

Бромне число олігомерів зменшується зі збільшенням виходу. Це свідчить про те, що реакція олігомеризації протікає через ненасичені вуглеводневі зв'язки.

Таблиця 3.3 – Експериментальні дані залежності бромного числа вуглеводневих смол від температури реакції та концентрації ініціатора ($Re = 10120$, час реакції – 180 хв, вміст фракції С9 у реакційній суміші – 25%об)

Температура, К	Концентрація ініціатора, моль/л	Бромне число, гBr ₂ /100		
		АП 1	АП 2	АП 3
313	0,032	32,3	33,6	35,4
	0,064	29,4	30,7	32,5
	0,096	28,3	29,6	31,4
333	0,032	28,2	29,5	31,3
	0,064	30,8	32,1	30,3
	0,096	30,3	31,6	33,4
353	0,032	31,4	32,7	34,5
	0,064	30,1	31,3	33,1
	0,096	29,8	31,1	32,9

Значення показника кольору отриманих смол знаходиться в межах 10–30 мг I₂/100 мл. Це значення зростає з підвищенням температури (показник кореляції 0,74) і не залежить від концентрації амінопероксидів (показник кореляції 0,45).

Середні значення молекулярної маси знаходяться в діапазоні 505-530 і не чутливі до змін температури реакції та концентрації ініціатора в досліджуваному діапазоні. Індокси кореляції становлять 0,53 та –0,39, відповідно.

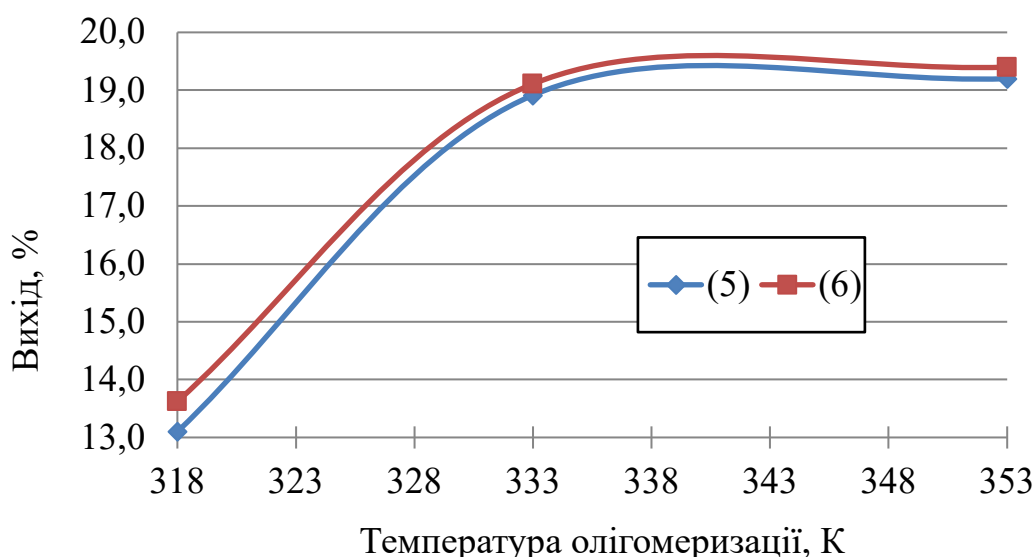


Рисунок 3.8 – Залежність виходу вуглеводневих смол від температури реакції при застосуванні амінопероксидів (5, 6) з циклічними замісниками ($Re = 10120$, час реакції – 180 хв , вміст фракції С9 у реакційній суміші – 25%об, концентрація ініціаторів – 0,032 моль/л)

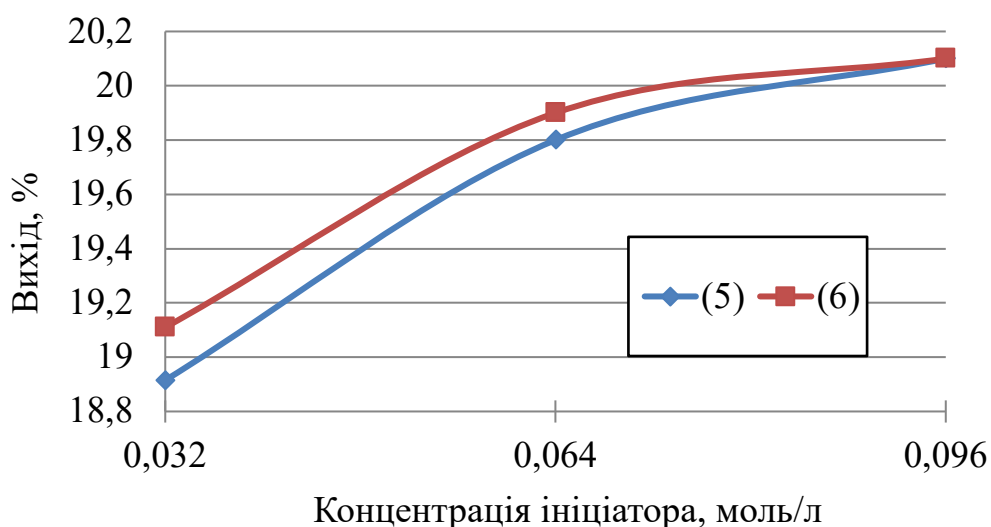


Рисунок 3.9 – Залежність виходу вуглеводневих смол від концентрації амінопероксидів (5, 6) з циклічними замісниками (температура – 333 К, $Re = 10120$, час реакції – 180 хв , вміст фракції С9 у реакційній суміші – 25%об)

При використанні ініціаторів (5) та (6), кореляція виходу продукту з концентрацією ініціатора становить – (-0,08). При часі реакції 180 хв кореляція виходу продукту з температурою реакції – 0,75.

Показник кольору вуглеводневих смол у досліджуваних інтервалах змінюється незначно і становить 20–30 мг I₂/100 мл за йодометричною шкалою.

Таблиця 3.4 – Експериментальні дані суспензійної олігомеризації фракції С9 ініційованої амінопероксидом з циклічним замісником – *трет*-бутил піперидинометил пероксид (5)

(Re = 10120, вміст фракції С9 у реакційній суміші – 25%об, концентрація ініціаторів – 0,032 моль/л)

Температура реакції, К	Час, хв	Концентрація ініціатора, моль/л	Бромне число гBr ₂ /100г	Темп. розм., К	Молекулярна маса
318	180	0,032	36,3	354	515
		0,064	33,4	348	510
		0,096	32,3	348	510
333	180	0,032	32,2	352	515
		0,064	35,1	347	505
		0,096	34,8	350	510
353	30	0,032	45,6	360	520
	60	0,032	41,3	363	525
	120	0,032	36,0	358	520
	180	0,032	35,4	357	520
	240	0,032	35,4	358	520
	180	0,096	33,8	351	515

Таблиця 3.5 – Експериментальні дані суспензійної олігомеризації фракції С₉ ініційованої амінопероксидом з циклічним замісником – 2-[4-(трет-бутилпероксиметил)піперазинометилперокси]-2-метилпропан (6)

(Re = 10120, вміст фракції С₉ у реакційній суміші – 25%об, концентрація ініціаторів – 0,032 моль/л)

Температура реакції, К	Час, хв	Концентрація ініціатора, моль/л	Бромне число гBr ₂ /100г	Темп. розм., К	Молекулярна маса
318	180	0,032	36,3	354	515
		0,064	33,4	348	510
		0,096	32,3	348	510
333	180	0,032	32,2	352	515
		0,064	35,1	347	505
		0,096	34,8	350	510
353	30	0,032	45,6	360	530
	60	0,032	41,3	360	525
	120	0,032	36,0	358	520
	180	0,032	35,6	353	520
	240	0,032	35,7	359	525
	180	0,096	31,2	352	520

При використанні АП з циклічним замісником (5 і 6) зменшення бромного числа вуглеводневих смол корелює із зростанням виходу (-0,83 і -0,80). Одержані вуглеводневі смоли характеризуються вищими значеннями температури розм'якшення (347–360 К) у порівнянні із смолами одержаними за участі АП з аліфатичними замісниками.

Середня молекулярна маса змінюється у діапазоні 505–525 і не змінюється з подовженням часу реакції.

Одержані вуглеводневі смоли повністю розчинні в уайт-спіриті.

3.4 Висновки до розділу

Умови олігомеризації фракції С9 РПП дизельного палива та характеристики вуглеводневих смол, що відповідають максимальним одержаним значенням виходу продукту показано у табл. 3.6.

Найбільш ефективними ініціаторами суспензійної олігомеризації фракції С9 РПП дизельного палива є АП (1) і (2). Вони за однакових умов реакції дозволяють одержати вуглеводневу смолу з виходом біля 24,3 % (табл. 3.6). Однак, використання АП (1) дозволяє синтезувати вуглеводневу смолу з нижчим показником кольору – 20 мгI₂/100мл за ЙМШ. Це, а також інші співставимі характеристики олігомерів (молекулярна маса і температура розм'якшення) дозволяє вважати АП (1) оптимальним ініціатором суспензійної олігомеризації фракції С9 РПП дизельного палива.

За оптимальних значень інтенсивності перемішування ($Re=10120$) та об'ємного співвідношення [фракція С9]:[вода] = [1:3] визначальним чинником, що впливає на вихід олігомеру є тривалість реакції. Вплив температури реакції та концентрації амінопероксидних ініціаторів є незначним (табл. 3.6.).

Основний результат – синтез світлих вуглеводневих смол із низьким показником кольору (20–30 мг I₂/100мл) досягається в результаті використання низькотемпературної (313–353 К) суспензійної олігомеризації. Низька температура олігомеризації запобігає активному перебігу побічних небажаних реакцій окиснення. На світлий колір вуглеводневих смол крім температури впливає також і короткий час реакції (180 хв), у порівнянні з промисловими методами ініційованої олігомеризації – 360–480 хв.

Таблиця 3.6 – Умови олігомеризації фракції С9 РПП дизельного палива та характеристики вуглеводневих смол, що відповідають максимальним одержаним значенням виходу продукту (співвідношення [фракція С9]:[вода]=[1:3])

АП	Умови реакції	Вихід, %	Колір, мгI ₂ /100мл
(1)	температура – 333 К; час – 240 хв; Re=10120; концентрація ініціатора – 0,064 моль/л; вміст фракції С9 у реакційній суміші – 25%об	24,3	20
(2)	температура – 333 К; час – 240 хв; Re=10120; концентрація ініціатора – 0,064 моль/л; вміст фракції С9 у реакційній суміші – 25%об	24,2	30
(3)	температура – 333 К; час – 180 хв; Re=10120; концентрація ініціатора – 0,064 моль/л; вміст фракції С9 у реакційній суміші – 20%об	22,0	20
(4)	температура – 353 К; час – 180 хв; Re=10120; концентрація ініціатора – 0,096 моль/л; вміст фракції С9 у реакційній суміші – 25%об	20,1	30
(5)	температура – 353 К; час – 180 хв; Re=10120; концентрація ініціатора – 0,096 моль/л; вміст фракції С9 у реакційній суміші – 25%об	20,4	30
(6)	температура – 333 К; час – 180 хв; Re=10120; концентрація ініціатора – 0,096 моль/л; вміст фракції С9 у реакційній суміші – 25%об	20,1	40

На основі проведених експериментальних досліджень розраховано кореляцію умов суспензійної олігомеризації фракції С9 РПП дизельного палива з виходом і фізико-хімічними характеристиками вуглеводневих смол, для усіх умов при використанні всіх ініціаторів.

Таблиця 3.7 – Кореляція умов суспензійної олігомеризації фракції С9 РПП дизельного палива та властивостей вуглеводневих смол

	Вихід	Бромне число	Колір	Молекулярна маса	Темп. розм.
Тривалість реакції	0,58	-0,60	0,37	0,06	-0,26
Температура реакції	0,03	0,18	0,22	0,33	0,47
Концентрація амінопероксиду	0,28	-0,22	0,23	-0,33	-0,47
Вміст фракції С9 у реакційній суміші	-0,20	0,05	0,32	0,01	-0,14
Інтенсивність перемішування	0,41	-0,44	0,12	0,36	0,36

Як видно з наведених даних кореляції (табл. 3.7), жоден з параметрів суспензійної олігомеризації не має чітко визначеного значення показника кореляції ($\geq 0,75$) [104]. З поміж досліджених параметрів найвищі значення кореляції спостерігаються для пари «тривалість–вихід» – 0,58 і «тривалість–бромне число» – (-0,60).

Вихід і фізико-хімічні властивості вуглеводневих смол взаємопов'язані. У табл. 3.8 показано розраховані значення показників кореляції для виходу і фізико-хімічних характеристик вуглеводневих одержаних на основі фракції С9 РПП дизельного палива. Найвище значення показника кореляції спостерігається для пари значень «вихід»–«бромне число» і становить -0,71. Це відповідає «сильній негативній кореляції». Кореляційні зв'язки поміж іншими характеристиками є середніми і слабкими – «вихід»–«температура розм'якшення».

Таблиця 3.8 – Кореляція властивостей вуглеводневих смол одержаних на основі фракції С9 РПП дизельного палива

	Вихід	Бромне число	Колір	Молекулярна маса	Темп. розм.
Вихід					
Бромне число	-0,71				
Колір	0,54	-0,44			
Молекулярна маса	0,53	-0,57	0,43		
Темп. розм.	0,32	-0,28	0,22	0,41	

Результат – світлий колір вуглеводневих смол дозволяє розширити застосування даних продуктів як плівкоутворювачів у лакофарбових композиційних матеріалах.

Матеріали цього розділу опубліковані у статтях [105–107].

РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ НА ПЕРЕБІГ СУСПЕНЗІЙНОЇ ОЛІГОМЕРИЗАЦІЇ ФРАКЦІЇ С₉ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ БЕНЗИНУ

Сучасні тенденції нафтохімії та органічного синтезу полягають у використанні «легшої» сировини для газоподібних олефінів, зокрема фракції бензину [15]. У фракціях С₉ РПП бензину міститься суттєво менше нереакційноздатного за умов низькотемпературної ініційованої олігомеризації компоненту – дициклопентадієну (табл. 1.2). Це дозволяє припустити збільшення виходів вуглеводневих смол у порівнянні з суспензійною олігомеризацією фракції С₉ РПП дизельного палива.

