

**COLLECTION OF RESEARCH PAPERS**

of the 6th International Research and Practical Conference

**CHEMICAL TECHNOLOGY:  
SCIENCE, ECONOMY AND PRODUCTION**

**ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ**

VI Міжнародної науково-практичної конференції

**ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ:  
НАУКА, ЕКОНОМІКА ТА ВИРОБНИЦТВО**



МІНІСТЕРСТВО  
ОСВІТИ І НАУКИ  
УКРАЇНИ



Фармак



ISSN 2786-4898

Міністерство освіти і науки України  
Сумський державний університет  
Шосткинський інститут Сумського державного університету  
Центральний науково-дослідний інститут  
озброєння та військової техніки збройних сил України  
Публічне акціонерне товариство «Фармак»  
Управління освіти Шосткинської міської ради  
Виконавчий комітет Шосткинської міської ради

## COLLECTION OF RESEARCH PAPERS

of the 6th International Research and Practical Conference

### CHEMICAL TECHNOLOGY: SCIENCE, ECONOMY AND PRODUCTION



## ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

VI Міжнародної науково-практичної конференції  
**ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ:  
НАУКА, ЕКОНОМІКА ТА ВИРОБНИЦТВО**

(м. Шостка, 23-25 листопада 2022 року)



Суми

Сумський Державний Університет

2022

УДК 66.01

Редакційна колегія:

Головний редактор Закусило Р.В., доцент кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук, к.т.н., доцент.

Заступник головного редактора Павленко О.В., ст. викладач кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук, к.т.н.

Відповідальний секретар Скуба Ю.Г. фахівець кафедри економіки та управління Шосткинського інституту Сумського державного університету

Члени редакційної колегії:

Лукашов В.К. – професор кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук, д.т.н., професор;

Тур О.М. – завідувач кафедри економіки та управління, к.е.н.;

Худолей Г.М. – завідувач кафедри системотехніки і інформаційних технологій, к.т.н.;

Бондар Н.Ю. – доцент кафедри економіки та управління, к.філ.н.;

Тимофіїв С.В. – ст. викладач кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук, к.х.н.

Збірник наукових праць VI Міжнародної науково-практичної конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво», м. Шостка, 23 - 25 листопада 2022 року. – Суми : Сумський державний університет, 2022. – 267 с.

ISSN 2786-4898.

Збірник містить наукові праці учасників VI Міжнародної науково-практичної конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво», що складаються з узагальнених матеріалів науково-дослідних робіт науковців різних галузей виробництв та наукових закладів України.

У збірнику висвітлюються актуальні питання спеціальної хімічної технології і виробництва боєприпасів, утилізації відходів виробництв різних галузей, енергозбереження, моделювання технологічних процесів, соціально-економічні аспекти виробництва та природокористування в умовах війни.

Збірник корисний робітникам хімічної промисловості, науковим співробітникам, аспірантам і студентам спеціальностей хіміко-технологічного та соціально-економічного профілів, фахівцям інформаційних технологій виробництва.

Наукові праці учасників конференції подаються в авторській редакції.

© Шосткинський інститут  
Сумського державного університету, 2022  
© Сумський державний університет, 2022

## СУСПЕНЗІЙНА ОЛІГОМЕРИЗАЦІЯ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ ФРАКЦІЇ C<sub>9</sub> ІНІЦІЙОВАНА ТРЕТ-БУТИЛ ПІПЕРИДИНОМЕТИЛ ПЕРОКСИДОМ

Є.В. Журавський, Р.О. Субтельний, Б.О. Дзіняк

Національний Університет "Львівська політехніка", Львів, Україна

jevhenii.v.zhuravskiy@lpnu.ua

Як побічні продукти при виробництві газоподібних олефінів одержується значна кількість (30–35 %) рідких продуктів піролізу (РПП), що є складною сумішшю різноманітних вуглеводнів [1]. З РПП виділяють фракції з вужчим інтервалом температур кипіння [1–3]. Зокрема, фракція C<sub>9</sub> (інтервал кипіння – 423–473 К), містить ненасичені ароматичні вуглеводні (близько 60 %) і використовується для одержання ароматичних вуглеводневих смол (олігомерів) відомих під назвою нафтополімерні смоли (НПС). Такі вуглеводневі смоли застосовуються як дешеві синтетичні замітники продуктів природного походження, інден-кумаронових смол, у лакофарбових і антикорозійних покриттях [2], для модифікації бітумів [4].