4.1 Вплив інтенсивності перемішування і співвідношення [дисперсна фаза]:[дисперсійне середовище] на перебіг суспензійної олігомеризації фракції С₉ продуктів піролізу бензину

Як зазначено вище (п. 3.1) співвідношення [дисперсна фаза]:[дисперсійне середовище] та інтенсивність їх перемішування є важливими параметрами суспензійної полімеризації.

Дослідження проводили з використанням АП з аліфатичними замісниками (1) і (4). Вплив інтенсивності перемішування у діапазоні значень критерію Рейнольдса 2290–13450 показано на рис. 4.1.

Як і у випадку олігомеризації фракції С₉ РПП дизельного палива (п. 3.1) вихід олігомерів зростає із підвищенням інтенсивності перемішування. Значне збільшення виходу олігомеру спостерігається в турбулентній області. Однак, при підвищенні інтенсивності перемішування з $Re = 10120$ до $Re = 13450$ вихід смоли не зростає і наступне підвищення інтенсивності перемішування до $Re = 13450$ не впливає на приріст виходу. Це може бути пов'язано із зниженням концентрації реакційних компонентів в області реакції та надмірним збільшенням розподілу частинок. Кореляція між інтенсивністю перемішування та виходом

вуглеводневих смол при використанні АП (1) становить 0,96. З огляду на це подальші дослідження проводимо при інтенсивності перемішування $Re = 10120$.

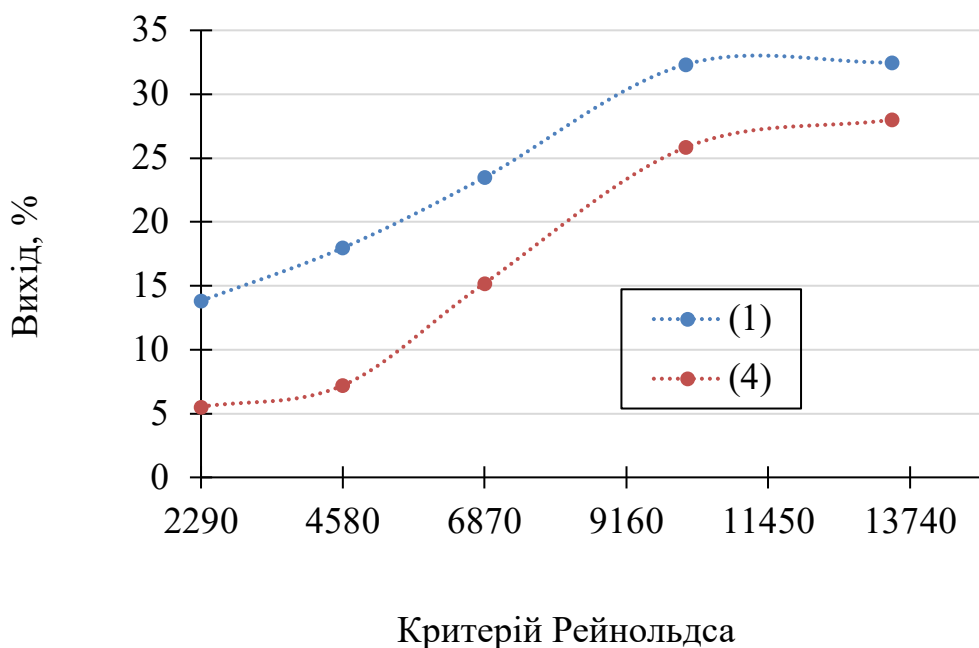


Рисунок 4.1 – Вплив інтенсивності перемішування на вихід вуглеводневих смол (фракції С9 РПП бензину, аміноперокси (1) і (4), температура – 333 К, тривалість реакції – 180 хв, концентрація ініціатора – 0,064 моль/л, співвідношення [фракція С9]:[вода]=[1:3])

При оптимальному значенні інтенсивності перемішування – $Re = 10120$ вихід олігомеру для АП (1) становить 32,3 %, для АП (4) – 25,8 %. Підвищення критерію Рейнольдса до $Re = 13450$ забезпечує приріст виходу олігомеру для АП (1) – на 0,1%, для АП (4) – 2,2 %.

Дослідження вмісту фракції С9 РПП бензину у реакційній суміші на перебіг олігомеризації проводили при різних співвідношеннях дисперсної фази і дисперсійного середовища – [1:1] – [1:4] (вміст фракції С9 у реакційній суміші 50–20 %об). В усіх випадках для стабілізації суспензії застосовували полівініловий спирт концентрацією 0,1 % (у перерахунку на дисперсійне середовище). Результати наведено на рис. 4.2

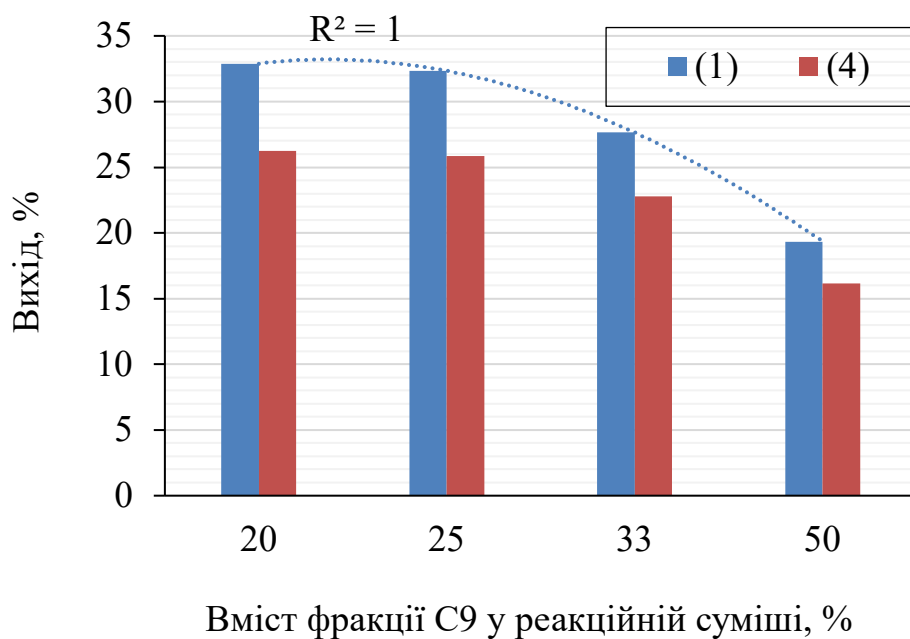


Рисунок 4.2. – Залежність виходу олігомерів від фракції C9 у реакційній суміші (фракції C9 РПП дизельного палива, амінопероксида (1) і (4), температура – 333 К, тривалість реакції – 180 хв, концентрація ініціатора – 0,064 моль/л, $Re = 10120$)

При вмісті фракції C9 у реакційній суміші 50 %об вихід олігомерів становить 16,1–19,3 %. Відтак, при зменшенні частки дисперсної фази спостерігається підвищення виходу олігомерів. Так, при вмісті фракції C9 33%об. – вихід олігомерів 22,8–27,61 %; при вмісті фракції C9 25 %об. – вихід олігомерів 32,3–25,8 %; при вмісті фракції C9 20 %об. – вихід олігомерів 32,8 % (АП 1) і 26,3 (АП 2).

Як і випадку олігомеризації фракції C9 РПП дизельного палива (п. 3.1) зменшення частки фракції C9, і відповідно, збільшення частки дисперсійного середовища (води) сприяє перебігу суспензійної олігомеризації. З технологічної точки зору важливо використовувати менше дисперсійного середовища з огляду на зменшення обсягу стічних вод і в подальшому використовуємо вміст фракції C9 (дисперсної фази) у реакційній суміші – 25 %об.

4.2 Вплив температури і тривалості реакції та концентрації амінопероксидів на перебіг суспензійної олігомеризації фракції С9 продуктів піролізу бензину

Вплив тривалості реакції досліджували у діапазоні 30 – 240 хв. Результати показано на рис. 4.3.

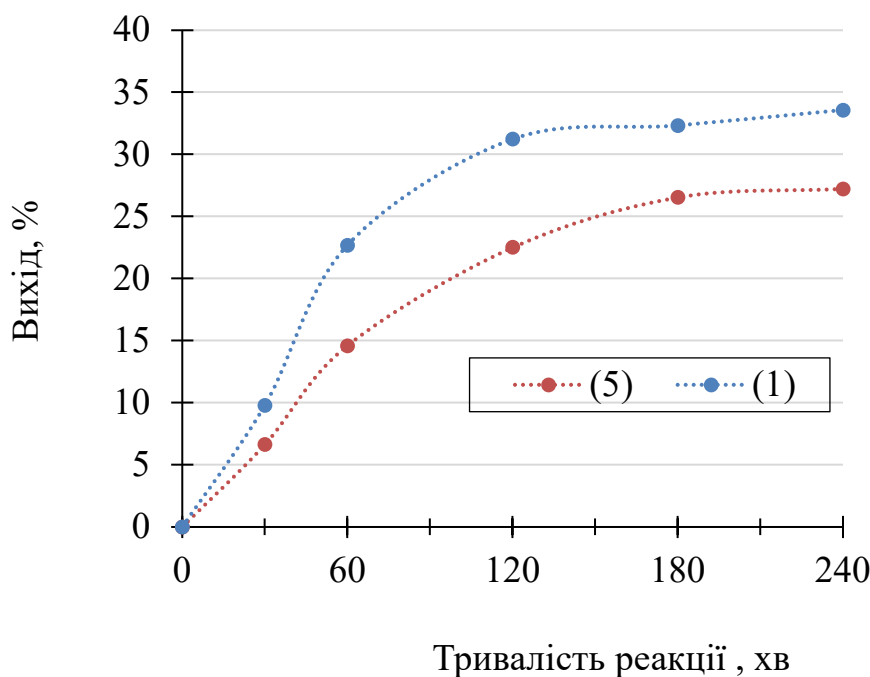


Рисунок 4.3. – Залежність виходу олігомерів від тривалості реакції ($Re=10120$; вміст фракції С9 РПП бензину (дисперсної фази) у реакційній суміші – 25 %об; температура реакції – 333 К; амінопероксид (1) – 0,064 моль/л; амінопероксид (5) – 0,032 моль/л)

З подовженням тривалості реакції знижується приріст виходу продукту. Так, для АП (5) за перші 60 хв реакції приріст виходу становить 14,6 %. За наступні 60 хв – 7,9 %, за наступні 120 хв – 4,7 %. Така залежність є характерною для процесів радикальної (блочної і суспензійної) полімеризації. Кореляція виходу олігомерів з тривалістю реакції при використанні АП 1 і 5 становить 0,83.

Вплив температури реакції досліджували у діапазоні 303 – 353 К. Результати показано на рис. 4.3.

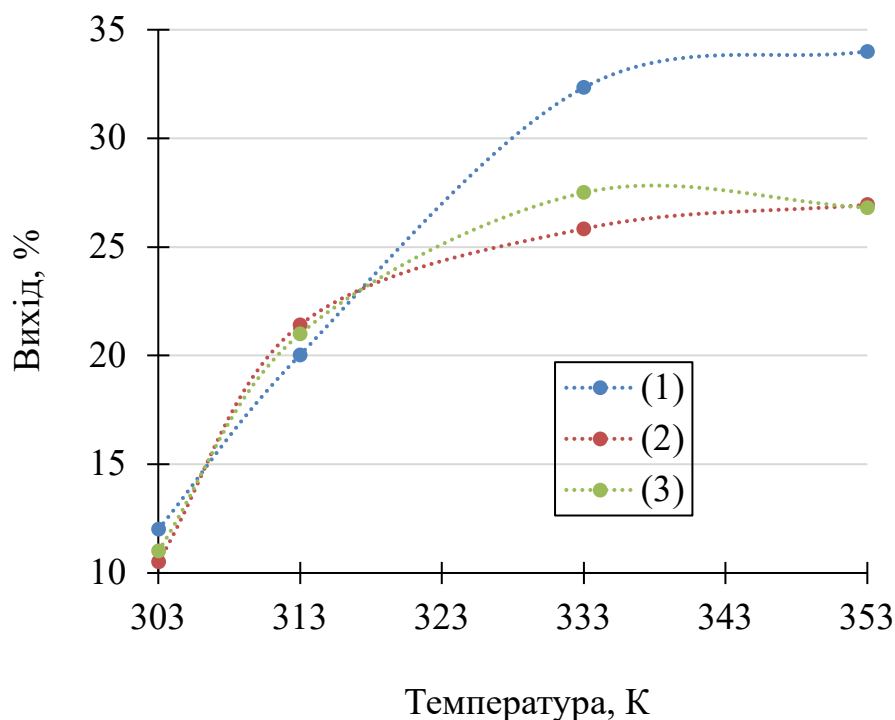


Рисунок 4.4. – Залежність виходу олігомерів від температури реакції (тривалість реакції – 180 хв, $Re=10120$, вміст фракції С9 РПП бензину (дисперсної фази) у реакційній суміші – 25 %об, концентрація амінопероксидів (1, 2 ,3) – 0,064 моль/л)

Підвищення температури реакції сприяє збільшенню виходу вуглеводневої смоли. У всіх випадках, підвищення температури до 333 К забезпечувало максимальний вихід продукту. Для АП (1) – 32,3 %, (2) – 25,8 %, (3) – 27,5 %. Подальше підвищення температури супроводжується незначним приростом виходу (у межах похибки). Так, при підвищенні температури від 333 К до 353 К приріст виходу для АП (1) – 1,6 %, для АП (2) – 1,1 %, для АП (3) – спостерігається незначне зменшення виходу.

Кореляція виходу продукту з температурою реакції при використанні АП 1, 2 і 3 за наведених умов становить – 0,86.

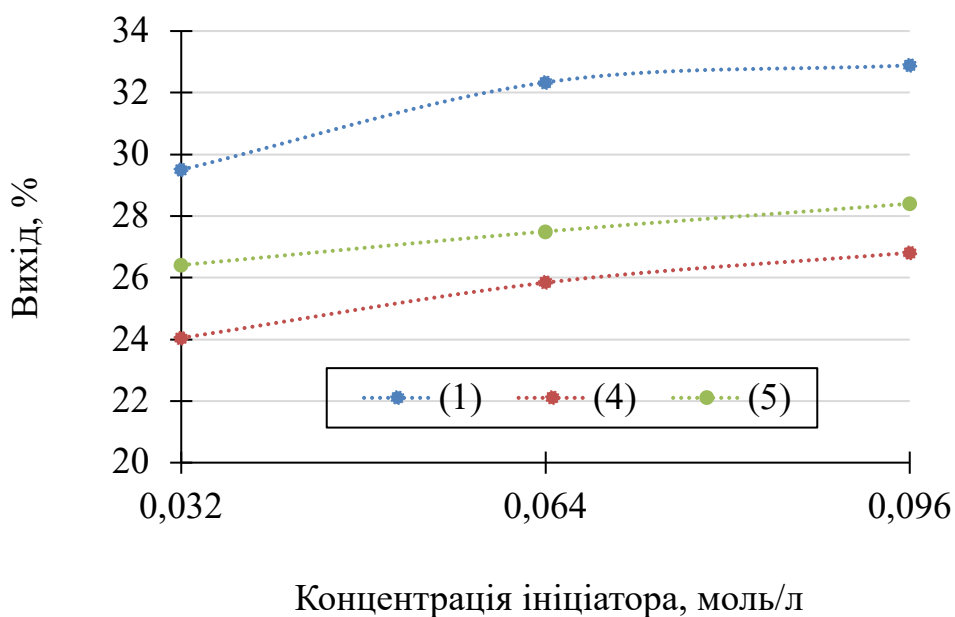


Рисунок 4.5. – Залежність виходу олігомерів від концентрації амінопероксидів (1, 4, 5) (температура– 333 К, тривалість реакції – 180 хв, $Re=10120$, вміст фракції С9 (дисперсної фази) у реакційній суміші – 25 %об)

У дослідженому інтервалі, концентрація амінопероксидного ініціатора з аліфатичними замісниками не має визначального впливу на перебіг низькотемпературної суспензійної олігомеризації фракції С9 РПП бензину. Так, при зміні концентрації АП (1) з 0,032 до 0,064 моль/л приріст виходу олігомеру становить 2,8 %. Для АП (4) за аналогічного збільшення концентрації ініціатора – 1,8 % і для АП (5) – 1, %. При зміні концентрації АП (1) з 0,064 до 0,096 моль/л приріст виходу олігомеру становить 0,5 %. Для АП (4) за аналогічного збільшення концентрації ініціатора – 1,0 % і для АП (5) – 0,9 %.

У всіх випадках підвищення концентрації АП з 0,032 до 0,096 моль/л забезпечує незначний приріст виходу олігомерів – 1,3–3,4%.

Як видно з рис. 4.3 за досліджених умов реакції найбільш ефективним ініціатором низькотемпературної суспензійної олігомеризації фракції С9 РПП бензину, що дозволяє синтезувати смолу з найвищим виходом є АП (1)

Олігомер з найвищим виходом – 32,9 % одержується при використанні ініціатора АП (1) 0,096 моль/л.

Одержані вуглеводневі смоли повністю розчинні в уайт-спіриті.

4.3 Висновки до розділу

Вуглеводнева смола з найвищим виходом одержується при використанні АП (1) – 34,0 %, АП (2), (3), (4) – близько 29 %. Зниження бромного числа корелює з виходом вуглеводневих смол (кореляція $-0,81$) свідчить про витрату ненасичених, здатних до полімеризації (табл. 4.3).

Умови олігомеризації фракції С9 РПП бензину та характеристики вуглеводневих смол, що відповідають максимальним одержаним значенням виходу продукту показано у табл. 4.1. У всіх випадках співвідношення [фракція С9]:[вода]=[1:3].

Таблиця 4.1 – Умови олігомеризації фракції С9 РПП бензину та характеристики вуглеводневих смол, що відповідають максимальним одержаним значенням виходу продукту

Ініціатор	Умови реакції	Вихід, %	Бромне число, гBr ₂ /100г	Колір, мгI ₂ /100мл
(1)	температура – 353 К; час – 180 хв; Re=10120; концентрація ініціатора – 0,064 моль/л	34,0	26,1	20
(4)	температура – 333 К; час – 180 хв; Re=13450; концентрація ініціатора – 0,064 моль/л	27,9	31,2	30
(5)	температура – 353 К; час – 180 хв; Re=13450; концентрація ініціатора – 0,096 моль/л	28,1	30,4	30
(6)	температура – 353 К; час – 180 хв; Re=10120; концентрація ініціатора – 0,096 моль/л	29,4	30,1	40

У всіх випадках температура розм'якшення знаходиться у межах 347–353 К. Відносно низьку середню молекулярну масу (500–535) отриманих продуктів можна пояснити тим, що амінопероксиди беруть участь у передачі ланцюга. Передача кінетичного ланцюга відбувається за рахунок відщеплення атома гідрогену від метиленового мосту [92].

Показник кольору вуглеводневих смол у досліджуваних інтервалах змінюється в діапазоні 20–40 мг I₂/100 мл. Одержання саме світлих вуглеводневих смол пояснюється застосуванням суспензійної олігомеризації за низьких температур і впродовж короткого часу реакції. Це запобігає розвитку небажаних побічних реакцій окиснення, що призводять до потемніння продукту. Окрім того, за умов реакції одержується мономер який практично не містить мономерні ланки циклопентадієну та індену, які відповідальні за потемніння олігомеру. За температур реакції ДЦПД не мономеризується з утворенням циклопентадієну. Інден характеризується значно вищою розчинністю у воді ніж інші смолоутворювальні компоненти фракції –2,425 г/л (стирен – 0,161, вінілтолуен – не розчинний у воді). Колір і температура розм'якшення вуглеводневих смол, суттєво залежить від умов дистиляції олігомеризату.

Результат (світлий колір) дозволяє розширити застосування даних вуглеводневих смол як плівкоутворювачів у лакофарбових матеріалах. Низькі температура і тривалість реакції дозволять знизити собівартість продукту.

На основі проведених експериментальних досліджень розраховано кореляцію умов суспензійної олігомеризації фракції С9 РПП бензину з виходом і фізико-хімічними характеристиками вуглеводневих смол (табл. 4.2).

Як і випадку олігомеризації фракції С9 РПП дизельного палива (РОЗДІЛ 3, п. 3.4) найвище значення показника кореляції спостерігається для пари значень «тривалість реакції» – «бромне число» і становить –0,79 (сильний кореляційний зв'язок).

Таблиця 4.2 – Кореляція умов суспензійної олігомеризації фракції С9 РПП бензину та властивостей вуглеводневих смол

	Вихід	Бромне число	Колір	Молек. маса	Темп. розм.
Тривалість реакції	0,48	-0,79	0,35	-0,05	-0,60
Температура реакції	-0,02	0,29	-0,08	0,29	0,68
Концентрація амінопероксиду	0,28	-0,40	0,33	-0,32	-0,71
Вміст фракції С9 у реакційній суміші	-0,19	*	*	*	*
Інтенсивність перемішування	0,43	*	*	*	*

* – дані відсутні

Значні зв'язки спостерігаються для температури розм'якшення із тривалістю і температурою реакції та концентрацією амінопероксидного ініціатора – у межах 0,6–0,71 (за модулем).

Температура реакції і концентрація амінопероксиду не мають яскраво вираженого впливу на вихід вуглеводневої смоли, бромне число, колір і середню молекулярну масу.

Для оцінки взаємозв'язку виходу і фізико-хімічних характеристик вуглеводневих смол розраховано кореляції виходу, бромного числа, показника кольору, температури розм'якшення та середньої молекулярної маси між собою.

Одержані результати кореляції представлено у табл. 4.3

Таблиця 4.3 – Кореляція властивостей вуглеводневих смол одержаних на основі фракції С9 РПП бензини

	Вихід	Бромне число	Колір	Молекулярна маса	Темп. розм.
Вихід					
Бромне число	-0,81				
Колір	0,23	-0,40			
Молекулярна маса	-0,25	0,44	-0,23		
Темп. розм.	-0,60	0,67	-0,61	0,42	

Найвище значення показника кореляції (як і у випадку фракції С9 РПП дизельного палива – табл. 3.8) спостерігається для пари значень «вихід»–«бромне число» і становить –0,81.

Кореляційні зв'язки поміж іншими характеристиками є середніми і слабкими – «вихід»–«температура розм'якшення».

Матеріали цього розділу опубліковано у статті [108].

РОЗДІЛ 5. ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ ВУГЛЕВОДНЕВИХ СМОЛ

5.1 Олігомеризація у розчині

Для порівняння ефективності використання амінопероксидних ініціаторів у суспензійній олігомеризації, досліджено олігомеризацію у розчині фракції С9 РПП дизельного палива з використанням амінопероксиду (4) – 2-(*трет*-бутилпероксиметиламіно)ацетатної кислоти.

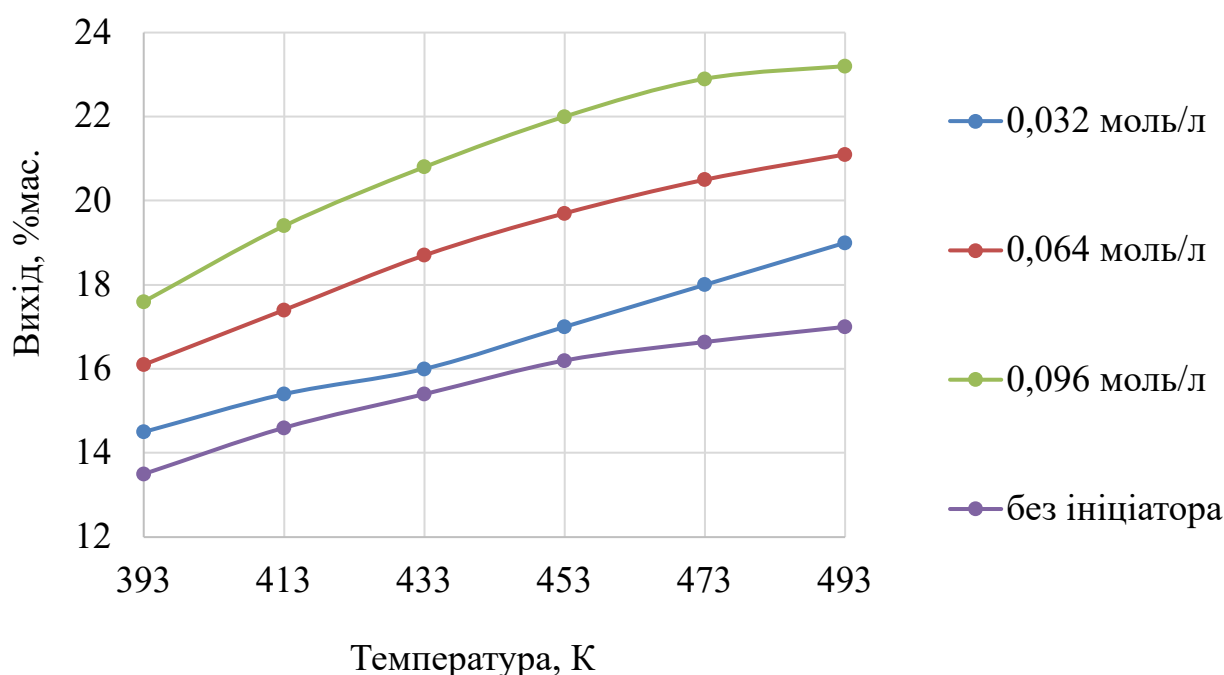


Рисунок 5.1 – Залежність виходу олігомерів від температури олігомеризації у розчині фракції С9 (амінопероксид (4), тривалість олігомеризації – 360 хв)

При олігомеризації у розчині фракції С9 РПП дизельного палива вихід олігомерів з підвищенням температури для термічної олігомеризації зростає з 13,5 до 17,0 %; при використанні амінопероксиду 0,032 моль/л з 14,5 до 19,0 %; 0,064 моль/л з 16,1 до 21,1%, 0,096 моль/л – з 17,6 до 23,4 %.

При термічній олігомеризації, для досягнення найвищого виходу олігомеру (17,0 %) необхідна температура 493 К при тривалості реакції 360 хв. Одержаний

за таких умов олігомер характеризується показником кольору 40-80 мг I₂/100 мл та молекулярною масою – 600.

Використання суспензійної олігомеризації дозволяє зменшити температуру і тривалість реакції. Наприклад, при концентрації амінопероксиду 0,096 моль/л у випадку суспензійної олігомеризації досягається вихід 20,2 % за температури 353 К та тривалості 180 хв [107]. При олігомеризації у розчині фракції С9 олігомер з виходом 20,8 % можна отримати за температури 433 К та при вдвічі більш тривалій олігомеризації (360 хв).

Таблиця 5.1 – Залежність характеристик олігомерів від температури реакції і концентрації ініціатора АП (4) (олігомеризація в розчині фракції С9, тривалість реакції – 360 хв)

Температура, К	Концентрація ініціатора, моль/л	Молекулярна маса	Колір за ЙМШ, мг I ₂ /100 мл
393	—	630	30
	0,032	640	30
	0,064	630	40
	0,096	635	40
473	—	605	40
	0,032	610	60
	0,064	610	60
	0,096	605	60
493	—	605	40
	0,032	605	60
	0,064	605	60–80
	0,096	600	80

Підвищення концентрації амінопероксиду сприяє збільшенню виходу смоли, але негативно впливає на середню молекулярну масу. Відносно невисоку

молекулярну масу 605–640 при олігомеризації у розчині можна пояснити участю амінопероксидного ініціатора у стадії передачі ланцюга.

Олігомери, одержані термічною олігомеризацією (без використання ініціатора) у порівнянні із олігомерами одержаними ініційованою амінопероксидами олігомеризацією характеризуються нижчим показником кольору та нижчою молекулярною масою (645–600). Однак, колір погіршується при підвищенні температури до 473 К.