Синтез вуглеводневих смол вирішує питання утилізації побічних продуктів нафтопереробних виробництв й одночасно забезпечення аналогів більш дорожчих синтетичних продуктів й дефіцитних природних продуктів.

Особливістю олігомеризації фракції C<sub>9</sub> є те, що фракція виступає одночасно і як суміш мономерів, і як розчинник мономерів та олігомерів.

Технологічні промислові методи олігомеризації вуглеводневих сумішей представляють собою іонну з використанням гомогенних і гетерогенних каталізаторів [5] та радикальну (ініційовану) [6] олігомеризацію у розчині фракції C<sub>9</sub> [2]. Основні недоліки таких технологій полягають у значній енергоємності за рахунок високих температур процесу та високого показника кольору вуглеводневих смол. Актуальною проблемою синтезу НПС є пошук нових високоефективних ініціаторів, використання яких дасть змогу зменшити температуру і тривалість процесу. Нітрогенвмісні пероксиди і, зокрема, N-заміщені амінопероксиди знайшли застосування як низькотемпературні ініціатори полімеризації. Введення в молекулу алкілпероксиду аміногрупи сприяє зниженню термічної стійкості сполуки. Таку закономірність пояснюють участю неподіленої електронної пари атому нітрогену у перерозподілі електронної густини на оксигенах пероксидної групи, внаслідок чого зв'язок стає менш стабільним [7].

Як варіант подолання проблеми значної енергоємності виробництва та високого показника кольору вуглеводневих смол запропоновано суспензійну олігомеризацію фракції C<sub>9</sub>. Метод передбачає проведення олігомеризації реакційноздатних мономерів фракції C<sub>9</sub> у водному середовищі з використанням ініціаторів, розчинних мономері. Такий метод характеризується невисокою температурою проведення процесу (303–353 К) та дозволяє спростити виділення цільового продукту [8].

Склад реакційної суміші суспензійної олігомеризації:

- дисперсійне середовище – вода;
- дисперсна фаза – вуглеводнева фракція C<sub>9</sub> (мономер);
- стабілізатор суспензії – полівініловий спирт;
- ініціатор – трет-бутил піперидинометил пероксид (розчинний у мономері).

Сировиною для синтезу вуглеводневих смол є фракція C<sub>9</sub> рідких продуктів піролізу дизельного палива одержаного на ТОВ «Карпатнафтохім» (м. Калуш,

Україна): бромне число – 115 г Br<sub>2</sub>/100 г; густина – 915 кг/м<sup>3</sup>. Поряд з вуглеводнями нездатними до полімеризації (індан, толуен, триметилбензен і т. д.) містить низку реакційноздатних мономерів, зокрема, стирен – 17,7 %; дициклопентадієн – 15,88 %; вінілтолуєни – 5,23 %; метилстирен – 0,36 %; алілбензен – 1,77 %; метилінден – 1,0 %.

Як ініціатор олігомеризації використовували N-заміщений амінопероксид, який синтезували синтезували конденсацією піперидину з трет-бутилпероксиметанолом (рис. 1).

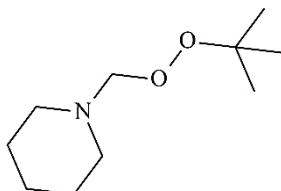


Рис. 1 трет-бутил піперидинометил пероксид

Характеристики амінопероксиду: активний кисень – 7,48 %, показник заломлення – 1,4522. 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%,  $k_{ef}=9,8 \cdot 10^{-2}$ .

Суспензійну олігомеризацію проводили у трьохгорлій колбі оснащеної роторною мішалкою. Реагенти інтенсивно перемішували за допомогою роторної мішалки і одночасно нагрівали до заданої температури. Після завершення реакції і часткового розшарування реакційну суміш розділяли у ділильній лійці на водну та органічну фази. Органічний шар центрифугували (4000 об/хв) та відділяли олігомер. Отриманий олігомер досушували у сушильній шафі (323 К). Рідка фаза, одержана після центрифугування містила залишки води та олігомеризат (розчин олігомеру у незаполімеризованих вуглеводнях фракції). Суміш розділяли, дистиляцією. Олігомери після центрифугування та дистиляції об'єднували та розраховували вихід та Олігомери аналізували за наступними параметрами: температура розм'якшення (метод "кільця і кульки"), бромне число, колір (за йодометричною шкалою), середня молекулярна маса (кріоскопія).