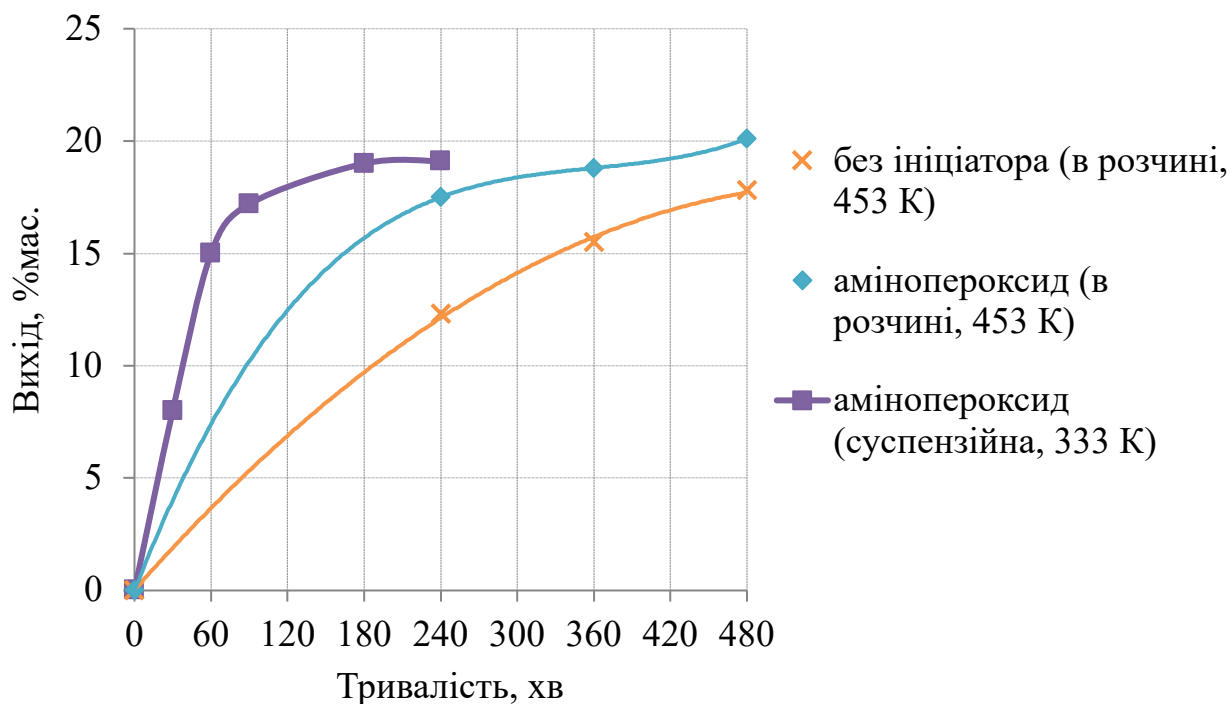


Рисунок 5.2 – Залежність виходу олігомерів від тривалості олігомеризації (концентрація амінопероксиду (4) – 0,064 моль/л)

При однаковій концентрації ініціатора олігомер з виходом 19,1 % одержується суспензійною олігомеризацією впродовж 180 хв при 333 К, а олігомеризацію в розчині вуглеводнів фракції – при 453 К за 360 хв.

Таблиця 5.2 – Залежність характеристик вуглеводневих смол отриманих різними методами від тривалості олігомеризації (концентрація 2-(трет-бутилпероксиметиламіно)ацетатної кислоти – 0,064 моль/л).

Найменування показника	Олігомеризація в розчині фракції С9 (Температура – 433 К)		Суспензійна олігомеризація (Температура – 333 К)
	без ініціатора	ініційована	
<i>240 хв</i>			<i>60 хв</i>
Бромне число, гBr ₂ /100г	36,8	33,8	35,2
Молекулярна маса	615	620	510
Колір за ЙМШ, мг I ₂ /100 мл	30	40	20
<i>360 хв</i>			<i>180 хв</i>
Бромне число, гBr ₂ /100г	35,3	32,5	34,8
Молекулярна маса	620	630	505
Колір за ЙМШ, мг I ₂ /100 мл	30	60	20
<i>480 хв</i>			<i>240 хв</i>
Бромне число, гBr ₂ /100г	32,3	31,2	34,8
Молекулярна маса	620	630	515
Колір за ЙМШ, мг I ₂ /100 мл	30	80	20

Тривалість реакції олігомеризації у розчині вуглеводнів фракції має менший вплив на перебіг олігомеризації ніж температура та концентрація амінопероксиду. Збільшення тривалості реакції спричиняє в усіх випадках зростання виходу смоли і незначне підвищення молекулярної маси. Однак, при цьому відбувається підвищення показника кольору з 40 до 80 мг I₂/100 мл.

Результати дослідження впливу температури та тривалості процесу на ініційовану олігомеризацію в розчині фракції C₉ підтверджують, що зростання температури реакції, позитивно впливає на перебіг реакції, зокрема, зростає густина олігомеризату та вихід олігомерів, але при цьому погіршуються фізико-хімічні властивості синтезованих смол. Зменшення бромного числа олігомеризату вказує на витрату >C=C< зв'язків у реакційній масі. Закономірно погіршується колір та зменшується бромне число. Зниження при цьому середньої молекулярної маси є характерним для процесів радикальної олігомеризації.

Підвищення температури олігомеризації у розчині вище 453 К є недоцільним. Подібний висновок зроблено на основі того, що при вищих температурах приріст виходу вуглеводневих смол практично припиняється, але при цьому значно погіршуються фізико-хімічні характеристики синтезованих олігомерів (колір, молекулярна маса). Підвищується показник кольору (за рахунок процесів окиснення) та зменшується молекулярна маса (за рахунок зростання частки стадії передачі ланцюга та обриву ланцюга). Температура має суттєвий вплив на перебіг олігомеризації у розчині. Чітка залежність зміни виходу олігомерів від температури спостерігається лише для ініційованої олігомеризації. Це може пояснюватися тим, що метод термічної олігомеризації не дозволяє ефективно залучити у процес усі смолоутворювальні компоненти фракції, за умов реакції.

Продовження олігомеризації у розчині тривалості вище 360 хв спричиняє в усіх випадках підвищення виходу олігомерів і незначне підвищення середньої молекулярної маси, проте, супроводжується підвищенням (погіршенням) показника кольору. Тривалість олігомеризації має менш значний вплив на

перебіг реакції ніж температура процесу та концентрація ініціатора. На основі проведених досліджень, як оптимальну тривалість реакції олігомеризації у розчині обрано 360 хв.

У випадку олігомеризації у розчині, амінопероксида дозволяють одержувати олігомери з високими виходами та характеризуються значним приростом виходу в усьому досліджуваному температурному діапазоні (393–493 К). Це може пояснюватися їх невисоким значенням ефективної константи розкладу на першій стадії термолізу.

Підвищення концентрації ініціаторів забезпечує зростання виходу вуглеводневих смол, але негативно впливає на їх молекулярну масу. Відносно невисоку молекулярну масу одержаних продуктів можна пояснити тим, що амінопероксида приймають участь у стадії передачі ланцюга. Така властивість амінопероксидів пов'язана з їх будовою і реакційною здатністю, а також реакційною здатністю макрорадикалів. Передача ланцюга здійснюється за рахунок відщеплення атому гідрогену метиленового мосту.

Колір і температура розм'якшення, суттєво залежать від умов дистиляції олігомеризату. Із збільшенням температури реакції та тривалості дистиляції зростає температура розм'якшення та відбувається потемніння смоли.

5.2 Олігомеризація в розчині незаполімеризованих вуглеводнів

У роботі [54] для досягнення високого ступеня перетворення вуглеводневої сировини запропоновано проводити олігомеризацію фракції С9 РПП дизельного палива у дві стадії.

- *Перша стадія* – низькотемпературна суспензійна олігомеризація вуглеводневої фракції С9 РПП дизельного палива. З одержанням світлої вуглеводневої смоли. Цей продукт представляє собою коолігомер стирену та його похідних.
- *Друга стадія* – Високотемпературна доолігомеризація незаполімеризованих вуглеводнів фракції (дициклопентадієну,

індену), з одержанням циклопентадієнового коолігомеру. Продукт характеризується темнішим кольором.

Олігомеризація в розчині незаполімеризованих вуглеводнів фракції була проведена для залучення менш реакційноздатних ДЦПД та індену. Після відокремлення олігомеру методом суспензійної олігомеризації неполімеризовані вуглеводні олігомеризували при температурі 453 К, тривалість реакції – 360 хв) у присутності 1% гідропероксиду ізопропілбензену. Результати наведено на рис. 5.3.

Високу температуру доолігомеризації було обрано для забезпечення мономеризації ДЦПД, необхідної для ініційованої полімеризації (див. РОЗДІЛ 1, п. 1.2.3)

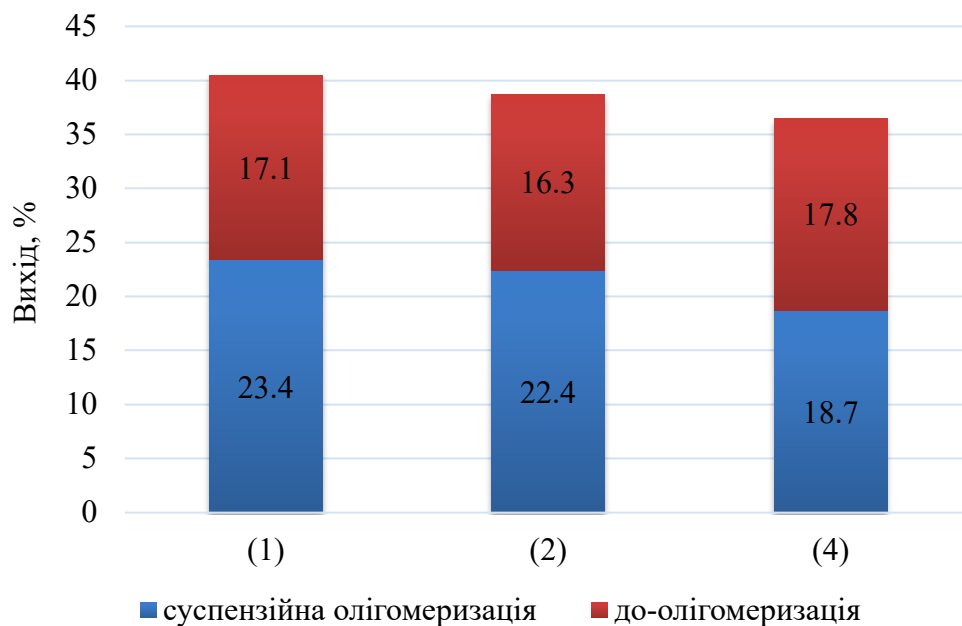


Рисунок 5.3 – Вихід вуглеводневих смол при двостадійній схемі синтезу (суспензійна олігомеризація: температура реакції – 333 К, концентрація ініціатора – 0,064 моль/л, $Re = 10120$, вміст фракції C9 у реакційній суміші – 25 %об; до-олігомеризація: температура реакції – 453 К, тривалість реакції – 360 хв)

Отримані на цій стадії вуглеводневі смоли є переважно циклопентадієн-інденовими коолігомерами [54].

За фізико-хімічними властивостями олігомери, отримані на стадії постолігомеризації, характеризуються нижчим показником ненасиченості (16,0–18,4 г Br₂/100 г), високою температурою розм'якшення (354–358 К) і значно вищим показником кольору забарвлення (60–80 мг I₂/100 мл).

Сумарний вихід продукту за двома стадіями становить 36,5–40,5 %. Для порівняння, вуглеводневу смолу з виходом 31,5 % було отримано олігомеризацією в розчині піролізу дизельного палива фракції С9, ініційованою амінопероксидом (1) в оптимальних умовах (концентрація ініціатора 0,064 моль/л, температура - 433 К впродовж 360 хв) [106].

5.3 Вибір оптимальних умов олігомеризації фракції С9 РПП бензину

На основі алгоритмів, описаних в роботі [104, 109], розраховано множинну лінійну регресію виду $Y=b_0+b_1x_1+b_2x_2+\dots+b_nx_n$, що описує залежність виходу (В) вуглеводневих смол від основних параметрів суспензійної олігомеризації. У розрахунках не використовували концентрацію амінопероксидних ініціаторів, оскільки, цей чинник не є визначальним. Отримано вільні члени регресії (b_0) та кутові коефіцієнти регресії (b_1, b_2, b_3, b_4).

Результати показано у табл. 5.3.

Таблиця 5.3 – Фактори множинної лінійної регресії виходу вуглеводневої смоли

Назва	Позначення	Значення
вільний член регресії	b_0	-111,91
час олігомеризації	t	0,09
температура олігомеризації	T	0,35
частка фракції С9 в реакційній суміші	N	-0,40
критерій Рейнольдса	Re	0,002

Розрахунки проводили за методом найменших квадратів (функція LINEST у Microsoft Excel). Рівняння множинної лінійної регресії виходу вуглеводневої

смоли від параметрів реакції буде мати вигляд:

$$B = -111,91 + 0,09 \cdot t + 0,35 \cdot T + (-0,40) \cdot N + 0,002 \cdot Re \quad (5.1)$$

Для оцінки адекватності побудованої регресійної моделі побудовано порівняльний графік, на якому подані експериментальні і розраховані значення виходу олігомерів (рис. 5.4).

Кореляція експериментальних та розрахованих значень становить 0,91. Для 95 % рівня довіри, довірчий інтервал становить $\pm 3,83$ %.

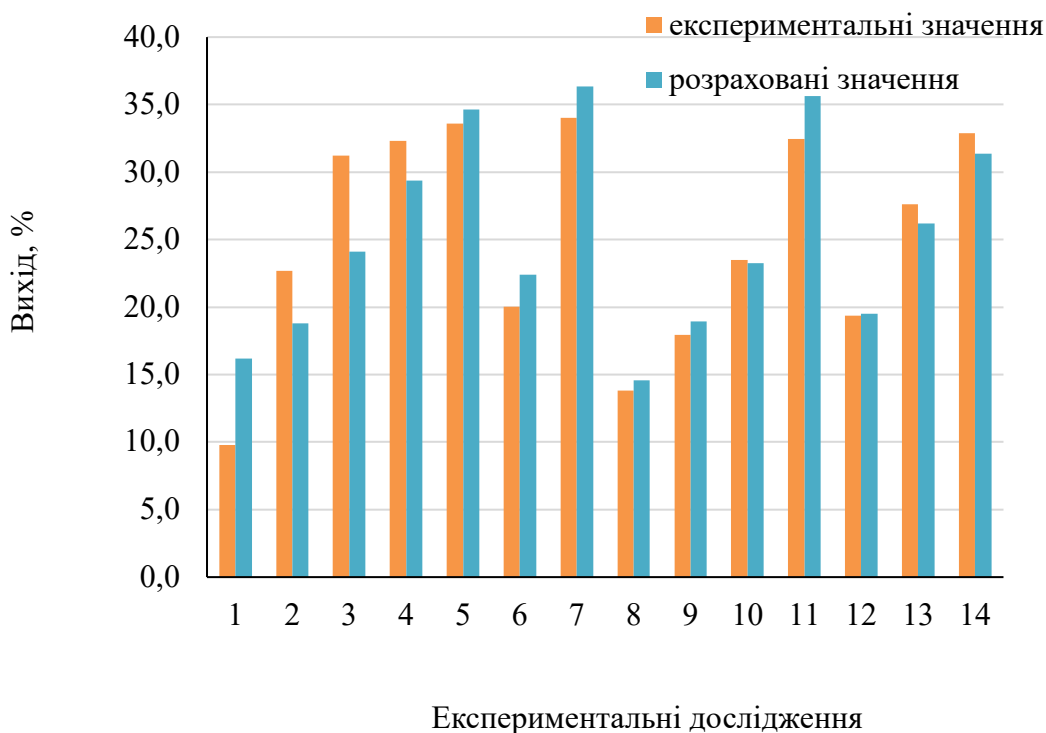


Рисунок 5.4 – Графік експериментальної валідації моделі

Здійснено оптимізацію отриманої регресивної моделі (функція SOLVER у Microsoft Excel) за критерієм максимального виходу продукту. Результати показано у табл. 5.4.

Таблиця 5.4 – Оптимізовані параметри процесу

№	Вихід (розрахунок), %	Умови реакції			
		Час, хв	Частка фракції С9 у реакційній суміші, %	Температура, К	Re
1	40,2	406	25	341	10120
2	36,7	180	25	364	10120

Для перевірки отриманих даних проведено експерименти відповідно до оптимізованих умов при концентрації АП (1) – 0,064 моль/л. Результати показано у табл. 5.4.

Таблиця 5.5 – Експериментальні дані характеристик вуглеводневих смол при оптимальних умовах

№	Вихід (експеримент), %	Відносна похибка, %	Бромне число, гBr ₂ /10 0г	Колір, мгI ₂ /100м л	Температура розм'якшення, К	Молекул ярна маса
1	38,1	5,2	21,6	60	353	525
2	36,0	2,0	23,2	20	352	520

Експериментальна перевірка оптимальних умов підтвердила адекватність регресійної моделі. Відносні похибки експериментально встановленого з розрахованим значенням виходу олігомеру 2,0 і 5,2 % (табл. 5.4). При схожих значеннях молекулярної маси і температури розм'якшення, за умов № 1 одержується смола з високим показником кольору – 60 мгI₂/100мл. Це пояснюється значною тривалістю реакції (406 хв). З огляду на це ми пропонуємо для використання оптимальні умови № 2.

На основі оптимізованої моделі та проведених експериментів визначено оптимальні умови процесу суспензійної олігомеризації фракції С9 РПП бензину.

Вуглеводнева смола з виходом 36,0% одержується при концентрації ініціатора – 0,064 моль/л, вмісті фракції C9 у реакційній суміші – 25%, тривалості реакції – 180 хв, температурі реакції – 364 К, інтенсивності перемішування $Re = 10120$.

5.4 Принципова технологічна схема процесу

Виробництво вуглеводневих смол суспензійною олігомеризацією фракції C9 можна реалізувати на технологічному обладнанні цеху синтетичних нафтополімерних смол ТОВ „Карпатнафтохім” шляхом дообладнання його додатковим вузлом для проведення олігомеризації в суспензії.

Переваги запропонованого періодичного методу олігомеризації фракції вуглеводнів C9 включають можливість регульованості технологічних параметрів. Метод дозволяє більш ефективно контролювати як перебіг реакції олігомеризації, так і властивості продуктів [110, 111]. Перевагою цієї технології є також можливість змінювати та пристосовувати обладнання в залежності від характеристик сировини і її обсягу.

Отримання вуглеводневих смол шляхом суспензійної полімеризації реалізують періодичним методом (рис. 5.5). Відносно обрахованих відсоткових співвідношень в реактор суспензійної полімеризації поз. 5, з вмонтованим пристроєм для перемішування, вноситься вода з ємкості поз. 1. З ємкості поз. 2 в реактор вноситься фракція мономерної суміші C9. Ініціатор додають в реактор з ємкості поз. 3, та, відповідно, з ємкості поз. 4 вноситься стабілізатор. Номер кожного потоку відповідає номеру ємкості, з якої подається сировина (1, 2, 3, 4). Синтез здійснюють за температури 364 К, тиску в установці 0,1 МПа протягом 180 хв при швидкому перемішуванні. Теплообмін здійснюється шляхом внесення водяної пари в кожух реактора.

Отримана смола з фракцією C9 мономерів що не прореагували потрапляють через потік 5 в сепаратор поз. 6 для розділення. Для спрощення процесу прийнято, що на цьому етапі потоком 6 виводиться основна кількість води зі всім

стабілізатором що знаходиться в ній в розчиненому стані. Далі суміш полімеру з непрореагованою фракцією та стабілізатором через потік 7 вноситься у вакуум-ректифікаційну колону поз. 7. В колоні відбувається концентрування основного продукту в кубі колони шляхом випаровування непрореагованих компонентів при вакуумі (2-2,67 кПа) та температурі 363– 373 К.

З верху колони потоком 9 газоподібна суміш подається у водяний холодильник (конденсатор) поз. 8 де охолоджується до температури 313 К, звідки відділяється через потік 10 зріджена суміш непрореагованих речовин. Понижений тиск в колоні створюється вакуумним насосом поз. 9.

З кубу колони виводиться отриманий продукт і подається потоком 8 за допомогою плунжерного насоса поз. 10 в бункер на зберігання.

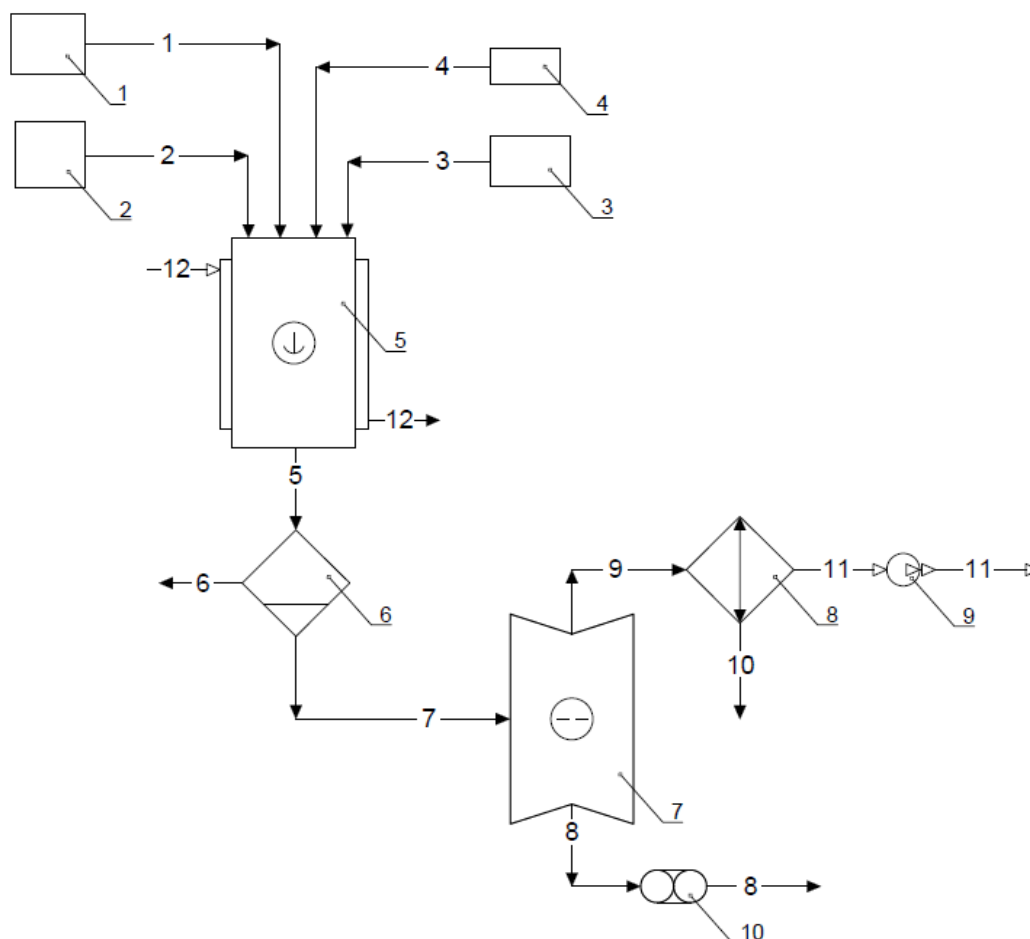


Рисунок 5.5 – Принципова технологічна схема процесу суспензійної олігомеризації вуглеводнів фракції С9 РПП бензину

апарати: 1, 2, 3, 4 - ємкості; 5 - реактор полімеризації в суспензії; 6 - сепаратор, 7 - вакуум-ректифікаційна колона; 8 - холодильник-конденсатор; 9 - вакуум-насос; 10 - плунжерний насос.

потоки: 1 - вода; 2 - фракція С9; 3 - ініціатор; 4 - стабілізатор; 5 - суспензійна суміш полімеру у воді і непрореагованої фракції С9; 6 - вода, стабілізатор і незначна кількість фракції С9; 7 - олігомер з непрореагованою фракцією С9 та незначна кількість води; 8 - олігомер; 9 - пари непрореагованих вуглеводнів з водою; 10 – дистиллят.

5.5 Розрахунок витратних коефіцієнтів

Для оцінки економічної ефективності процесу розраховано баланс матеріальних потоків хіміко-технологічного процесу одержання олігомерів суспензійною олігомеризацією вуглеводневої фракції С₉ РПП.

5.5.1 Розрахунок витратних коефіцієнтів суспензійної олігомеризації фракції С₉ РПП бензину за оптимальних умов реакції

Для розрахунку матеріального балансу та витратних коефіцієнтів використано такі вихідні дані:

- результати експериментальних лабораторних досліджень: сировина – фракція С₉ піролізу бензину, вихід вуглеводневої смоли – 36,0 %, ініціатор (1) - *N-трет*-бутилпероксиметилен-*N,N*-диметиламін, концентрація ініціатора – 0,064 моль/л (1,03 %мас), вміст фракції С₉ у реакційній суміші – 25%, тривалість реакції – 180 хв, температура реакції – 364 К, інтенсивність перемішування $Re = 10120$.
- витрата фракції С₉ РПП бензину – 1 000 т/рік
- періодичний процес, фонд робочого часу – 6880 год, тривалість одного циклу – 8 год, кількість операцій впродовж року – 700.

Матеріальний баланс суспензійної олігомеризації фракції С9 РПП бензину:

Витрата фракції С₉ на операцію:

$$1\ 000 \cdot 1000 / 700 = 1428,571 \text{ кг/операцію};$$

Витрата ініціатора – амінопероксиду (1) концентрацією 0,064 моль/л (1,03 %) у перерахунку на фракцію С₉:

$$1428,571 \cdot 1,03 / 100 = 14,714 \text{ кг/операцію};$$

Витрата дисперсійного середовища, з урахуванням вмісту фракції С₉ у реакційній суміші – 25% (об'ємне співвідношення [фракція С₉]:[вода] = [1:3]):

$$3 \cdot (1428,571 / 936) = 45,79 \text{ м}^3/\text{операцію} = 4011,429 \text{ кг/операцію}$$

936 – густина фракції С₉, кг/м³

Витрата стабілізатора суспензії (0,1% у перерахунку на дисперсійне середовище):

$$45787,55 \cdot 0,1 / 100 = 4,011 \text{ кг/операцію}$$

Одержано вуглеводневої смоли:

$$1428,571 \cdot 36,0 / 100 = 514,286 \text{ кг/операцію}$$

З урахуванням кількість приєднаного до олігомерних ланцюгів фрагментів ініціатора:

$$514,286 + 10,691 = 524,977 \text{ кг/операцію}$$

За час перебігу суспензійної олігомеризації амінопероксидний ініціатор розкладається повністю. Побічними продуктами розкладу можуть бути: ацетон, формальдегід, *трет*-бутиловий спирт, метанол (п. 1.4).

Таблиця 5.6 – Зведена таблиця матеріального балансу

Речовина	Прихід, кг/операцію				Витрата, кг/операцію
Фракція С9	1428,571				914,286
Вода		4011,429			4011,429
Амінопероксид (1)			14,714		
Стабілізатор				4,0110	4,0110
Олігомер					524,977
Продукти розкладу амінопероксиду					4,023
Всього	1428,571	4011,429	14,714	4,0110	5458,726
Всього	5458,726				5458,726

На основі матеріального балансу визначено витратні коефіцієнти без врахування того, що виділену воду з розчиненим стабілізатором можна використовувати повторно (табл. 5.7).

Таблиця 5.7 – Таблиця витратних коефіцієнтів

Речовина	Витратний коефіцієнт, кг/кг
Фракція С9	2,78
Вода	7,80
Амінопероксид (1)	0,03
Стабілізатор	0,01

Переваги представленого періодичного методу олігомеризації вуглеводнів фракції С9 включають можливість розширення асортименту виготовленої продукції шляхом випуску двох марок олігомеру та відповідність цих продуктів зростаючим вимогам лако-фарбової промисловості. Завдяки регульованості технологічних параметрів, метод дозволяє більш оперативно контролювати як процес олігомеризації, так і властивості отримуваних продуктів.