Суспензійну олігомеризацію досліджували за таких умов:

- температура реакції 318–353 К;
- тривалість реакції – 30–240 хв;
- концентрація ініціатора 0,032–0,096 моль/л;

При постійних значеннях об'ємного співвідношення [фракція С<sub>9</sub>]:[вода]=[1:3]; інтенсивності перемішування  $Re=10120$ ; концентрації стабілізатора(полівініловий спирт 0,2 %).

Графічні залежності виходу олігомерів від температури, тривалості суспензійної олігомеризації і концентрації ініціаторів побудовані за експериментальними точками представлено на рис. 2.

За даними хроматографічного аналізу вихідної фракції С<sub>9</sub> та отриманих дистилятів розраховано конверсію смолоутворювальних вуглеводнів та встановлено приблизний склад отриманих вуглеводневих смол: Стирен - 72,24%; Циклопентадієн - 0,53 %; Алілбензен - 4,31%; Вінілтолуєни - 9,20%; Метилстирени - 1,54 %; Інден - 1,73 %; Неінд. Вуглеводні - 10,45 %.

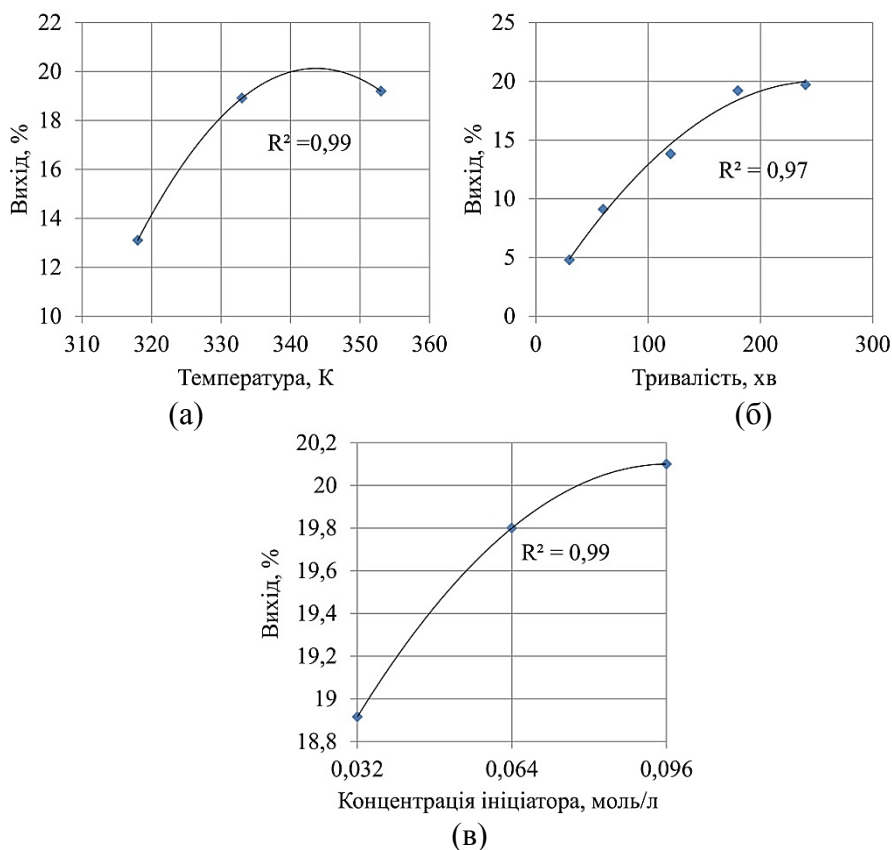


Рис. 2 Залежність виходу олігомерів від умов суспензійної олігомеризації:

(а) – залежність виходу олігомерів від температури реакції (тривалість реакції – 180 хв, концентрація ініціаторів – 0,032 моль/л);

(б) – залежність виходу олігомерів від тривалості реакції (температура реакції – 353 К, концентрація ініціаторів – 0,032 моль/л);

(в) – залежність виходу олігомерів від концентрації ініціаторів (температура реакції – 333 К, тривалість реакції – 180 хв)

Кореляція виходу продукту при суспензійній олігомеризації з температурою реакції становить – 0,08; кореляція з тривалістю реакції – 0,88; кореляція з концентрацією ініціатора – 0,40. За досліджуваних умов олігомеризації у суспензії підвищення температури реакції до 353 К не впливає на вихід олігомеру, що дозволяє проводити процес при температурі 303 К.