Перевагою запропонованої технології є можливість зміни та адаптація апаратурного обладнання залежно від характеристик сировини і її обсягу.

5.5.2 Порівняння витратних коефіцієнтів різних методів олігомеризації фракції С9 РПП дизельного палива

Для порівняння витратних коефіцієнтів одержання вуглеводневих смол на базі фракції С9 РПП бензину одержаних різними методами з використанням N-заміщених амінопероксидів з циклічними замісниками використано дані наведені у Розділі 3 та [105].

Ініціатор – амінопероксид (6) – 2-[4-(трет-бутилпероксиметил)піперазинометилперокси]-2-метилпропан.

Ініційована олігомеризація у розчині фракції С9 РПП дизельного палива:

- Вихід вуглеводневої смоли – 25,6 %
- Температура реакції – 473 К
- Тривалість реакції – 360 хв,
- Концентрація ініціатора – 0,064 моль/л (2,03 % у перерахунку на фракцію С9)

Термічна (без ініціатора) олігомеризація у розчині фракції С9 РПП дизельного палива:

- Вихід вуглеводневої смоли – 16,6 %
- Температура реакції – 473 К
- Тривалість реакції – 360 хв

Суспензійна олігомеризація фракції С9 РПП дизельного палива:

- Вихід вуглеводневої смоли – 19,3 %
- Температура реакції – 333 К
- Тривалість реакції – 160 хв,
- Концентрація ініціатора – 0,064 моль/л (2,03 % у перерахунку на фракцію С9)

- $Re = 10120$
- Об'ємне співвідношення [фракція С9]:[вода]=[1:3]

Таблиця 5.8 – Таблиця витратних коефіцієнтів олігомеризації фракції С9 РПП дизельного палива

Речовина	Витратний коефіцієнт, кг/кг		
	Суспензійна олігомеризація	Ініційована олігомеризація у розчині фракції С9	Термічна олігомеризація
Фракція С9	5,18	3,91	6,02
Амінопероксид (6)	0,11	0,08	–
Вода	14,55	–	–
Стабілізатор	0,01	–	–

Метод термічної олігомеризації відзначається найвищим витратним коефіцієнтом за фракцією С9. Однак, цей метод дозволяє не використовувати інші компоненти (ініціатор, воду, стабілізатор). Високотемпературна ініційована олігомеризація у розчині (при аналогічній з термічною олігомеризацією температурі – 473 К) характеризується найнижчим значенням витратного коефіцієнту за фракцією С9 та ініціатором. Практичний результат і перевага суспензійної олігомеризації ініційованої амінопероксидами полягає у суттєво нижчій температурі реакції (333 К) і тривалості реакції.

5.6 Використання смол у лакофарбових матеріалах

Для використання у лакофарбових матеріалах смоли повинні відповідати вимогам ТУ У 6-05743160.020-99 на смолу нафтополімерну синтетичну. Фізико-хімічні характеристики деяких синтезованих смол та регламентовані значення показників наведено у табл. 5.9.

Таблиця 5.9 – Характеристики одержаних вуглеводневих смол

Найменування показників, одиниці вимірювання	Регламентовані значення показників згідно ТУ У 6- 05743160.020-99	Смола № 1	Смола №2
Зовнішній вигляд	Тверда речовина від жовтого до коричневого кольору	Тверда речовина світло жовтого кольору	Тверда речовина світло жовтого кольору
Температура розм'якшення, °С, не нижче,	80	85 (358 К)	80 (353 К)
Колір 10 %-го розчину у бензолі, за йодометричною шкалою, мгI ₂ /100см ³ , не більше	100	30	20
Масова частка летких речовин, % мас., не більше	1,0	1,0	1,0
Розчинність в подвійному об'ємі ксилолу і уайт- спіриту	повна	повна	повна
Масова частка золи, % мас., не більше	0,09	0,09	0,07

Смола № 1 – фракція С9 РПП дизельного палива, амінопероксид (5) температура – 353 К; час – 120 хв; Re=10120; вміст фракції С9 у реакційній суміші – 25%об.; концентрація ініціатора – 0,032 моль/л.

Смола № 1 – фракція С9 РПП бензину, амінопероксид (1) температура – 353 К; час – 180 хв; Re=10120; вміст фракції С9 у реакційній суміші – 25%об.; концентрація ініціатора – 0,064 моль/л.

Як свідчать наведені дані (табл. 5.9) одержані смоли відповідають регламентованим показникам і можуть бути використані у лакофарбовій промисловості, зокрема, як замітники рослинних олій та у виробництві лакофарбових покриттів.

5.7 Визначення водо- та хімічної стійкості сумішей бітум–смола

Використання вуглеводневих смол у якості модифікуючих домішок у складі антикорозійних матеріалів є важливим. Полімерні покриття здатні гальмувати дифузію молекул води, кисню та корозійно-активних іонів через об'єм полімеру, а також взаємодію на міжфазній поверхні, що сприяє підвищенню антикорозійних властивостей матеріалів.

Важливими характеристиками для оцінки захисних властивостей покриття є зміна маси зразка у агресивних середовищах та воді. Це визначається стійкістю покриттів до водопоглинання та дифузійної проникності.

Дослідження проводили, вивчаючи, хімічну стійкість суміші нафтовий бітум (90 %) – вуглеводнева смола (10 %) у воді та розчинах гідроксиду калію (10 %) і хлоридної кислоти (10 %). Для досліджень використовували смоли, одержані на основі фракції С9 РПП дизельного палива синтезовані з використанням амінопероксидних ініціаторів з аліфатичними замісниками.

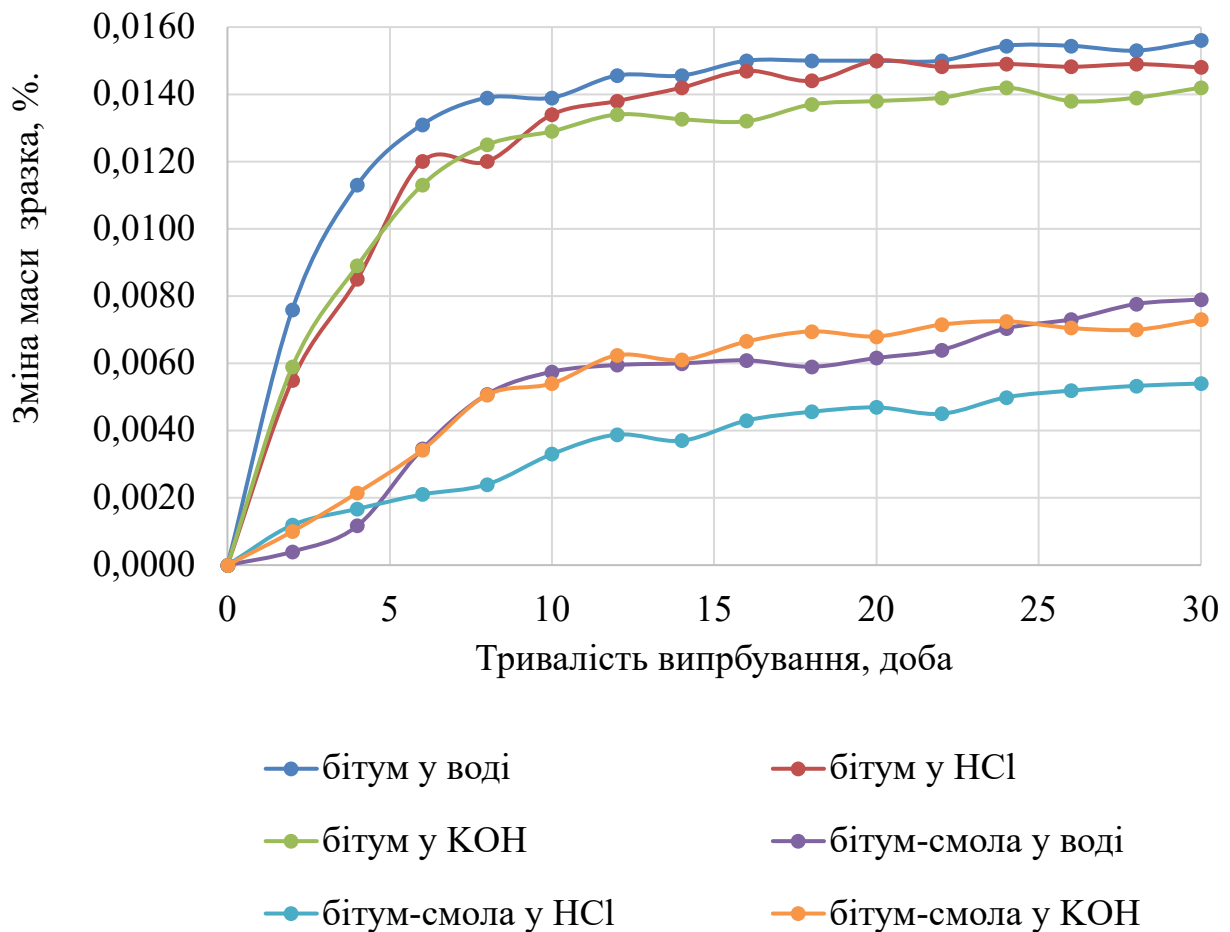


Рисунок 5.6 – Стійкість нафтового бітуму композиції бітум–смола у воді та агресивних середовищах

Композиція бітум–вуглеводнева смола характеризується вищою стабільністю в досліджуваних середовищах.

Станом на 30 добу дослідження зміна маси зразка нафтового бітуму становить: у воді – 0,0156 %; у розчині хлоридної кислоти (10 %) – 0,0148 %; у розчині натрію гідроксиду (10 %) – 0,0142%. Суміш бітум–смола змінює масу наступним чином: у воді – 0,0079 %; у розчині хлоридної кислоти (10 %) – 0,0054 %; у розчині натрію гідроксиду (10 %) – 0,0073 %.

Проведені дослідження показали, що композиції нафтового бітуму з вуглеводневими смолами, на основі фракції С9 РПП дизельного палива, відрізняються високою стійкістю у нейтральних та агресивних середовищах.

ВИСНОВКИ

1. Одержані нові теоретичні та експериментальні результати досліджень, що дозволяють розв'язати важливу науково-технічну задачу – розробити технологію вуглеводневих смол суспензійним методом в присутності органічних амінопероксидів на основі ненасичених вуглеводнів фракцій С9 рідких побічних продуктів піролізу виробництв етилену.
2. Підтверджено можливість одержання вуглеводневих смол суспензійною олігомеризацією фракцій С9 рідких продуктів піролізу бензину та дизельного палива з використанням як ініціаторів N-заміщених амінопероксидів з циклічними та аліфатичними замісниками. Результати експериментальних досліджень показують схожість закономірностей впливу основних чинників на перебіг суспензійної олігомеризації фракції С9 РПП бензину та фракції С9 РПП дизельного палива. Водночас використання фракції С9 РПП бензину забезпечує одержання вуглеводневої смоли із вищим виходом (36 %) у порівнянні з фракцією С9 РПП дизельного палива (24 %), що пов'язано із більшою кількістю реакційноздатних вуглеводнів у фракції С9 РПП бензину.
3. За результатами експериментальних досліджень суспензійної олігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції С9 у присутності амінопероксидних ініціаторів з'ясовано вплив будови і концентрації ініціаторів, температури реакції, тривалості процесу, інтенсивності перемішування і вмісту фракції С9 у реакційній суміші на вихід і фізико-хімічні характеристики одержаних вуглеводневих смол. Серед досліджених амінопероксидних ініціаторів запропоновано до використання у суспензійній олігомеризації вуглеводнів фракції С9 РПП бензину та дизельного палива *N-трет*-бутилпероксиметилен-*N,N*-диметиламіну, який забезпечує найвищі виходи вуглеводневої смоли.

4. На основі оптимізованої моделі та проведених експериментів визначено оптимальні умови процесу суспензійної олігомеризації фракції С9 РПП бензину з використанням *N-трет*-бутилпероксиметилен-*N,N*-диметиламіну. Концентрація ініціатора – 0,064 моль/л, вмісті фракції С9 у реакційній суміші – 25%об, тривалості реакції – 180 хв, температурі реакції – 364 К, інтенсивності перемішування $Re = 10120$.
5. За результатами дослідження розроблено принципову технологічну схему процесу суспензійної олігомеризації вуглеводневої фракції С9 рідких продуктів піролізу бензину ініційована *N-трет*-бутилпероксиметилен-*N,N*-диметиламіном. Для розробленої технології розраховано матеріальні баланси та визначено витратні коефіцієнти.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Mildenberg R., Zander M., Collin G. Hydrocarbon resins. John Wiley & Sons, 2008. 189 с.
2. Gooch J. W. Encyclopedic dictionary of polymers. Springer Science & Business Media, 2010. 1256 с.
3. Саранчук В., Ільяшов М., Ошовський В., Білецький В. Основи хімії і фізики горючих копалин. Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. 600 с.
4. Zohuriaan-Mehr M. J., Omidian H. Petroleum Resins: An Overview. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*. 2000. Вип. 40, № 1. С. 23–49.
5. Bratychak M., Grynshyn O., Topilnitsky P. The utilization of liquid screenings of hydrocarbon pyrolysis to the ethylene. *International conference on analysis and utilization of oily wastes „AUZO '96”, Gdansk (Poland)*. 1996. С. 342.
6. Дзіняк Б. О., Магорівська, Г.Я. Сировина для виробництва синтетичних смол. Побічні продукти нафто- і коксохімії. *Хімічна промисловість України*. 2005. № 6-С. С. 18–23.
7. Bratychak M. By-products of oil fractions pyrolysis as a raw material for the production of reactive resins. *World Congress on Petrochemistry and Chemical Engineering, TX (USA)*. 2013. С. 199.
8. Никулишин І., Рипка Г. Синтез нафтополімерних смол співполімеризацією мономерів фракцій С5 і С9. *Вісник Державного університету «Львівська політехніка» – Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 1999. № 374. С. 109–111.
9. Курташ Ю. А., Субтельний Р. О., Проник Ю. О., Дзіняк Б. О. Коолігомеризація ненасичених вуглеводнів фракцій С9 у присутності олігопероксида. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка» – Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2007. № 590. С. 173–176.

10. Оробчук О. М., Фуч У. В., Субтельний Р. О., Дзіняк Б. О. Дослідження суспензійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції С₉, ініційована органічними пероксидами. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2013. № 5 (6). С. 39–42.
11. Курташ Ю. А. Одержання нафтополімерних смол з використанням олігопероксидів / автореф. дис. на здобуття наукового ступеня канд. техн. наук.: спец. 05. 17. 04. Львів: Національний університет «Львівська політехніка», 2010. 21 с.
12. Оробчук О. М. Дисперсійна коолігомеризація суміші ненасичених вуглеводнів фракції С₉ / автореф. дис. на здобуття наукового ступеня канд. техн. наук.: спец. 05. 17. 04. Львів: Національний університет «Львівська політехніка», 2015. 21 с.
13. Рипка Г. М., Никулишин І. Є., Шевчук Л. І., Піх З. Г. Спектральний аналіз полімерів. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка» – Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2009. № 644. С. 152–154.
14. Muehl J., Srica V., Jarm V., Kovac-Filipovic M. Characterization of petroleum resins by nuclear magnetic resonance spectrometry. *Industrial & engineering chemistry research*. 1987. Вип. 26, № 7. С. 1284–1286.
15. Дзіняк Б. О. Наукові основи і технологія коолігомерів з побічних продуктів піролізу вуглеводнів : дисертації на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук : 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу. Львів: Національний університет «Львівська політехніка», 2013. 400 с.
16. Zhang W., Zou L., Wang Y., Liu J., Yang C., Di J., Hu H., Yang Z. Influence of High Viscosity Petroleum Resin (HV-PR) on the Intermediate and High Temperature Performances of Styrene–Butadiene–Styrene Block Copolymer (SBS) Modified Bitumen. *Arabian Journal for Science and Engineering*. 2022. Вип. 47, № 10. С. 12521–12533.
17. Pyshyev S., Prysiazhnyi Y., Sidun I., Shved M., Borbeyiyong G. I., Korsh D. Obtaining of resins based on model mixtures with indene, coumarone and

- styrene and their usage as bitumen modifiers. *Petroleum and Coal*. 2020. Вип. 62, № 2. С. 341–346.
18. Grynysyn O., Bratyshak M., Krynytskiy V., Donchak V. Petroleum resins for bitumens modification. *Chemistry & Chemical Technology*. 2008. Вип. 2, № 1. С. 47–53.
 19. Pyshyev S., Gunka V., Grytsenko Y., Bratyshak M. Polymer modified bitumen: Review. *Chemistry and Chemical Technology*. 2016. Вип. 10, № 4. С. 631–636.
 20. Grynysyn O., Astakhova O., Chervinsky T. Production of Bitumen Modified by Petroleum Resins on the Basis of Tars of Ukrainian Oils. *Chemistry & Chemical Technology*. 2010. Вип. 4. С. 241–246.
 21. Gunka V., Bilushchak H., Prysiazhnyi Y., Demchuk Y., Hrynychuk Y., Sidun I., Shyshchak O., Bratyshak M. Production of Bitumen Modified with Low-Molecular Organic Compounds from Petroleum Residues. 4. Determining the Optimal Conditions for Tar Modification with Formaldehyde and Properties of the Modified Products. *Chemistry & Chemical Technology*. 2022. Вип. 16. С. 142–149.
 22. Л.Г. Політікова, Є.А. Богуцька, В.І. Лещенко, М.М. Братичак. Нафтополімерні смоли з відходів переробки нафти. Вивчення можливості використання у складі вулканізаторів. *Хімічна промисловість України*. 2006. № 3 (74). С. 11–14.
 23. Примаков С., Барбаш В. Технологія паперу і картону: навч. посіб. Київ: ЕКМО, 2008. 425 с.
 24. Гетьманчук Ю. Гетьманчук Ю.П. Полімерна хімія. Ч.2. Йонна полімеризація: Навчальний посібник. Київ: ВУ „Київський університет”, 2000. 160 с.
 25. Voronchak T., Nykulyshyn I., Pikh Z., Rypka A., Gnativ Z. Cooligomerization of dominant monomers of C9 fraction of liquid pyrolysis products: Comparison of heterogeneous catalytic approach with common methods. *Central European Journal of Chemistry*. 2014. Вип. 12, № 2. С. 266–280.

26. Voronchak T., Nykulyshyn I., Pikh Z., Rypka A. Activated palygorskite and activated bentonite clay as the catalysts of the process of cooligomers obtaining from ethylene productions byproducts. *Chemistry and Chemical Technology*. 2012. Вип. 6, № 2. С. 189–198.
27. Nykulyshyn I., Voronchak T., Pikh Z., Rypka A. Heterogeneous oligomerization catalysts: Properties and efficiency. *Central European Journal of Chemistry*. 2012. Вип. 10, № 6. С. 1830–1841.
28. Voronchak T., Nykulyshyn I., Pikh Z., Rypka A. Synthesis and properties of epoxydized cooligomers obtained from petroleum resins synthesized by heterogeneous catalytic oligomerization. *Chemistry and Chemical Technology*. 2012. Вип. 6, № 4. С. 397–403.
29. Ворончак Т., Піх З., Никулишин І., Рипка Г. Гетерогенно-каталітична олігомеризація олефінвмісних фракцій продуктів піролізу вуглеводневої сировини. *Каталіз и нефтехимия*. 2012. № 20. С. 125–130.
30. Ворончак Т. О. Основи технології коолігомеризації ненасичених компонентів фракції С9 в присутності гетерогенних каталізаторів природного походження / автореф. дис. на здобуття наукового ступеня канд. техн. наук.: спец. 05. 17. 04. Львів: Національний університет «Львівська політехніка», 2013. 20 с.
31. Nykulyszyn I., Pich Z., Woronczak T., Urbaniak W. Synteza żywicubocznych produktów prze robu ropy naftowej. Kataliza heterogeniczn. *Recultywacja i rewitalizacja terenów zdegradowanych. Praca zbiorowa pod redakcją prof. Grzegorza Maliny*. 2011. С. 107–118.
32. Salari D., Jodaei A. Petroleum resin preparation by cationic polymerization of pyrolysis gasoline. *Iranian Polymer Journal (English Edition)*. 2006. Вип. 15, № 1. С. 55–64.
33. Рипка Г., Никулишин І. Каталітичні комплекси–каталізатори синтезу нафтополімерних смол. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка» – Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2000. № 414. С. 104–106.

34. Ворончак Т., Піх З., Никулишин І., Рипка А. Залежність властивостей коолігомерів від умов гетерогенно-каталітичної олігомеризації фракції С9. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка» – Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2012. № 726. С. 190–196.
35. Rahmatpour A., Soleimani P., Karamian S., Dadvand R. Use of a cross-linked polystyrene/titanium tetrachloride tightly bound coordination complex as catalyst for the production of petroleum resins. *Reaction Chemistry & Engineering*. 2023. Вип. 8, № 7. С. 1583–1597.
36. Wang G. Q., Zhang W. X., Liang J. C., Chen G. Y., Wei Z. Y., Zhang L. Preparation of C5 petroleum resins using Et₃NHCl- AlCl₃ as catalyst. *Asian Journal of Chemistry*. 2013. Вип. 25, № 5. С. 2829–2832.
37. Гетьманчук Ю. Гетьманчук Ю.П. Полімерна хімія. Ч.1. Радикальна полімеризація: Навчальний посібник. Київ: ВУ «Київський університет», 1999. 143 с.
38. Курта С., Курганський В. Хімія та технологія високомолекулярних речовин. Івано-Франківськ: «Плай» ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2008. 291 с.
39. Мокрий Є., Дзіняк Б., Никулишин І. Порівняльна оцінка методів одержання нафтополімерних смол. *Доповіді НАН України*. 1997. № 5. С. 153–156.
40. Dzinyak B. Cooligomerization of c9 fraction unsaturated hydrocarbons initiated by organic peroxides. *Chemistry and Chemical Technology*. 2014. Вип. 8, № 2. С. 183–188.
41. Subtelnyi R. O., Orobchuk O. M., Melnyk S., Dziniak B. O. C9 fraction emulsion oligomerization in the presence of hydrogen peroxide and metal steerates. *Chemistry, Technology and Application of Substances*. 2018. Вип. 1, № 2. С. 46–51.
42. Dzinyak B., Melnyk S. Initiated by organic peroxides cooligomerization of unsaturated hydrocarbons of C5 fraction -by-product of ethylene production. *Chemistry and Chemical Technology*. 2016. Вип. 10, № 2. С. 173–178.

43. Магорівська Г. Я. Технологія одержання нафтополімерних смол з використанням кремнійорганічних пероксидів: автореф. дис. на здобуття наукового ступеня канд. техн. наук.: спец. 05. 17. 04. Львів: Національний університет «Львівська політехніка», 2003. 20 с.
44. Дзіняк Б. О., Магорівська Г. Я., Субтельний Р. О., Іванців О. С. Синтез нафтополімерних смол з використанням кремнійвмісного пероксиду. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка» – Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2000. № 414. С. 119–122.
45. Магорівська Г., Дзіняк Б., Тимофійович М. Олігомеризація фракції С9 у присутності трет-бутилпероксивінілметилпропілсилану. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка» – Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2002. № 447. С. 115–117.
46. Дзіняк Б. О., Магорівська Г. Я. Ініційована макропероксисиланами олігомеризація фракції С9 піролізу дизельного палива. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2003. № 1. С. 76–80.
47. Магорівська Г., Дзіняк Б. Синтез нафтополімерних смол з використанням ненасиченого кремнійорганічного трипероксиду. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2022. № 3. С. 87–91.
48. Курташ Ю. А., Кочубей В. В., Субтельний Р. О., Дзіняк Б. О. Одержання НПС з використанням олігопероксидів. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2009. № 4. С. 114–118.
49. Субтельний Р. О. Одержання коолігомерів на основі суміші ненасичених вуглеводнів з використанням амінопероксидів / автореф. дис. на здобуття наукового ступеня канд. техн. наук.: спец. 05. 17. 04. Львів: Національний університет «Львівська політехніка», 2005. 20 с.
50. Субтельний Р. О., Курташ Ю. А., Дзіняк М. Б., Дзіняк Б. О. Побудова математичної моделі одержання коолігомерів на основі фракції С9 з використанням амінопероксидів. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка» – Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2007. № 590. С. 214–216.

51. Субтельний Р. О., Дзіняк Б. О., Федорова В. О. Поліфункціональні пероксиди–ініціатори синтезу нафтополімерних смол. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка» – Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2002. № 447. С. 143–145.
52. Скібіцький В., Братичак М., Гринишин О., Дончак В. Одержання нафтополімерних смол ініційованою кополімеризацією фракції С9 піролізу вуглеводнів у присутності дитрет-бутилдипіромеллітату. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка» – Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2003. № 248. С. 179–182.
53. Дідошак Р. О. Удосконалення технології виробництва нафтополімерних смол ініційованою олігомеризацією фракції С9 / автореф. дис. на здобуття наукового ступеня канд. техн. наук.: спец. 05. 17. 04. Львів: Національний університет «Львівська політехніка», 2006. 24 с.
54. Орбчук О. М., Субтельний Р. О., Мареш З. Ю., Дзіняк Б. О. Двостадійний спосіб ініційованої коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції С9. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка» – Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2014. № 787. С. 153–157.
55. Дзіняк Б., Будзан Б., Мокрий Є. Полімеризація фракції С9 у присутності монопероксину. *Доповіді НАН України*. 1993. № 8. С. 131–134.
56. Кічура Д., Дзіняк Б. Синтез та властивості нафтополімерних смол модифікованих ненасиченими дикарбоновими кислотами. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка» – Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2003. № 488. С. 163–166.
57. Кічура Д. Б., Субтельний Р. О., Долошицький Р. Б., Дзіняк Б. О., Мокрий Є. М. Методи одержання функціональних нафтополімерних смол. 2000. № 414. С. 99–104.
58. Sae-Ma N., Praserthdam P., Panpranot J., Chaemchuen S., Dokjamp S., Suriye K., Rempel G. L. Color improvment of C 9 hydrocarbon resin by hydrogenation over 2% PD/ γ -alumina catalyst: Effect of degree of aromatic rings

- hydrogenation. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010. Вип. 117, № 5. С. 2862–2869.
59. Jiang M., Wei X., Chen X., Wang L., Liang J. C9 petroleum resin hydrogenation over a PEG1000-modified nickel catalyst supported on a recyclable fluid catalytic cracking catalyst residue. *ACS Omega*. 2020. Вип. 5, № 32. С. 20291–20298.
60. Субтельний Р. О., Фуч У. В., Поліщук Б. В., Дзіняк Б. О. Дослідження емульсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції С9 в різних дисперсійних середовищах. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка» – Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2014. № 787. С. 158–162.
61. Fuch U., Dzinyak B., Subtelnyy R. Study of emulsifier nature effect on the process of hydrocarbon fraction cooligomerization in the emulsion. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2015. Вип. 4, № 6. С. 54–57.
62. Гетьманчук Ю., Братичак М. Хімія та технологія полімерів. Львів: Бескід БіТ, 2006. 496 с.
63. Мельник А., Чумак О., Березка Т. Практикум з хімії та технології поверхнево-активних похідних вуглеводневої сировини. Харків: Курсор, 2004. 277 с.
64. Tang E., Dong S. Preparation of styrene polymer/ZnO nanocomposite latex via miniemulsion polymerization and its antibacterial property. *Colloid and Polymer Science*. 2009. Вип. 287, № 9. С. 1025–1032.
65. Субтельний Р., Івасів В., Дзіняк Б. Застосування продуктів органічного синтезу: навч. посіб. для студентів спец. 161 «Хімічні технології та інженерія». Львів: Левада, 2022. 183 с.
66. Hansen F. K., Ugelstad J. Particle nucleation in emulsion polymerization. I. A theory for homogeneous nucleation. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1978. Вип. 16, № 8. С. 1953–1979.
67. Субтельний Р. О., Фуч У. В., Ревенко Л. В., Дзіняк Б. О. Коолігомеризація в емульсії вуглеводнів фракції С9 з використанням персульфату калію.