Показник кольору продуктів суспензійної олігомеризації у досліджуваних інтервалах змінюється незначно і становить 20–30 мг  $I_2/100$  мл (7 – 8 за шкалою Гарднера).

Залежність властивостей синтезованих олігомерів від умов реакції показано у табл. Кореляція показника бромного числа з температурою реакції – (0,33); з концентрацією ініціатора – (-0,36); з часом реакції – (-0,79). Кореляція молекулярної маси з температурою реакції – (0,21); з концентрацією ініціатора – (-0,31); з часом реакції – (-0,23).

Оптимальні умови суспензійної олігомеризації: температура реакції 333 К, тривалість реакції – 180 хв, концентрація ініціатора 0,032 моль/л. За таких умов одержуться світлі олігомери з кольором 20 мг  $I_2/100$  мл та виходом олігомеру 18,9 %.

Таблиця 1 Експериментальні дані суспензійної олігомеризації фракції C<sub>9</sub> ініційованої *трет*-бутил піперидинометил пероксидом

Т, К	Час, хв	Концентрація ініціатора, моль/л	Бромне число гBr <sub>2</sub> /100 г	Температура розм'якшення, К	Молекуляр на 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		41,3	363	525
	120		36,0	358	520
	180		35,4	357	520
	240		35,4	358	520

Продукти суспензійної олігомеризації представляють собою коолігомери стирену та його похідних. За своїми властивостями одержані продукти відповідають регламентованим значенням показників згідно ТУ У 6-05743160.020-99 на смолу нафтополімерну лакофарбову синтетичну.

#### Список літературних джерел

1. Rahmatpour, A., & Ghasemi Meymandi, M. (2021). Large-Scale Production of C<sub>9</sub> Aromatic Hydrocarbon Resin from the Cracked-Petroleum-Derived C<sub>9</sub> Fraction: Chemistry, Scalability, and Techno-economic Analysis. *Organic Process Research & Development*, 25(1), 120-135. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.0c00474>
2. Mildenberg, R., Zander, M., & Collin, G. (2007). *Hydrocarbon Resins* (p. 179). <https://doi.org/10.1002/9783527614653>
3. Zohuriaan-Mehr, M. J., & Omidian, H. (2000). Petroleum resins: an overview. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 40(1), 23-49. <https://doi.org/10.1081/MC-100100577>
4. Xinyao Nie, Tianjue Hou, Hongru Yao, Zheng Li, Xiaolong Zhou & Chenglie Li (2019) Effect of C<sub>9</sub> petroleum resins on improvement in compatibility and properties of SBS-modified asphalt, *Petroleum Science and Technology*, 37:14, 1704-1712. <https://doi.org/10.1080/10916466.2019.1602642>
5. Salari, D., & Jodaei, A. (2006). Petroleum resin preparation by cationic polymerization of pyrolysis gasoline. *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, 15(1), 55-64.
6. Dzinyak, B. (2014). Cooligomerization of C<sub>9</sub> fraction unsaturated hydrocarbons initiated by organic peroxides. *Chemistry and Chemical Technology*, 8(2), 183-188. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2014.23096>
7. Дзумедзей, М. В., Кучер, Р. В., Туровський, А. А., & Кошовський, Б. І. (1971). Дослідження кінетики термічного розпаду азотумісних перекисних сполук з трет-алкілним радикалом. *Український хімічний журнал*, 39, 1142-1145.10.
8. Subtelnyy, R., Zhuravskiy, Y., Kichura, D., & Dzinyak, B. (2022). Oligomerization of C<sub>9</sub> hydrocarbon fraction initiated by amino peroxides with cyclic substitute. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3(6-117), 23-31.