- Вісник Національного університету «Львівська політехніка» – Хімія, технологія речовин та їх застосування.* 2013. № 761. С. 209–212.
68. Фуч У. В., Оробчук О. М., Субтельний Р. О., Дзіняк Б. О. Дослідження емульсійної коолігомеризації фракції С9 за різних способів стабілізації колоїдної системи. *Науковий вісник НЛТУ України.* 2015. Вип. 25, № 6. С. 236–242.
69. Subtelnyi R. O., Kichura D. V., Kostiuk R. R., Danyliv A. A., Dzinyak B. O. C9 Fraction inverse emulsion oligomerization conditions and characteristics of petroleum resins correlation. *Chemistry, Technology and Application of Substances.* 2021. Вип. 4, № 1. С. 88–92.
70. Subtelnyy R., Kichura D., Dzinyak B. Correlation Between The Emulsion Oligomerization Parameters For C9 Fraction And The Characteristics Of Hydrocarbon Resins. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.* 2021. Вип. 3, № 6–111. С. 6–11.
71. Фуч У. В., Субтельний Р. О., Дзіняк Б. О. Коолігомеризація ненасичених вуглеводнів фракції С9 у зворотних емульсіях. *Науковий вісник НЛТУ України.* 2015. Вип. 25, № 3. С. 178–183.
72. Kovačič S., Slugovc C. Ring-opening Metathesis Polymerisation derived poly(dicyclopentadiene) based materials. *Materials Chemistry Frontiers.* 2020. Вип. 4, № 8. С. 2235–2255.
73. Li A., Shi L., Sun X., Wang B., Zhang H. Separation of cyclopentadiene and methylcyclopentadiene from cracking C9 fraction. *Shiyou Huagong/Petrochemical Technology.* 2013. Вип. 42, № 11. С. 1213–1217.
74. Xiong Z., Mi Z., Zhang X. Study on the oligomerization of cyclopentadiene and dicyclopentadiene to tricyclopentadiene through diels-alder reaction. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters.* 2005. Вип. 85, № 1. С. 89–97.
75. Baiguzing F. A., Burmistrov D. A., Irdinkin S. A., Filina M. P. Synthesis of Cyclopentane from Dicyclopentadiene under Conditions of Concurrent Downward Flow in the Catalytic Zone of a Reactive Distillation Units. *Kataliz v promyshlennosti.* 2018. Вип. 18, № 1. С. 6–12.

76. Yao Z., Xu X., Dong Y., Liu X., Yuan B., Wang K., Cao K., Luo G. Kinetics on thermal dissociation and oligomerization of dicyclopentadiene in a high temperature & pressure microreactor. *Chemical Engineering Science*. 2020. Вип. 228. С. 115892.
77. Odian G. Principles of polymerization. John Wiley & Sons, 2004. 832 с.
78. Brooks B. Suspension polymerization processes. *Chemical Engineering & Technology*. 2010. Вип. 33, № 11. С. 1737–1744.
79. Rudin A., Choi P. The Elements of Polymer Science and Engineering. Academic Press, 2013. 564 с.
80. Asua J. Polymer reaction engineering. John Wiley & Sons, 2008. 389 с.
81. Братичак М., Сікорський Р. Основи синтезу і реакційної здатності високомолекулярних сполук.: навч. посіб. для студ. вищ. навч. закладів. Львів: Видаництво НУ“Львівська політехніка, 2003. 340 с.
82. Орбчук О. М., Субтельний Р. О., Дзіняк Б. О. Вивчення впливу дозування ініціатора на процес суспензійної коолігомеризації вуглеводневої фракції. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2014. Вип. 4, № 6(70). С. 14–18.
83. Воловик Л. С., Ковалевська Є. І., Манк В. В., Мірошников О., Сербова М. І. Колоїдна хімія. Київ: НУХТ, 2011. 246 с.
84. Нижник В., Волошинець В., Юхименко Н. Полімеризація в гомо-та гетерогенних системах і властивості розчинів полімерів. Київ: Фітосоціоцентр, 2010. 254 с.
85. Савченко І., Сиромятніков В. Промислові полімери та основи технології виробництва полімерних матеріалів: навчальний посібник до дисципліни та практикумів для студентів хімічного факультету. Київ: Видавничо-поліграфічний центр" Київський університет, 2012. 112 с.
86. Орбчук О. М., Фуч У. В., Никулишин І. Є., Субтельний Р. О., Курташ Ю. А. Дисперсійна олігомеризація суміші мономерів, що моделює склад вуглеводневої фракції С9. *Вісник Національного університету «Львівська*

- політехніка» – Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2016. № 841. С. 118–122.*
87. Субтельний Р. О., Оробчук О. М., Курташ Ю. А., Дзіняк Б. О. Суспензійна коолігомеризація вуглеводнів фракції С9 з використанням гідропероксиду ізопропілбензолу. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка» – Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2012. Вип. 726. С. 187–189.*
88. Мітіна Н., Заіченко О., Братичак М., Політікова Л. Водно-дисперсійні плівкоутворювачі на основі кополімерів ненасиченої фракції С9 термолізу нафти. Синтез та властивості. *Хімічна промисловість України. 2006. № 3. С. 14–17.*
89. Бутиліна Н., Кочубей В., Дібрівний В., Федорова В. Кінетика термолізу нітрогенвмісних пероксидів. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка» – Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2002. № 447. С. 31–34.*
90. Adam W. *Organic Chemistry of Peroxides*. NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2006. 528 с.
91. Дзумедзей М. В., Кучер Р. В., Туровський А. А., Кошовський Б. І. Дослідження кінетики термічного розпаду азотумісних перекисних сполук з трет-алкільним радикалом. *Український хімічний журнал. 1971. № 39. С. 1142–1145.*
92. Туровський А. А., Дзумедзей М. В. Про кінетику передачі ланцюга через азотвмісні перекиси з трет-бутильним радикалом при полімеризації стиролу в масі. *Доповіді НАН УРСР. 1973. № 5. С. 1106–1108.*
93. Туровський А. А., Кучер Р., Батіг А. Вивчення впливу середовища на кінетику розкладу азотовмісних біфункціональних пероксидів з трет-алкільним радикалом. *ДАН УРСР, сер. Б. 1973. № 6. С. 438–441.*
94. Кучер Р., Туровський А. А., Дзумедзей М. В. Про механізм термічного розпаду діалкіламінометил-трет-алкілперекисів. *ДАН УРСР, сер. Б. – 1973. 1973. С. 533–536.*

95. Subtelnyy R. O., Kichura D. B., Dzinyak B. O. Synthesis of petroleum resins in the presence of aliphatic aminoperoxides. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2022. № 6. С. 88–97.
96. Федорова В., Дончак В., Пучин В. Синтез азотсодержащих пероксидных соединений. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 1988. Вип. Т31, № 11. С. 28–31.
97. ДСТУ 2436.11:2018 Вуглеводні ароматичні бензольного ряду. Методи визначення бромного числа. .
98. Циганок Л., Бубель Т., Вишнікін А., Вашкевич Ю. Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу: навчальний посібник. Дніпро: ДНУ ім. О.Гончара, 2014. 252 с.
99. Шевряков М., Повстяний М., Рябініна Г. Практикум з аналітичної хімії. Кількісний аналіз : навч. посіб. для студ. вищих навч. закладів. Херсон: Олді-плюс, 2012. 208 с.
100. Короткова І., Маренич М. Фізична і колоїдна хімія: Лабораторний практикум. Полтава: Полтавський літератор, 2018. 224 с.
101. ДСТУ EN 1427:2018 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення температури розм'якшеності за методом кільця і кулі (EN 1427:2015, IDT). .
102. Siggia S. Quantitative Organic Analysis Via Functional Groups. Wiley, 1963. 720 с.
103. ГОСТ 3900-85 (СТ СЭВ 6754-89) Нафта і нафтопродукти. Методи визначення щільності. Зі Зміною № 1 (ІПС № IV-91) та Поправкою № 1 (ІПС № I-99). .
104. Hahs-Vaughn D. L. Applied multivariate statistical concepts. Taylor & Francis, 2016. 393 с.
105. Subtelnyy R., Zhuravskiy Y., Kichura D., Dzinyak B. Oligomerization of C9 hydrocarbon fraction initiated by amino peroxides with cyclic substitute. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2022. Вип. 3, № 6–117. С. 23–31.

106. Subtelnyy R. O., Zhuravskiy Y. V., Dzinyak B. O. Suspension oligomerization of C₉ hydrocarbon fraction initiated by aliphatic N-substituted aminoperoxides. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2023. № 4. С. 105–112.
107. Subtelnyi R. O., Zhuravskiy Y. V., Orobchuk O. M., Dzinyak B. O. C₉ fraction oligomerization with the use 2-(tert-butylperoxymethylamino)acetic acid. *Chemistry, Technology and Application of Substances*. 2023. Вип. 6, № 1. С. 54–59.
108. Subtelnyy R., Zhuravskiy Y., Dzinyak B. Preparation of hydrocarbon resins by suspension oligomerisation of the C₉ fraction of gasoline pyrolysis initiated by amino peroxides. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2023. Вип. 6, № 6 (126). С. 23–30.
109. Draper N. R., Smith H. Applied regression analysis. Wiley, 2014. 716 с.
110. Мельник С., Мельник Ю., Піх З. Проектування та розрахунок технологічних процесів органічного синтезу. Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2006. 448 с.
111. Солтис М., Закордонський В. Теоретичні основи процесів хімічної технології: Навчальний посібник. Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2003. 430 с.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

- 1 Subtelnyy, R., Zhuravskiy, Y., Kichura, D., & Dzinyak, B. (2022). Oligomerization of C₉ hydrocarbon fraction initiated by amino peroxides with cyclic substitute. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3(6–117), 23–31. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.259892>
- 2 Subtelnyy, R. O., Zhuravskiy, Y. V., & Dzinyak, B. O. (2023). Suspension oligomerization of C₉ hydrocarbon fraction initiated by aliphatic N-substituted aminoperoxides. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 4, 105–112. doi.org/10.32434/0321-4095-2023-149-4-105-112
- 3 Subtelnyi, R. O., Zhuravskiy, Y. V., Orobchuk, O. M., & Dzinyak, B. O. (2023). C₉ fraction oligomerization with the use 2-(tert-butylperoxymethylamino)acetic acid. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 6(1), 54–59. doi.org/10.23939/ctas2023.01.054
- 4 Subtelnyy, R., Zhuravskiy, Y., Dzinyak, B. (2023). Preparation of hydrocarbon resins by suspension oligomerisation of the C₉ fraction of gasoline pyrolysis initiated by aminoperoxides. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6 (6 (126)), 23–30. doi.org/10.15587/1729-4061.2023.292527
- 5 Патент України на корисну модель № 155691, МПК C10G 50/00, C08F 2/00, C08F 4/34. Спосіб одержання нафтополімерної смоли/ Є. В. Журавський, Р. О. Субтельний, Б. О. Дзіняк; заявник Національний університет „Львівська політехніка”. – №u202304980; заявл. 23.10.2023; опубл. 27.03.2024, Бюл. № 13, 2024.
- 6 Журавський Є. В., Субтельний Р. О., Рипка Г. М., Качмар-Кос Н. Я. Суспензійна олігомеризація фракції С₉ ініційована 2-(трет-бутилпероксиметиламіно)ацетатною кислотою // Технологія-2023 :

матеріали XXVI Міжнародної науково-технічної конференції, 26 травня 2023 р., м. Київ. – 2023. – С. 76–77.

- 7 Yevhenii Zhuravskyi, Roman Subtelnyi, Dariia Kichura, Bohdan Dzinyak. Suspension Oligomerization of the Hydrocarbon Fraction C9 Initiated by 2-[4-(Tert-Butylperoxymethyl)Piperazinomethylperoxy]-2-Methylpropane // 4-та Міжнародна наукова конференція "Хімічна технологія та інженерія" (м. Львів, 26-29 червня 2023 р.). – 2023. – С. 149–150.
- 8 Журавський Є. В., Субтельний Р. О., Дзіняк Б. О. Суспензійна олігомеризація вуглеводневої фракції C9 ініційована трет-бутил піперидинометил пероксидом // Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво : збірник наукових праць VI Міжнародної науково-практичної конференції, м. Шостка, 23–25 листопада 2022 року. – 2022. – С. 135–138.

ДОДАТОК Б



(11) **155691**

(19) **UA**

(51) МПК (2024.01)
C10G 50/00
C08F 2/00
C08F 4/34 (2006.01)

(21) Номер заявки: **u 2023 04980**

(22) Дата подання заявки: **23.10.2023**

(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: **28.03.2024**

(46) Дата публікації відомостей про державну реєстрацію та номер Бюлетеня: **27.03.2024, Бюл. № 13**

(72) Винахідники:
Журавський Євгеній Вікторович, UA,
Субтельний Роман Олександрович, UA,
Дзіняк Богдан Остапович, UA

(73) Володілець:
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА",
вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів,
79013, UA

(54) Назва корисної моделі:

СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ НАФТОПОЛІМЕРНОЇ СМОЛИ

(57) Формула корисної моделі:

Спосіб одержання нафтополімерної смоли, що включає радикальну олігомеризацію фракції С9 рідких продуктів піролізу у присутності ініціатора з наступним виділенням нафтополімерної смоли, який **відрізняється** тим, що як фракцію С9 рідких продуктів піролізу використовують фракцію С9 рідких продуктів піролізу бензину, як ініціатор використовують трет-бутилпиперидинометилпероксид, радикальну олігомеризацію здійснюють у водній суспензії з використанням водорозчинного стабілізатора суспензії полівінілового спирту при температурі 313-353 К, впродовж 1-3 год, та виділяють нафтополімерну смолу центрифугуванням з наступним досушуванням.